



Черкасский
государственный
технологический
университет

«Физико-химические основы озонорадикальных процессов очистки воды на стадии водоподготовки»

Д.т.н., профессор Столяренко Г.С.

O₃

Озон – простое вещество (аллотропная форма кислорода) с характерным запахом, обладающее высокой окислительной способностью, дезинфицирующими и дезодорирующими свойствами. Международный регистрационный номер озона – № CAS 10028-15-6.

Вследствие особенностей молекулярного строения (молекула озона – бирадикал), он обладает высокими окислительными свойствами, легко взаимодействуя с различными соединениями, уничтожая в результате окисления различные микроорганизмы.

Он воздействует как на окислительно-восстановительную систему бактерий, так и на их протоплазму. Этим можно объяснить его стерилизующие и дезинфицирующие свойства.

WATER HARMONY II

Сравнение озона по электрохимическому окислительному потенциалу с другими веществами - окислителями

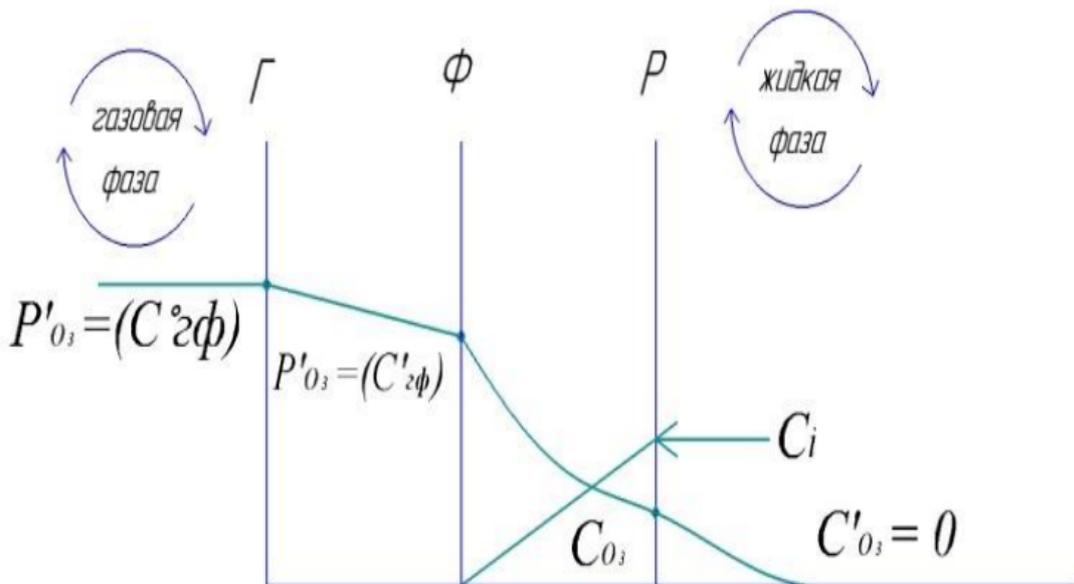
Вещество (окислитель)	Электрохимический окислительный потенциал (ЭОП)	Отношение ЭОП окислителей к ЭОП озона
Фтор	3,06	1,47
Гидроксил-радикал (ОН)	2,8	1,34
Кислород атомарный	2,42	1,16
Озон	2,07	1,0
Перекись водорода	1,78	0,85
Перманганат калия	1,51	0,72
Гипохлорит	1,49	0,71
Хлор	1,36	0,65
Диоксид хлора	1,27	0,61
Кислород молекулярный	1,23	0,59

WATER HARMONY II

Коэффициент летальности микроорганизмов при действии озона и других дезинфицирующих средств при температуре воды 5 °С (л/мг мин)

Микроорганизмы	Озон рН=6-7	Свободный хлор рН=6-7	Диоксид хлора рН=6-7	Хлорамин рН=8-9
Коли-индекс	230-3400	92,2-135,6	6,15-11,5	0,032
Поливирусы	23,1-46,1	1,84-4,19	0,69-23,1	0,0036
Ротавирусы	76,8-768	92,2-461	2,20-23,1	0,0001
Цисты лямблий	7,68-9,22	0,031-0,98	0,18-0,20	0,002
Цисты зрелых лямблий	2,31-2,56	0,0073-0,15	0,25-0,64	0,003
Криптоспоридии	0,46-0,92	0,0006	0,03	0,0003

Гетерофазный процесс озонирования в системе Газ-Жидкость



Γ – пограничная пленка газа;

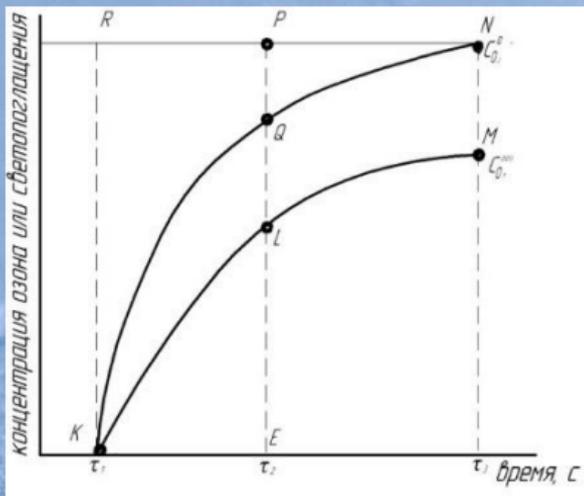
Φ – межфазная поверхность;

P – граничная пленка жидкости;

P_{O_3} , P'_{O_3} - парциальные давления O_3 ;

C_i – концентрации компонентов в жидкой фазе.

Номограмма определения кинетических зависимостей озонирования

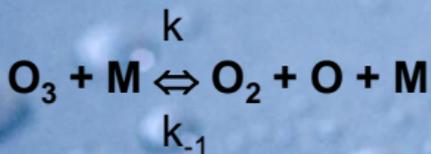


$$\Delta S = S_{KLPR} - S_{KQPR}$$

$$C_{O_3}^{1газ} = \frac{\omega \cdot C_{O_3}^{0газ}}{\omega + \alpha \cdot K \cdot C_{реаг}} \left\{ 1 + \exp \left[- \left(\frac{\omega}{\alpha} + K \cdot C_{реаг} \cdot \tau \right) \right] \right\}$$

WATER HARMONY II

В газовой фазе, в воздухе при нагревании, под взаимодействием катализаторов, восстановителей или органических веществ он разлагается с образованием обычного кислорода.



$$k_1 = 7,8 \cdot 10^{11} [-2340/(RT)], \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$k_{-1} = 1,24 \cdot 10^{-10} [-1090/(RT)], \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$



$$k_2 = 2,9 \cdot 10^9 [-3700/(RT)], \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

где M - произвольная частица.

WATER HARMONY II

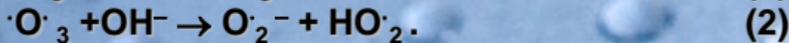
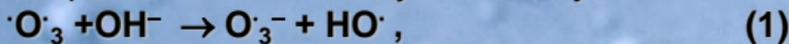
При хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах разложение озона протекает с образованием кислородсодержащих ион-радикалов. Для создания повышенных концентраций ион-радикалов применяются различные процессы:

- 1. Дросселирование предварительно озонированных растворов (ПОР).**
- 2. Регулировка pH ПОР**
- 3. Гомогенный катализ на основе ПОР**
- 4. Электрохимическое разложение озона в ПОР**
- 5. Гетерогенный каталитический метод наложения электрического разряда в зоне распыления ПОР**
- 6. Фотолиз ПОР**
- 7. Прямой синтез кислородсодержащих радикалов из воды при жестком ультрафиолетовом облучении**

Разложение озона в гетерофазных системах в водных растворах

Регулировка pH предварительно озонированных растворов (ПОР).

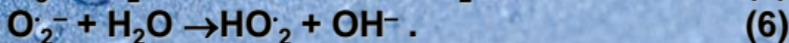
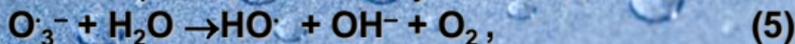
Первая стадия взаимодействия озона с гидроксил-ионом осуществляется параллельно по следующим двум каналам:



Вторичные реакции при низких pH также приводят к синтезу HO· и HO₂·:



С повышением pH озонидный и супероксидный ион-радикалы вступают в известные реакции с молекулами воды:



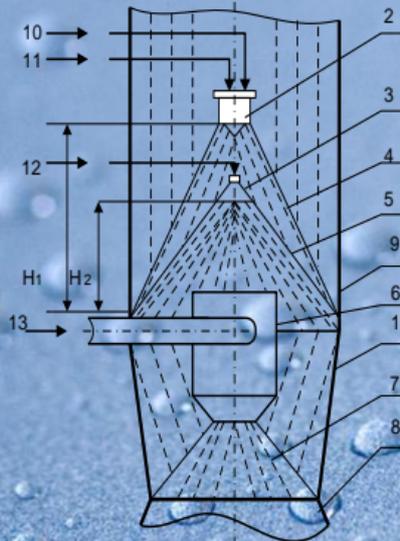
Столяренко Г.С. Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту.- 1999.-№2.- С.93-96.

Концентрация и кинетические данные окисления некоторых частиц

Окислитель	Концентрация, молекула / см ³	Константы скорости реакции, см ³ / (молекула • с)		
		олефин	парафин	NO
O•	10 ⁴	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁴ - 10 ⁻¹⁵	1,0 • 10 ⁻³¹ *
O ₃	10 ⁻¹¹ - 10 ¹³	10 ⁻¹⁷ - 10 ⁻¹⁸	1 • 10 ⁻²⁰	1,5 • 10 ⁻¹⁴
HO•	3 • 10 ⁶	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹² - 10 ⁻¹³	3,0 • 10 ⁻³⁰ *
HO ₂ •	5 • 10 ²⁰	10 ⁻¹⁵ - 10 ⁻¹⁶	10 ⁻²⁰ - 10 ⁻²²	1,0 • 10 ⁻¹³
CH ₃ O ₂ •	2 • 10 ⁷	1,0 • 10 ⁻¹⁶	--	6,0 • 10 ⁻¹³

WATER HARMONY II

Гетерофазный процесс абсорбции озона водой в струе ОВС, совмещенном с трубой Вентури: H_1 – зона инжектирования ОВС водой; H_2 – зона коррекции рН для синтеза ион-радикалов из озонированной воды



1 – конфузор ; 2 – пневматическая форсунка; 3 – гидроакустическая форсунка; 4 – струя озонированного потока; 5 – факел коррекции рН озонированного потока; 6 – блок подачи загрязненной воды; 7 – зона озонирования и ион-радикального окисления; 8 – диффузор ; 9 – корпус реактора; 10 – подвод ОВС; 11 – подвод водного раствора; 12 – подача корректирующего рН раствора под высоким давлением; 13 – подвод воды на очистку

$$\beta = 1 - \exp(K_v \cdot V_{a.z.} / Q)$$

где β -степень абсорции;

K_v -об`емный коэффициент скорости абсорбции, τ^{-1} ;

$V_{a.z.}$ -об`ем абсорбционной зоны, м³;

Q - расход газа, м³ / ч.

$$K_v = A \cdot w_z^a \cdot L_o^e \cdot h_{a.z.}^c \cdot D_{an}^d$$

В границах при w_z от 25 до 60 м/с и L_o от 20 до 45 м³/м².г; при $D_{an} = \text{const}$ для определения величины K_v можно пользоваться следующей формулой:

$$K_v = 1645 \cdot w_{\Gamma}^{0,12} \cdot L_o^{0,28}$$

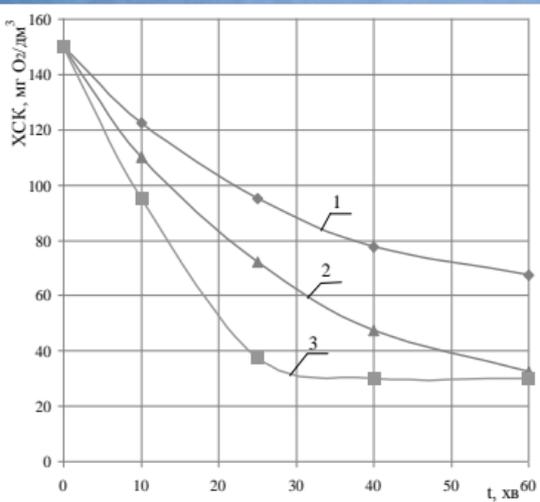
$$K_v = (631 \text{ ha.z.} + 0,02) f$$

где "f" составляет -0,6 ... -0,82 для значения ha.z. к 0,4м от края Диффузора

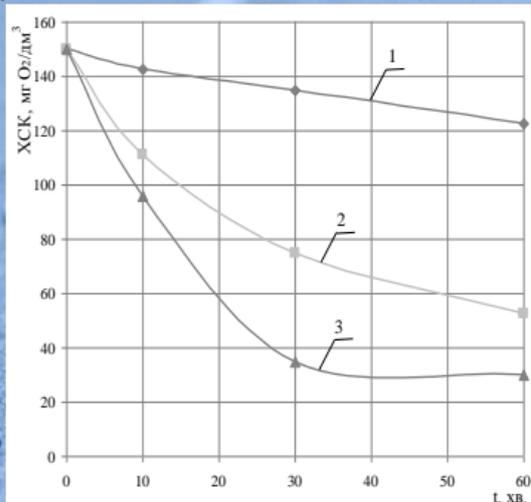
$$\gamma = \frac{2(1 + M \sqrt{\theta_e})}{1 + \sqrt{1 + 4(M \sqrt{\theta_e} / R)^2}}$$

где M , θ и R -в концентрационные, диффузные и кинетические параметры абсорбции

Интенсификация процесса озонирования



Электроконтактный реактор

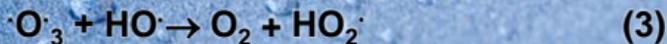
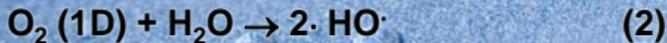


Фотокаталитический реактор

Фотолиз ПОР

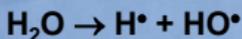
Для получения повышенных реальных текущих концентраций радикалов HO, HO₂, фоторазложение озона и воды протекает с высоким квантовым выходом в условиях ультрафиолета при длине волны $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, что приводит к минимизации разрушения нормальных клеток.

Реакции разложения озона протекают, вероятно, в следующей последовательности:

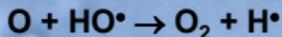


Синтез радикалов в зоне барьерного разряда

k_1

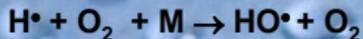


k_2



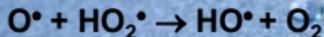
$$k_2 = 2,3 \cdot 10^{-11} \exp(110/T), \text{ см}^3/\text{с}$$

k_3



$$k_3 = 2,09 \cdot 10^{-32} \exp(290/T), \text{ см}^3/\text{с}$$

k_4



$$k_4 = 2,9 \cdot 10^{-11} \exp(200/T), \text{ см}^3/\text{с}$$

k_5



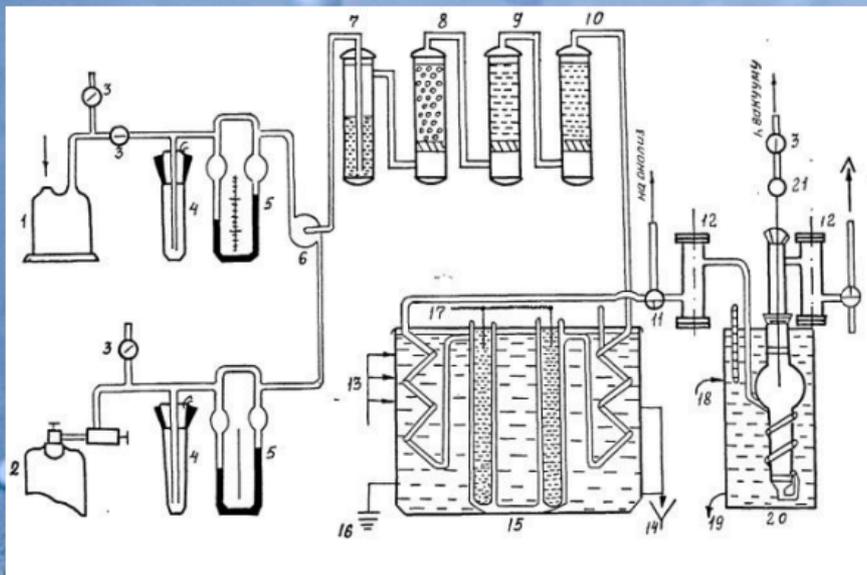
$$k_5 = 3,8 \cdot 10^{-11} \exp(85/T), \text{ см}^3/\text{с}$$

k_6



$$k_6 = 2,2 \cdot 10^{-11}, \text{ см}^3/\text{с}$$

Схема лабораторной установки по изучению растворимости озона в различных жидких средах:



1 - воздуходувка, 2 - балон с кислородом, 3 - регулятор расхода, 4 - маностат, 5 - ротаметр (реометр) 6 - смеситель; 7 - дрексель с H_2SO_4 , 8 - стакан с силикагелем, 9 - стакан с Na, 10 - стакан с P_2O_5 , 11-кран сброса, 12-кюветы спектрофотометра; 13,14 - охлаждение озонатора, 15 - озонатор, 16 - заземления, 17 - лента высокого напряжения; 18,19-линия термостатирования.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЗОНИРОВАНИЯ В КАВИТАЦИОННОМ РЕАКТОРЕ

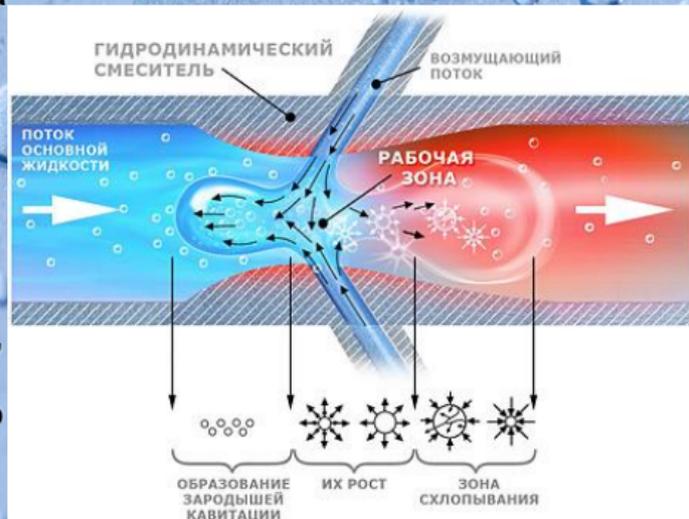
Гидродинамическая кавитация возникает в высокоскоростном потоке жидкости при разрыве струи, обтекающей ребро поверхности. Во время обтекания острых граней за ними образуются пузырьковые каверны, в области которых происходит кавитационная обработка технологического дисперсного потока, а поверхность разрушается от взрыва пузырьков.

Обоснован выбор конструкции гидродинамического кавитатора.

Образование каверн переведено с поверхности острых граней в объем потока, что

привело к увеличению на 5-6

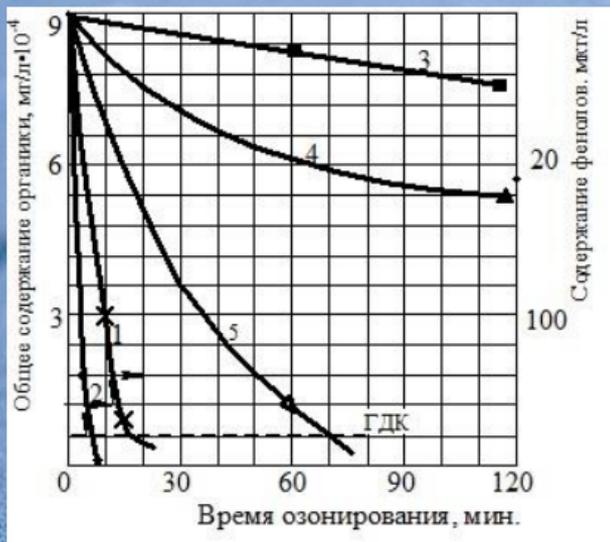
порядков времени работы кавитатора.



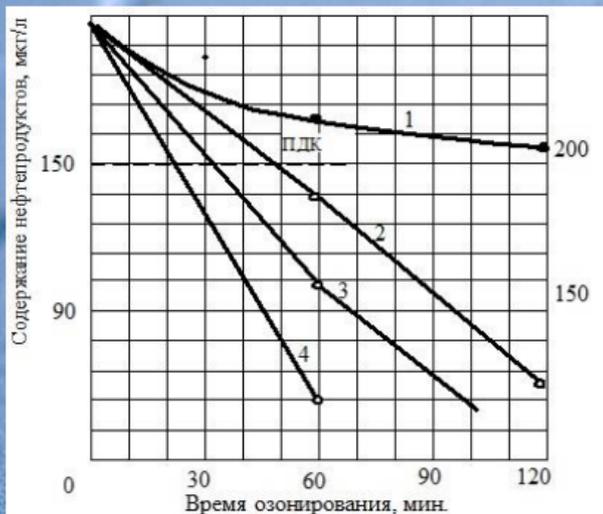
Фотография гетерофазного озонирования под давлением



Зависимость изменения содержания органических соединений от времени при озонировании модельного состава воды:

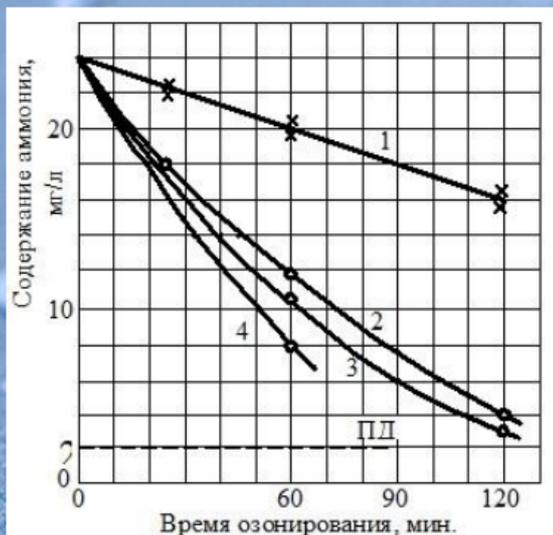


Зависимость изменения содержания нефтепродуктов от времени при озонировании модельного состава воды



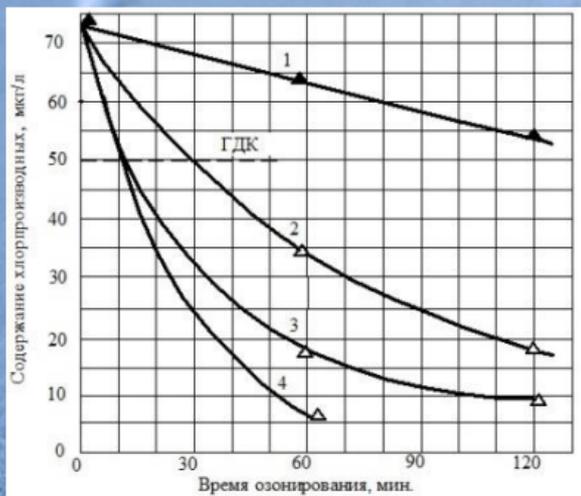
- 1 – отдувка воздухом ($C_{O_3} = 0$);
- 2 – озонирование в двухфазной системе без ультрафиолета;
- 3 – озонирование + УФ (спокойный слой 2 см);
- 4 – озонирование + УФ (барботаж).

Зависимость изменения содержания аммония от времени при озонировании модельного состава ВОДЫ



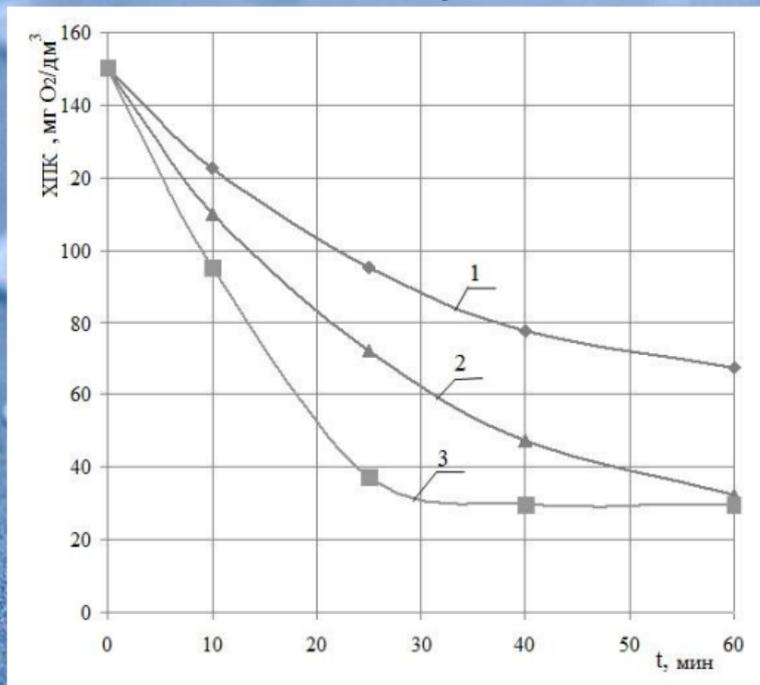
- 1 – отдувка воздухом без озона;
- 2 – озонирование в двухфазной системе без УФ;
- 3 – озонирование + УФ (спокойный слой 2 см.);
- 4 – озонирование + УФ (барботаж)

Зависимость изменения содержания хлорпроизводных от времени при озонировании модельного состава воды



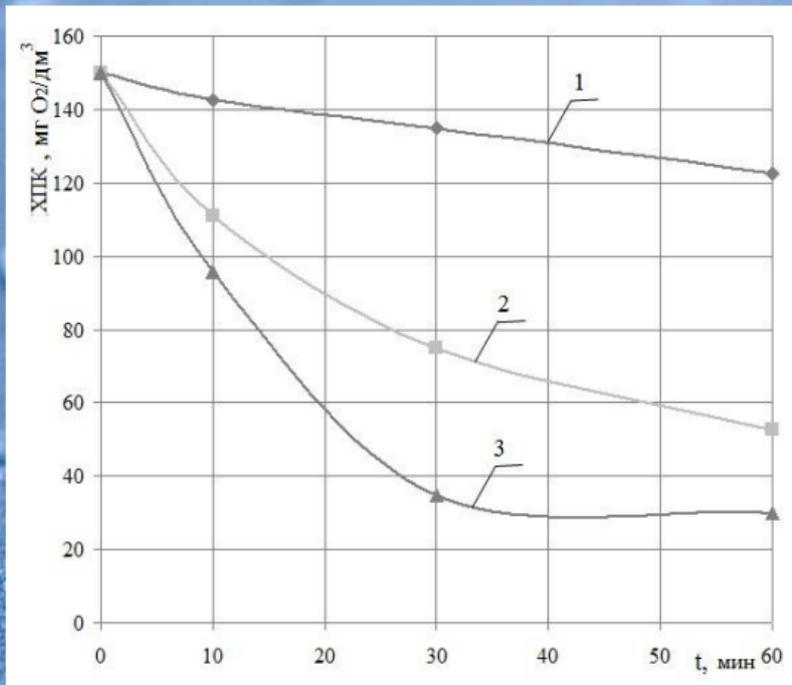
- 1 – отдувка воздухом без озона;
- 2 – озонирование в двухфазной системе без УФ;
- 3 – озонирование + УФ (спокойный слой 2 см.);
- 4 – озонирование + УФ (барботаж)

Зависимость ХПС растворов с Zn^{2+} от концентрации озона в озono-воздушной смеси



% об.: 1 – 0,075; 2 – 0,212; 3 – 0,29

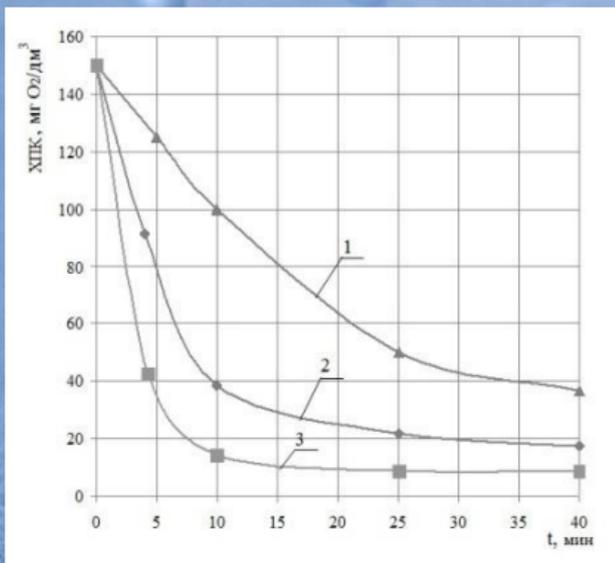
. Зависимость показателя ХПК при озонировании растворов с Zn^{2+} от высоты слоя жидкости



1 – 100 мм; 2 – 500 мм; 3 – 1000 мм (система г – ж).

Концентрация озона в озono-воздушной смеси 0,29% об.

Зависимость ХПК растворов с Zn^{2+} от времени протекания процесса озонирования и концентрации (система г – ж – т)



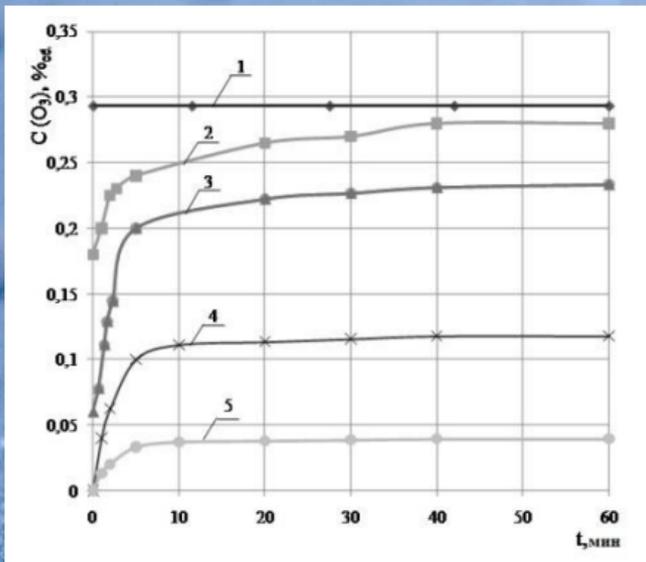
1 – озono-воздушная смесь в системе г – ж;

2 – озono-воздушная смесь в системе г – ж – т с содержанием ZnO $1,5 г/дм^3$;

3 – озono-воздушная смесь в системе г – ж – т с содержанием ZnO $3,5 г/дм^3$;

Концентрация озона в озono-воздушной смеси $0,29\%$ об.

Зависимость концентрации озона при взаимодействии с щелочным раствором Zn^{2+} .



- 1 — концентрация озона на входе в реакционный стакан;
2 — 5 — концентрация озона на выходе при высоте шара, мм:
2 — 100 (г-ж); 3 — 300 (г-ж); 4 — 1000 (г-ж); 5 — 1000 (г-ж-т).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА

Доза озона при прямом озонировании сточных вод составила 20...25 г/м³;
время контакта воды с озono-воздушной смесью - 30...45 минут.

Электрохимическая интенсификация стадии озонирования ускоряет: процессы увеличения прозрачности и снижения цветности - в 5...6 раз; процессы химической деструкции органических соединений - в 1,5...2 раза;
снижает: необходимое время контакта фаз с 10...45 до 10...15 минут и требуемую дозу озона - с 20...25 до 12...16 мг/м³.

При длительной эксплуатации электроконтактного реактора озонирования (до 100 часов) наблюдается постепенное понижение эффекта электрохимического воздействия на процесс разложения органических соединений.

WATER HARMONY II



**Приглашаем к
сотрудничеству**

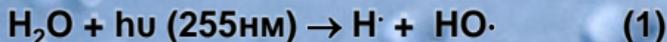
Телефон: +380-472-730221

E-mail:

ozon_gs@rambler.ru

ФОТОЛИЗ ПАРОВ ВОДЫ

Например, при длине волны $\lambda < 1470 \text{ \AA}$ в условиях вакуумного ультрафиолета радикалы $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ образуются с высоким квантовым выходом при разложении воды:



Колебательно возбужденные радикалы $\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$ при любых концентрациях практически мгновенно (0,01 - 0,001 с) вступают в реакцию с органическими соединениями.

Синтез кислорода в атмосфере Земли:

