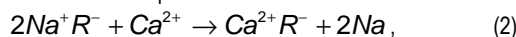


щего щелочной ион Na^+ . При этом происходит обмен катионами воды и катионита. Ионы кальция и магния остаются на катионите, а вода обогащается ионами натрия:



где R^- – радикал катионита.

Исходными данными для расчета натрий-катионитовых фильтров являются их производительность, общая жесткость поступающей на фильтр воды и остаточная жесткость фильтрата после натрий-катионирования. Расчет начинают с подбора диаметра фильтра по скорости фильтрования:

$$V = \frac{Q}{F \cdot a}, \text{ м/ч}, \quad (3)$$

где Q – производительность фильтра, м³/ч; F – площадь фильтрования, м²; a – количество работающих фильтров.

Нормальная скорость фильтрования при жесткости воды до 10 мг-экв/л составляет 15 м/ч. Например, при производительности 15–20 м³/ч принимают к установке один работающий фильтр и один резервный. Из существующих стандартных фильтров выбирают фильтр диаметром $D=1500$ мм, площадью фильтрования 1,72 м² и высотой слоя катионита $H=2,5$ м. Количество товарного катионита, необходимого для загрузки фильтра, определяют по формуле

$$Q_T = \frac{F \cdot H \cdot g}{g_H}, \text{ т}, \quad (4)$$

где g_H – коэффициент набухания; $g_H = (g_1 - g_2)$; g_1 – насыпная масса набухшего в воде катионита, т/м³; g_2 – масса сухого катионита, т/м³.

Например, количество катионита, необходимого для загрузки фильтра при объемном весе катионита в рабочем состоянии 0,42 т/м³, составит $Q_T = 1,72 \cdot 2,5 \cdot 0,42 = 1,8$ т.

Эксплуатация натрий-катионитовых фильтров сводится к проведению взрыхления, регенерации, отмывки и умягчения. Взрыхление необходимо для устранения слеживания катионита и удаления из фильтра посторонних веществ, проводится оно водопроводной или артезианской водой при производительности 30–60 м³/ч в течение 15–20 мин или до полного осветления воды. Регенерация натрий-катионитовых фильтров осуществляется раствором хлорида натрия

(поваренной соли) ступенчато: сначала пропускают 2%-й, затем 8–10 %-е рабочие растворы соли со скоростью 3–5 м/ч. Расход регенерационного раствора должен составлять 1,2 м³ на 1 м³ катионита. При этом расход соли для регенерации катионита составляет около 180–200 г на 1 г-экв поглощенных ионов кальция и магния. Продолжительность подачи регенерационного раствора – 20 минут. Отмывку фильтра с целью удаления из него продуктов регенерации и избытка соли желателен проводить умягченной водой (4–5 м³ на 1 м³ катионита) со скоростью 8–10 м/ч с расходом 30–40 м³/ч (приблизительно 30–50 мин). Катионитовые фильтры следует не реже одного раза в год подвергать ревизии для проверки состояния катионитового слоя.

Заключение. Учитывая особенность качества подземных вод Брестского региона и в целом РБ, традиционная подготовка воды промышленного назначения заключается в обезжелезивании аэрированной воды, а также, по требованию, в последующем умягчении катионированием на ионообменных фильтрах. В последние годы рядом фирм разработаны и успешно внедряются на предприятиях пищевой промышленности, в том числе и молочной, современные способы водоподготовки с использованием мембранных технологий (ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса). Отечественные и зарубежные компании занимаются разработкой автоматизированных систем водоподготовки различной производительности и модификации. Они удобны в эксплуатации, надежны, экономичны и повышают культуру производства.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Журба, М.Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: издание 2-е, переработанное и дополненное: учебное пособие / М.Г. Журба, Л.И. Соколов, Ж.М. Говорова. – Том 1, 2, 3. – М.: Издательство АСВ, 2004. – 256 с.
2. Сооружения водоподготовки. Строительные нормы и правила. Министерство архитектуры и строительства РБ: ТКП 45-4.01-31-2009 (02250). – Минск, 2009.
3. Сооружения водоподготовки. Обезжелезивание подземных вод. Правила проектирования. Министерство архитектуры и строительства РБ: ТКП 45-4.01-201-2010 (02250) – Минск, 2010.
4. Режим доступа: <http://vodopodgotovka.info/> Водоподготовка.

Материал поступил в редакцию 26.05.14

VOLKOVA G.A., ANDREYUK S.V., STOROZHUK N.Yu. Traditional preparation of water of industrial function

Traditional water treatment for industrial use. The article considers methods: aeration, as a preliminary stage for water treatment; removal of iron by filtration; reduction in stiffness method of sodium-cationization.

УДК 628.316

Белов С.Г., Наумчик Г.О.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Введение. Традиционно озон используется для очистки сточных вод от нефтепродуктов, ПАВов, красителей [1, 2, 3]. В настоящее время озонирование в качестве метода очистки предлагается использовать для очистки сточных вод от все более широкого спектра органических загрязнений, таких как лекарственные препараты, пестициды, предконденсаты различных конструкционных полимеров и т.д. [4, 5]. Однако не всегда учитывается эффективность воздействия озона на различные классы веществ, хотя от этого сильно зависит экономическая целесообразность применения озонирования как метода очистки.

Скорость окисления озном различных органических веществ детально исследована в работе [6]. В данной работе приводятся константы скорости реакций с озном различных органических веществ. Но для целей очистки сточных вод от загрязнений данные константы практически неприменимы, поскольку были получены при

проведении реакций не в водной среде, а в различных органических растворителях, реагирующих с озном очень медленно. К ним относятся такие вещества, как уксусная кислота, четыреххлористый углерод, декан и т.д. Скорости реакций озона органическими соединениями в водных растворах в вышеупомянутой работе рассмотрены недостаточно, а других литературных источников, в которых приводятся данные по химизму и скорости реакций озона с различными классами органических соединений, найти не удалось. Тем не менее, представляется чрезвычайно актуальным для целей очистки сточных вод исследовать скорости реакций озона с органическими соединениями в водных растворах при их очень низких концентрациях и нормальных условиях, поскольку именно при таких параметрах происходит очистка сточных вод.

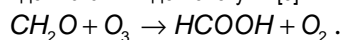
В настоящее время многие фирмы, торгующие озонаторным оборудованием, используют очень упрощенный подход к расчету

необходимой дозы озона и требуемой производительности озонаторного оборудования. Он заключается в том, что за основу расчета требуемой дозы озона (g/m^3) берется значение ХПК сточных вод, которое просто делится на определенный коэффициент, формально соответствующий снижению значения ХПК сточных вод при озонировании [7]. Данный метод совершенно не учитывает, насколько вещества, находящиеся в сточных водах, подвержены деструкции при озонировании. Показатель ХПК никак не отражает способности озона окислять органические примеси различных классов.

Механизм взаимодействия различных веществ с озоном и скорость их взаимодействия сильно зависят от структуры химического соединения. Например, вещества, имеющие ненасыщенные связи, взаимодействуют с озоном по механизму присоединения по двойной связи [8].

При этом к окисляемому веществу присоединяются все три атома кислорода, входящие в состав молекулы озона.

Вещества, не имеющие двойных связей, взаимодействуют с озоном по радикальному механизму, в результате к окисляемому веществу присоединяется только один из трех атомов кислорода, а остальные два выделяются в виде молекулы [8]:



В работе [6] были исследованы скорости реакции озона с различными соединениями, при этом данные скорости могут отличаться на несколько порядков. Например, скорость взаимодействия озона с органическими кислотами является очень низкой, а их бихроматная окисляемость (ХПК) близка к теоретической. Поэтому, если ХПК сточных вод определяется органическими кислотами, то подбор озонаторного оборудования на основании значения ХПК сточных вод будет ошибочным.

Можно предположить, что эффективность снижения ХПК органических веществ методом озонирования зависит как от скорости взаимодействия органических веществ с озоном, так и от типа реакции. Если реакция протекает по механизму присоединения, то эффективность снижения ХПК при озонировании будет высокой, а если реакция протекает по радикальному механизму – средней или низкой. Очевидно, что для оценки эффективности озонирования необходимо использовать не только значение ХПК сточной воды, но и какие-то другие критерии.

За основу для определения критерия эффективности взаимодействия озона с веществами наиболее логичным было бы принять отношение величины снижения ХПК к примененной дозе озона:

$$K_{O_3} = \frac{\Delta XPK}{D_{O_3}},$$

где K_{O_3} – критерий эффективности применения озона для снижения ХПК;

ΔXPK – разность между ХПК исходного раствора и ХПК озонированного раствора, мг O_2/l ;

D_{O_3} – удельная доза озона, мг O_3/l ;

Полученный критерий является безразмерной величиной, его значение теоретически может варьироваться от 0 до 1. Если величина K_{O_3} близка к единице, то это означает, что практически весь кислород из молекулы озона присоединяется к окисляемым веществам, содержащимся в сточной воде, т.е. реакция озонирования протекает по механизму присоединения. При значении K_{O_3} порядка 0,33 и меньше реакции озонирования сточной воды протекают по радикальному механизму. Промежуточное значение K_{O_3} означает, что окисление органических веществ протекает как по радикальному механизму, так и по механизму присоединения по кратным связям.

Присоединение озона к ненасыщенным связям при проведении реакций в водных растворах обычно протекает от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от химического строения органического вещества. Окисление по радикальному механизму протекает значительно медленнее и может продолжаться в течение нескольких часов, особенно при низких концентрациях окисляемых веществ в озонируемой воде. Поэтому при определении критерия эффективно-

сти применения озона для снижения ХПК необходимо установить время реакции сточной воды с озоном.

Авторами работы предложено установить дозу озона исходя из условия обеспечения реакции с озоном ровно 15 минут. Этого времени достаточно для осуществления достаточно глубокого взаимодействия озона с большинством хорошо озоноразлагаемых веществ. Кроме того, необходимо учесть тот факт, что озон самопроизвольно распадается с течением времени. Величина периода полураспада озона составляет 25 минут при температуре 20°C. С учетом того, что скорость реакции веществ, хорошо взаимодействующих с озоном, как минимум на порядок выше скорости самораспада озона, можно сделать вывод, что процент самораспавшегося озона во время осуществления реакции при температуре, близкой к комнатной, будет пренебрежительно мал. Это позволит адекватно оценить взаимодействие озона с веществами, определяющими ХПК.

Критерий эффективности применения озона для снижения ХПК должен определяться исключительно экспериментально для каждого конкретного вида сточных вод. Процесс определения данного критерия является моделированием в лабораторных условиях процесса озонирования. Основываясь на значении критерия эффективности применения озона, можно проектировать контактные камеры взаимодействия сточной воды с озоном, обеспечивающие необходимую дозу.

Предложенный критерий эффективности применения озона, в отличие от простого определения ХПК, позволит адекватно оценить целесообразность применения озона для обработки сточных вод с целью снижения ХПК. ХПК является интегральным показателем загрязненности сточных вод, поэтому, если критерий эффективности применения озона для снижения ХПК сточной воды окажется высоким, то можно предположить, что и основная масса наиболее опасных органических загрязнений при озонировании будет удалена.

Методическая часть. Озонирование растворов органических веществ различных классов выполнялось с использованием методики точного дозирования высоких удельных доз озона [9]. В данных исследованиях при использовании вышеуказанной методики контролировалось время реакции озона с обрабатываемым веществом, которое составляло точно 15 и 30 минут. Т.е. после добавления исследуемого вещества в реакционный сосуд первая проба для анализа отбиралась через 15 минут, а затем, по прошествии еще 15-ти минут, из реакционного сосуда сливался весь оставшийся раствор и также подвергался анализу.

При исследовании некоторых веществ также использовалась методика точного дозирования озона, основанная на приливании к раствору обрабатываемого вещества заданного объема озонированной воды с известной концентрацией озона [10]. В данных исследованиях производилось определение удельной дозы озона, которая полностью реагировала с обрабатываемым веществом в течение 15-ти минут. Полнота реакции определялась с помощью спектрофотометра по исчезновению характерного пика поглощения озона на длине волны 253,7 нм. Подбор данной дозы осуществлялся путем постепенного приближения в результате необходимого количества опытов.

ХПК исходных и озонированных растворов определялось арбитражным методом [11].

Анализ озонированных растворов на содержание перекисных соединений осуществлялся по йодокрахмальной методике, приведенной в [11]. Данная методика позволяет обнаруживать даже следовые концентрации окислителей в водных растворах.

Определение pH исследуемых растворов осуществлялось с помощью прибора «Экотест-120».

Спектрометрические исследования осуществлялись с использованием спектрофотометра СФ-2000 в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 50 мм.

Экспериментальная часть. Целью экспериментальных исследований было выведение критерия озоноразлагаемости и разработка на его основе системы расчета необходимой удельной дозы озона, для обеспечения требуемого эффекта очистки по показателю ХПК. Для этого выполнялись исследования на модельных растворах с использованием веществ различных классов, по разному взаимодействующих с озоном.

На первом этапе исследования проводились по методике, при которой доза озона выбиралась исходя из условия полноты реакции озона с веществом в течение 15 минут. Полнота вступления озона в реакцию определялась спектрометрическим методом. На рисунке 1 представлены спектр раствора нитробензола в концентрации 5 мг/л, а также спектры его растворов, обработанных различными удельными дозами озона. Видно, что на спектрах 2...6 в течение пятнадцати минут озон полностью вступил в реакцию. При этом с увеличением удельной дозы озона наблюдалось снижение пика поглощения на длине волны 268 нм, характерного для В-полосы нитробензола, что свидетельствовало о снижении концентрации нитробензола в продуктах озонирования. На спектре 6, соответствующем удельной дозе 2,3 мг озона / мг нитробензола, полностью отсутствует пик поглощения на длине волны 268 нм, что объясняется полным разрушением нитробензола. На спектре 7, снятом ровно через пятнадцать минут после обработки более высокой удельной дозой озона, заметен пик поглощения на длине волны 253,7 нм, характерный для озона, что указывает на наличие непрореагировавшего озона. Поэтому в качестве искомой дозы озона была принята удельная доза 2,3 мг озона / мг нитробензола, при которой весь нитробензол был разрушен и отсутствовал не вступивший в реакцию озон.

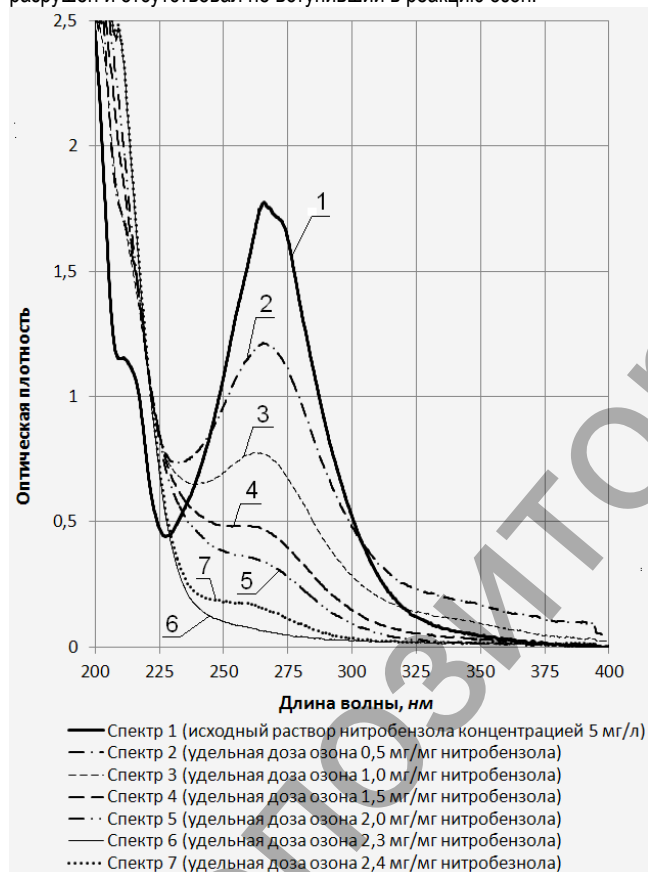


Рис. 1. Определение удельной дозы озона, полностью вступающей в реакцию в течение 15 минут на примере нитробензола

Были исследованы следующие вещества: хризоидин, нитробензол, формальдегид. Первые два вещества относятся к классу ароматических соединений, а формальдегид является простейшим алифатическим альдегидом, широко используемым в промышленности. Все вышеперечисленные вещества представляют экологическую опасность для окружающей водной среды. Показатели модельных растворов и экспериментально определенные удельные дозы озона для растворов исследованных веществ приведены в таблице 1.

Рассчитанный критерий эффективности применения озона, представленный в 6-й колонке таблицы, показывает, что все исследованные вещества сравнительно хорошо разлагаются озонем. При этом вещества, содержащие ароматические кольца (хризоидин и

нитробензол), взаимодействуют с озоном значительно лучше, чем формальдегид. Это объясняется тем, что значительная часть озона взаимодействует с ароматическими соединениями по механизму присоединения, поэтому на каждый миллиграмм введенного озона наблюдается большее снижение показателя ХПК, чем при реакции озона с формальдегидом, который реагирует с озоном исключительно по радикальному механизму.

Таблица 1. Показатели модельных растворов и определенные дозы озона для исследованных веществ

Вещество	ХПК модельного раствора в концентрации 100 мг/л.	Удельная доза озона по отношению к веществу, мг/мг	Доза озона по отношению к раствору, мг/л	ХПК модельного раствора, обработанного заданной дозой озона	Критерий эффективности применения озона для снижения ХПК K_{O_3}
Хризоидин	161,3	2,2	220	21,9	0,63
Нитробензол	159	2,3	230	29	0,57
Формальдегид	98	1,5	150	48	0,33

С практической точки зрения определение необходимой дозы озона методом последовательного приближения является чрезвычайно трудоемким. Также данная методика требует наличия сканирующего спектрофотометра, способного работать в УФ-области и укомплектованного кварцевыми кюветами. Поэтому в дальнейших экспериментах доза озона для пробного озонирования не определялась с помощью метода последовательного приближения, а задавалась исходя из величины ХПК исходного модельного раствора, определенной арбитражным методом.

Выбор дозы озона для пробного озонирования, исходя из ХПК исследуемого раствора, значительно упрощает методику определения критерия эффективности применения озона для снижения ХПК с помощью озонирования. При этом для выполнения всех расчетов необходимо определять только ХПК модельных растворов или сточной воды и осуществлять озонирование данных растворов заданными на основании ХПК пробными дозами в течение принятого времени, а необходимость в спектрометрических исследованиях отпадает.

Время реакции принятое в данных экспериментах, выбиралось 15 и 30 минут, исходя из следующих условий. В работе [12] приводятся данные, что даже такое трудно окисляемое вещество, как нитробензол, полностью разрушается озоном при достаточной удельной дозе в течение 15-ти минут. Поэтому первая серия экспериментов выполнялась при времени реакции вещества с озоном ровно 15 минут. Во второй серии экспериментов время реакции составляло 30 минут. Данная продолжительность времени реакции была принята из соображения максимального времени контакта озона в камерах реакции, рекомендуемом при проектировании. При более длительном времени контакта растут потери озона из-за самораспада и чрезмерно увеличиваются требуемые размеры камер реакций.

Как указывалось выше, озон может взаимодействовать с веществом как по механизму присоединения, так и по радикальному механизму, что является крайними случаями. Вещества, содержащие в своих молекулах кратные связи, могут взаимодействовать с озоном одновременно по обоим механизмам.

При взаимодействии озона с веществом по механизму присоединения все три атома кислорода молекулы озона присоединяются к озонируемому веществу. При этом происходит 100%-е использование озона для снижения ХПК. Поэтому первую дозу озона принимали равной величине ХПК модельного раствора. Этой дозы теоретически должно было бы быть достаточно для снижения значения

Таблица 2. Результаты экспериментальных исследований по обработке модельных растворов пробными дозами озона в соответствии с их исходным ХПК

№ п/п	Вещество	Теоретическое ХПК модельного раствора в концентрации 100 мг/л	Бихроматное ХПК модельного раствора в концентрации 100 мг/л.	ХПК озонированных растворов с исходной концентрацией 100 мг/л							
				Время реакции 15 минут				Время реакции 30 минут			
				Доза озона по механизму присоединения, мг/л	ХПК _{п-15}	Доза озона по радикальному механизму, мг/л	ХПК _{р-15}	Доза озона по механизму присоединения, мг/л	ХПК _{п-30}	Доза озона по радикальному механизму, мг/л	ХПК _{р-30}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Циклогексанон	261	259,3	260	234	780	228	260	224	780	198
2	Пропионовая кислота	144	140,9	141	135	423	134	141	130	423	129
3	Уксусная кислота	107	104	104	96	312	92	104	93	312	90
4	Этиленгликоль	129	126,7	127	116	381	110	127	109	381	101
5	Щавелевая кислота	18	17,5	17,5	12,5	52,5	11,9	17,5	10,2	52,5	9,1
6	Формальдегид	107	98	98	70,6	294	30,2	98	67	294	7
7	Бензол	307	268	268	84	804	38,7	268	79,6	804	22,6
8	Нитробензол	163	159	159	82	477	27,5	159	80,5	477	24,4
9	Фенол	238	235	235	79,8	705	41,9	235	69	705	24
10	Парабензохинон	178	176,4	177	70,3	531	34,9	177	67,5	531	22
11	Хризозидин	226	161,3	161	69	483	19,5	161	67	483	13

ХПК исходного раствора до нуля при условии взаимодействия озона исключительно по механизму присоединения.

При протекании реакции по радикальному механизму с веществом реагирует только один атом кислорода молекулы озона, т.е. в процессе снижения ХПК модельного раствора используется только одна треть озона, введенного в раствор. Поэтому вторую дозу озона принимали в размере трехкратной величины ХПК. Это максимальная доза, которая теоретически должна обеспечить снижение ХПК до нуля при реакции с озоном по радикальному механизму.

Результаты определения значений ХПК модельных растворов исследованных веществ, обработанных пробными дозами озона в соответствии с их исходной ХПК ($D_{O_3} = \text{ХПК}_{\text{исх}}$ и $D_{O_3} = 3 \cdot \text{ХПК}_{\text{исх}}$), представлены в таблице 2.

При анализе полученных экспериментальных данных, представленных в таблице 2, авторами была предложена система расчета, позволяющая практически определить важнейшие параметры озонирования сточных вод, такие как целесообразность применения озона, расчетная доза озона и продолжительность озонирования сточной воды.

Оценка целесообразности применения озона для снижения ХПК в соответствии с данной системой расчета выполняется на основе определения параметра эффективности снижения ХПК при использовании пробной дозы озона соответствующей радикальному механизму окисления органических веществ, т.е. доза озона при этом должна составлять 3·ХПК исходного раствора. В дальнейшем данный параметр предложено назвать критерием озоноразлагаемости. В отличие от критерия эффективности применения озона для снижения ХПК, рассмотренного выше, критерий озоноразлагаемости определяется на основе пробного озонирования дозой озона, принимаемой в соответствии со значением ХПК исходного раствора:

$$K_{o-p} = \frac{\Delta \text{ХПК}_{p-15}}{\text{ХПК}_{\text{исх}}},$$

где K_{o-p} – критерий озоноразлагаемости;

$\text{ХПК}_{\text{исх}}$ – бихроматное значение ХПК исходного модельного раствора (сточной воды), определенное арбитражным методом, мг О₂/л;

$\Delta \text{ХПК}_{p-15}$ – снижение ХПК за время реакции 15 минут при использовании пробной дозы озона, принятой по радикальному механизму взаимодействия озона с веществом ($D_{O_3} = 3 \cdot \text{ХПК}_{\text{исх}}$), мг О₂/л.

Значение критерия озоноразлагаемости может теоретически меняться от 0 до 1. При значении критерия озоноразлагаемости близком к нулю ($K_{O_3} < 0,2$) использование озона для снижения ХПК является нецелесообразным. При этом органические вещества, находящиеся в растворе или в сточных водах, являются стойкими к воздействию озона.

При значении критерия в пределах 0,2...0,5, вещества, находящиеся в растворе, можно считать трудноразлагаемыми. Применение озона для снижения ХПК сточных вод, обусловленного данными веществами, является допустимым, однако необходимо экономическое сравнение озонирования с другими методами очистки.

При значении критерия озоноразлагаемости более 0,5, использование озона для снижения ХПК с высокой долей вероятности будет более экономически эффективным по сравнению с другими методами очистки.

Для уточнения механизма взаимодействия озона с веществами, обуславливающими ХПК сточных вод, предложено определять отношение снижения ХПК, полученных в результате применения двух крайних пробных доз озона – по механизму присоединения ($D_{O_3} = \text{ХПК}_{\text{исх}}$) и по радикальному механизму ($D_{O_3} = 3 \cdot \text{ХПК}_{\text{исх}}$). Причем, данное отношение необходимо определить при времени реакции 15 и 30 минут:

$$M_{O_3-15} = \frac{\Delta \text{ХПК}_{p-15}}{\Delta \text{ХПК}_{p-15}};$$

$$M_{O_3-30} = \frac{\Delta \text{ХПК}_{p-30}}{\Delta \text{ХПК}_{p-30}},$$

где M_{O_3-15} , M_{O_3-30} – критерии механизма реакции, показывающие отношение величины снижения ХПК при пробной дозе озона, принятой по механизму присоединения, к величине снижения ХПК при пробной дозе озона, принятой по радикальному механизму, определенные за время реакции 15 и 30 минут соответственно;

$\Delta \text{ХПК}_{p-15}$, $\Delta \text{ХПК}_{p-30}$ – величина снижения ХПК за время реакции 15 и 30 минут соответственно при использовании пробной дозы озона, принятой по механизму присоединения ($D_{O_3} = \text{ХПК}_{\text{исх}}$), мг О₂/л;

Таблица 3. Критерии озоноразлагаемости, механизма реакции, длительности озонирования, а также оптимальная доза озона для снижения ХПК растворов некоторых веществ в концентрации 100 мг/л

№ п/п	Вещество	Бихроматное ХПК модельного раствора в концентрации 100 мг/л.	$\Delta\text{ХПК}_{\text{п-15}}$	$\Delta\text{ХПК}_{\text{п-30}}$	$\Delta\text{ХПК}_{\text{р-15}}$	$\Delta\text{ХПК}_{\text{р-30}}$	Критерий озоноразлагаемости	Критерий механизма реакции за 15 минут	Критерий механизма реакции за 30 минут	Критерий длительности озонирования	Продолжительность озонирования в соответствии с критерием длительности, мин.	Расчетная доза озона, мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Циклогексанон	259,3	25,3	35,3	31,3	61,3	0,12	0,81	0,58	1,96	—	—
2	Пропионовая кислота	140,9	5,9	10,9	6,9	11,9	0,05	0,86	0,92	1,72	—	—
3	Уксусная кислота	104	8	11	12	14	0,12	0,67	0,79	1,17	—	—
4	Этиленгликоль	126,7	10,7	17,7	16,7	25,7	0,13	0,64	0,69	1,54	—	—
5	Щавелевая кислота	17,5	5	7,3	5,6	8,4	0,32	0,89	0,87	1,5	30	20,1
6	Формальдегид	98	27,4	31	67,8	91	0,69	0,4	0,34	1,34	30	288,2
7	Бензол	268	184	188,4	229,3	245,4	0,86	0,8	0,77	1,07	15	335
8	Нитробензол	159	77	78,5	131,5	134,6	0,83	0,59	0,58	1,02	15	269,5
9	Фенол	235	155,2	166	193,1	211	0,82	0,8	0,79	1,09	15	293,8
10	Парабензохинон	176,4	106,1	108,9	141,5	154,4	0,8	0,75	0,71	1,09	15	235,2
11	Хризоидин	161,3	92,3	94,3	141,8	148,3	0,88	0,65	0,64	1,05	15	248,2

$\Delta\text{ХПК}_{\text{р-15}}$, $\Delta\text{ХПК}_{\text{р-30}}$ — величина снижения ХПК за время реакции 15 и 30 минут соответственно при использовании пробной дозы озона, принятой по радикальному механизму взаимодействия озона с веществом ($D_{\text{оз}}=3 \cdot \text{ХПК}_{\text{исх}}$), мг $\text{O}_2/\text{л}$.

Значения $M_{\text{оз-15}}$, $M_{\text{оз-30}}$ показывают вклад различных типов реакции озона с разрушаемыми веществами. При изменении продолжительности времени реакции данное соотношение может меняться.

Если определить отношение величины снижения ХПК сточной воды при времени реакции 30 минут к величине снижения ХПК при времени реакции 15 минут, с использованием пробных доз озона, взятых по радикальному механизму ($D_{\text{оз}}=3 \cdot \text{ХПК}_{\text{исх}}$), то можно более точно определить оптимальное время реакции сточной воды с озоном:

$$P_{\text{оз}} = \frac{\Delta\text{ХПК}_{\text{р-30}}}{\Delta\text{ХПК}_{\text{р-15}}}$$

где $P_{\text{оз}}$ — критерий длительности озонирования, показывающий целесообразность проведения озонирования сточной воды более 15-ти минут.

$\Delta\text{ХПК}_{\text{р-15}}$, $\Delta\text{ХПК}_{\text{р-30}}$ — величина снижения ХПК за время реакции 15 и 30 минут соответственно при использовании пробной дозы озона, принятой по радикальному механизму взаимодействия озона с веществом ($D_{\text{оз}}=3 \cdot \text{ХПК}_{\text{исх}}$), мг $\text{O}_2/\text{л}$.

Поскольку в данных расчетах за основу выбрано только два времени реакции — 15 и 30 минут, то критерий длительности озонирования несет в себе информацию о возможности дополнительного снижения ХПК сточной воды с помощью озонирования исключительно за счет увеличения времени реакции. Однако при выборе более длительного времени реакции необходимо учитывать соответствующее увеличение требуемого размера камер реакции.

При значении критерия длительности озонирования до 1,2...1,3, по мнению авторов, увеличение продолжительности озонирования более 15 минут является неэффективным. Более высокие значения критерия $P_{\text{оз}}$ показывают, что скорость окисления органических веществ в озонируемом растворе является невысокой, поэтому времени реакции 15 минут недостаточно для практического завершения процессов окисления.

Окончательным этапом расчета является определение дозы озона, позволяющей достичь максимально достижимого в реальных условиях эффекта очистки по ХПК. Вначале в соответствии с определенным значением $P_{\text{оз}}$ выбирается продолжительность озонирования (15 или 30 минут), а затем определяется расчетная доза озона:

$$D_{\text{оз}} = \frac{\text{ХПК}_{\text{исх}}}{M_{\text{оз-Т}}}, \text{ мг } \text{O}_3 / \text{ л}$$

где $D_{\text{оз}}$ — расчетная доза озона, мг $\text{O}_3/\text{л}$;

$\text{ХПК}_{\text{исх}}$ — бихроматное значение ХПК исходной сточной воды, мг $\text{O}_2/\text{л}$;

$M_{\text{оз-Т}}$ — критерий механизма реакции, выбранный в зависимости от принятой продолжительности озонирования ($M_{\text{оз-15}}$ или $M_{\text{оз-30}}$).

В таблице 3 представлены результаты расчетов введенных критериев и оптимальной дозы озона, выполненные по вышеприведенной методике.

В соответствии с критерием озоноразлагаемости (колонка 8 таблицы 3) первые четыре исследованных вещества оказались стойкими к окислению озоном, поэтому после определения критерия озоноразлагаемости расчеты других значений для них не производились. Вещества с 6-го по 11-е включительно являются хорошо разлагаемыми озоном. Промежуточное значение по критерию озоноразлагаемости занимает щавелевая кислота, которую можно отнести к группе трудно озоноразлагаемых веществ. Данное вещество окисляется озоном по радикальному механизму, т.к. в его молекулах отсутствуют кратные связи. Но реакция озона с данной кислотой идет очень медленно, поскольку значения величин $\Delta\text{ХПК}_{\text{р-15}}$ и $\Delta\text{ХПК}_{\text{р-30}}$ очень близки. Тем не менее, значение критерия механизма озоноразлагаемости в несколько раз выше величины 0,33. В связи с этим, можно сделать вывод, что в случае медленно протекающих реакций веществ с озоном, критерии механизма $M_{\text{оз-15}}$ и $M_{\text{оз-30}}$ не отражают механизм реакции вещества с озоном, а показывают эффективную дозу озона, необходимую для максимально возможного снижения ХПК за принятый промежуток времени. Для раствора формальдегида $M_{\text{оз-15}}=0,4$. Значит, при выборе дозы

Таблица 4. Целесообразность применения озона для снижения ХПК сточных вод, обусловленного органическими соединениями различных классов

№ п/п	Вещество	Критерий озоноразлагаемости	Класс органического соединения	Целесообразность применения озона для снижения ХПК
1	Циклогексанон	0,12	Циклический кетон	Нет
2	Пропионовая кислота	0,05	Одноосновная алифатическая кислота	Нет
3	Уксусная кислота	0,12	Одноосновная алифатическая кислота	Нет
4	Этиленгликоль	0,13	Двухатомный спирт	Нет
5	Щавелевая кислота	0,32	Двухосновная алифатическая кислота	Необходимо обоснование
6	Формальдегид	0,69	Алифатический альдегид	Да
7	Бензол	0,86	Ароматический углеводород	Да
8	Нитробензол	0,83	Ароматическое нитросоединение	Да
9	Фенол	0,82	Ароматическое оксисоединение	Да
10	Парабензохинон	0,8	Хинон	Да
11	Хризондин	0,88	Ароматическое азосоединение	Да

озона для периода озонирования 15 минут оптимальная доза озона будет: $D_{O_3} = \frac{XPK_{исх}}{M_{O_3-15}} = \frac{98}{0,4} = 245, \text{ мг } O_3 / \text{ л}$, при этом мож-

но ожидать, что ХПК снизится со значения $XPK_{исх} = 98 \text{ мг } O_2/\text{ л}$ до $XPK_{p-15} = 30,2 \text{ мг } O_2/\text{ л}$. Если для раствора формальдегида выбрать продолжительность озонирования 30 минут, то необходимо использовать критерий механизма реакции $M_{O_3-30} = 0,34$. В этом случае расчетная доза озона будет равна:

$$D_{O_3} = \frac{XPK_{исх}}{M_{O_3-15}} = \frac{98}{0,34} = 288,2, \text{ мг } O_3 / \text{ л}$$
, при этом раствор

формальдегида с $XPK_{исх} = 98 \text{ мг } O_2/\text{ л}$ должен иметь значение ХПК после озонирования $7 \text{ мг } O_2/\text{ л}$.

В таблице 4 исследованные вещества систематизированы в соответствии с принадлежностью к классу органических соединений. Анализ зависимости критерия озоноразлагаемости от класса соединения позволяет сделать вывод об эффективности применения озона для снижения ХПК сточных вод, если известны классы веществ, преимущественно формирующих данное ХПК.

Заключение. Выполненные исследования показывают, что органические вещества в зависимости от класса значительно отличаются по стойкости к воздействию озона в водных растворах. Как показывают данные, представленные в таблице 4, такие классы органических соединений, как алифатические органические кислоты, альдегиды, кетоны (алифатические оксисоединения), как правило, стойки к воздействию озона. Исключениями являются такие простейшие алифатические соединения, как формальдегид, муравьиная кислота и щавелевая кислота, которые обладают восстановительными свойствами.

Соединения, содержащие в своем составе кратные связи, в отличие от алифатических оксисоединений, являются хорошо озоноразлагаемыми веществами. Наиболее часто встречающимися в сточных водах веществами с кратными связями являются представители ароматических соединений, содержащих в своем составе двойные связи в ароматических кольцах молекул. В частности к ним относятся такие широко распространенные органические загрязнители сточных вод, как фенолы, нефтепродукты, ПАВы, красители, лекарственные препараты и т.д. Данные вещества имеют низкие значения ПДК в сточных водах, т.е. являются опасными загрязнителями для окружающей водной среды. Поэтому применение озона для снижения ХПК сточных вод, обусловленного веществами, принадлежащими к классу ароматических органических соединений, является очень перспективным.

При решении вопроса об использовании озона для снижения показателя ХПК сточных вод при их неизвестном химическом составе

определение расчетной оптимальной дозы озона должно осуществляться в следующей последовательности:

1. По вышеприведенной методике определяется значение критерия озоноразлагаемости. Для этого необходимо выполнить пробное озонирование и измерить ХПК продуктов реакции.
 2. В зависимости от значения критерия озоноразлагаемости принимается решение о целесообразности применения метода озонирования для снижения ХПК сточных вод.
 3. В случае достаточно высокого значения критерия озоноразлагаемости и выбора озонирования в качестве метода снижения ХПК, в соответствии с вышеприведенной методикой определяется критерий длительности реакции.
 4. По установленному критерию длительности реакции назначается продолжительность озонирования сточных вод (15 или 30 минут).
 5. Определяется критерий механизма реакции, соответствующий выбранной продолжительности озонирования сточных вод.
 6. Рассчитывается оптимальная доза озона, позволяющая максимально эффективно снизить ХПК за выбранное время реакции.
- В отличие от используемых в настоящее время подходов к расчету необходимой дозы озона для снижения ХПК и подбору озонаторного оборудования, представленная в данной работе новая методика позволит избежать грубых ошибок при проектировании сооружений очистки сточных вод на основе метода озонирования.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Перевалов, В.Г. Очистка сточных вод нефтепромыслов / В.Г. Перевалов, В.А. Алексеева. – М.: Недра, 1969. – 224 с.
2. Бусова, С.Н. Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ озонированием / С.Н. Бусова, В.И. Жаворонкова, Р.Ф. Моисеева // Водоснабжение и санитарная техника. – 1990. – № 4. – С. 5–7.
3. Кузнецова, Т.В. Озонирование сточных вод / Т.В. Кузнецова, Н.Н. Пальгунов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1997. – № 2. – С. 12–15.
4. Мунтер, Райн. Очистка промышленных стоков / Райн Мунтер // Устойчивый водный менеджмент в бассейне Балтийского моря: Программа Балтийского университета / Уппсальский университет; под науч. ред. Ларс-Кристер Лундин. – Уппсала, 2000. – Книга 2: Использование и менеджмент водных ресурсов. – С. 219–236.
5. Шарифов, Р.Р. Применение озона для окисления органики сточных вод производства гексахлорана / Р.Р. Шарифов, Н.И. Бондарева // Труды института ВНИИ ВОДГЕО. – 1976. – № 12. – С. 23–27.
6. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 324 с.
7. Установки для очистки и обеззараживания воды [Электронный ресурс] / Озон монтаж. Технологии озонирования. – Режим доступа: <http://ozon-voda.ru/>. – Дата доступа: 10.04.2014.

8. Нейлонд, О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейлонд. – М: Высшая школа, 1990. – 751 с.
9. Белов, С.Г. Разработка метода точного дозирования высоких удельных доз озона при обработке воды / С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2011. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 73–81.
10. Житенев, Б.Н. Применение озона для снижения окраски сточных вод текстильных предприятий легкой промышленности / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2010. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 90–97.
11. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
12. Житенев, Б.Н. Спектрометрические исследования влияния дозы озона на степень деструкции красителей в водных растворах / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2012. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 26–32.

Материал поступил в редакцию 04.07.14

BELOV S.G., NAUMCHIK G.O. The research of the effectiveness of the application of ozone for purification of sewage waters from organic pollutant of different types

The article gives the results of theoretical and experimental research which helped to determine the criteria to evaluate the expediency of the application of ozone and also the optimum time of ozoning and ozone dose for lowering COD of sewage waters. It has been proved that some organic substances interact with ozone in diluted water solutions very slowly, but they are well oxidized with dichromate. That is why the ozoning equipment can't be chosen in the right way if to take into consideration only the meaning of COD. The solution of this problem is to conduct tentative ozoning according to the method suggested by the authors and further data processing at the basis of the system of calculation which has been worked out. The results of the research can have practical application in the field of sewage waters purification using ozoning method.

УДК 628.316

Мороз В.В.

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЛАКОКРАСОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ПРИБОРО- И МАШИНОСТРОЕНИИ

Предприятия производства приборо- и машиностроения имеют мощные производства защитных покрытий (гальванические и окрасочные). Стадии подготовки деталей (обезжиривание, травление, пассивация и др.) идентичны. Отличаются они только последующими операциями покрытий – гальваническое или окрашивание поверхности изделий лакокрасочными материалами (ЛКМ).

Вещества, сбрасываемые окрасочными производствами, характеризуются сложным и переменным составом, высокой токсичностью, преимущественным содержанием растворённых, а не взвешенных веществ, поэтому их выделение представляет задачу чрезвычайной сложности.

В настоящее время используется исключительно мокрый способ очистки от пылеобразной краски. При этом воздух пропускают через двойную завесу воды, создаваемую в гидрофилтре, где он освобождается от красочной пыли и поступает в сепаратор, который устанавливается за водяной завесой. В сепараторе воздух освобождается от влаги и ЛКМ, оставшейся в воздушном потоке, и выводится в атмосферу.

При правильной эксплуатации гидрофилтров величина ХПК в сбрасываемой из него воде не должна превышать предельной. После достижения критической растворимости ЛКМ в водяной завесе гидрофилтра, она утрачивает способность выполнять своё главное назначение – задерживать растворяющиеся ЛКМ и токсичные аэрозоли от выбросов их в воздушный бассейн. После исчерпания своих защитных возможностей используемая для гидрофилтров вода должна заменяться свежей.

Длительные наблюдения за гидрофилтрами покрасочных камер базового предприятия показали, что фактическая величина ХПК, характеризующая концентрацию ЛКМ в сбрасываемой воде из гидрофилтров, имеет широкий разброс и многократно превышает установленные нормативы.

Состав стоков покрасочного производства базового предприятия, на котором проводились исследования и реализовывалась технология очистки сточных вод после лакокрасочного производства – Брестский электро-механический завод (БЭМЗ), включает более 100 ингредиентов. Эти ингредиенты в стоках постоянно изменяются во времени, как по концентрации, так и по взаимному соотношению. Дополнительную сложность создаёт и наличие в применяемых окрасочных материалах ионов тяжелых металлов (ТМ), выщелачивающихся в процессах нанесения органических покрытий из лакокрасочных материалов (ЛКМ) и соответственно загрязняющих ими сточных

вод, а также других многочисленных компонентах, присутствующих в объединённых с ними стоках гальванического производства и печатных плат их тоже более ста.

В основных технологических процессах производств защитных покрытий используется широкий спектр веществ, которые превращаются в отходы, несмотря на то, что они сходны по составу с покупными реагентами, применяемыми при очистке сточных вод защитных покрытий, и в частности органозагрязнённых.

Существенную выгоду может принести использование отработанных технологических растворов (ОТР) вместо покупных реагентов, а значит, и исключить вторичное загрязнение сточных вод.

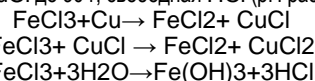
Органические загрязнения присутствуют в пробах краскосодержащего стока в широком интервале концентраций, отличающихся друг от друга на несколько порядков. Некоторые вещества хотя и находятся в исключительно малых концентрациях, но вызывают изменения качества воды. В основном в краскосодержащем стоке органические загрязнения находятся в высоких концентрациях.

Степень очистки краскосодержащего стока определялась косвенным путем – методом окисления, в основном по химическому потреблению кислорода (ХПК). Практически полного окисления всех растворимых в воде, а также многих нерастворимых органических примесей, достигают обработкой пробы раствором бихромата калия в сильно сернокислой среде в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора и сульфата ртути в качестве маскирующего хлориды вещества [2, 3].

Важнейшей стадией обработки стоков, загрязнённых лакокрасочными материалами (ЛКМ), совместно со стоками гальванического производства, является сорбция ЛКМ и других органических загрязнений, образующихся в процессе нейтрализации, оксигидратным коллектором.

Основным компонентом оксигидратного коллектора, как правило, является железо (II) и железо (III).

В отработанном травильном растворе (ОТР) присутствуют: хлорное железо (FeCl_3) до 80 г/л, хлористое железо (FeCl_2) до 100 г/л, CuCl_2 и CuCl до 90 г, свободная HCl (рН раствора 0,5–1,0).



Обработка хромосодержащего стока солями железа по сравнению с традиционными товарными реагентами имеет следующие преимущества: