

речной воды несколько снизила цветность (на 26,67%), но эффективность ее явно не достаточна для последующего использования воды в промышленности или в хозяйственно-бытовых целях. Причина такой разбежки результатов очевидна: гуминовые кислоты как более высокомолекулярные вещества легче поддаются коагуляции; фульвокислоты, являясь относительно более низкомолекулярными веществами, коагуляции поддаются хуже. Природные воды же представляют собой смесь двух этих компонентов.

Озонирование в течение 60 секунд понизило цветность всех трех испытанных растворов (раствор гуминовых кислот, обесцвеченный коагулированием, озонированию не подвергался). Для почвенной вытяжки остаточная цветность составила 5,95% от начальной цветности, для раствора фульвокислот 66,15% и для речной воды 46,67%. Таким образом, цветность раствора гуминовых кислот понизилась от 41° до 0° еще на этапе коагуляции, цветность раствора фульвокислот в ходе двух этапов очистки снизилась от 17° до 11°, цветность раствора почвенной вытяжки снизилась от 70° до 10°, наконец, цветность речной воды снизилась от 15° до 7°.

Заключение. На основе полученных данных можно сделать вывод, что окислительная очистка озоном совместно с предварительной коагуляцией является эффективным методом снижения цветности поверхностных природных вод. Кроме того, по виду кривой, представляющей снижение цветности в речной воде, можно заключить, что значительная часть природного гумуса в ней приходится на фульвокислоты, т. к. они плохо поддаются коагуляции и более трудно окисляются озоном. Этот факт можно объяснить исходя из того, что процесс окисления озоном является рН зависимым. В данном исследовании все эксперименты проводились при рН в пределах 7-8, поэтому, скорее всего, имело место некоторое равновесие между прямым воздействием озона на водный гумус и образованием гидроксильных радикалов с преобладанием последнего процесса (т. к. рН в слабощелочной области). Наиболее вероятными продуктами разрушения фульвокислот при воздействии озона (точнее, гидроксильных радикалов) будут более низкомолекулярные карбоновые кислоты, дальнейшее их окисление будет приводить к постепенной их минерализации. Н. Suty и др. (2004) отмечают хорошую эффективность озона для окисления летучих низкомолекулярных соединений, таких как алканы и алкены [9]. Таким образом, низкомолекулярные карбоновые кислоты, образующиеся при разрыве связей в мо-

лекуле фульвокислоты, могут подвергнуться полной минерализации. Более высокомолекулярные карбоновые кислоты, содержащие ароматический остаток, будут трудно подвергаться дальнейшему окислению, однако сами по себе не являются токсичными компонентами.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Состояние природной среды Беларуси: экол. бюл., 2009 / Под ред. В.Ф. Логинова. – Мн., 2010.
2. Ikehata, K. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-like oxidation processes: a review / K. Ikehata, M. Gamal El-Din // Academic Research Library: Journal of Environmental Engineering and Science. – 2006. – P. 81–135.
3. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes / A. Matilainen and M. Sillanpää // Chemosphere. Volume 80, Issue 4. – 2010. – P. 351–365.
4. Songa, W. Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater / W. Songa, V. Ravindrana, M. Pirbazari // Chemical Engineering Science. Volume 63, Issue 12. – 2008 – P. 3249–3270.
5. Kurniawan, T.A. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate / T.A. Kurniawan, W.-H. Lo, G.Y.S.Chan // Chemical Engineering Journal, 125(2006). – Elsevier, 2006 – P. 35–57.
6. Pera-Titus, M. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review / M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas // Applied Catalysis B: Environmental, 47(2004). – Elsevier, 2004. – P. 219–256.
7. Chiron, S. Review paper. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art / S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo // Water Research. Vol. 34, No.2. – Great Britain: Elsevier, 2000. – P. 366–377.
8. Imaia, D. Degradation of natural organic matter by ozone-initiated radical reactions / D. Imaia, A.H.A. Dabwanb, S. Kanecoa, H. Katsumataa, T. Suzukic, T. Katob and K. Ohta // Chemical Engineering Journal. Volume 148, Issues 2-3. – 2009. – P. 336-341.
9. Suty, H. Applications of advanced oxidation processes: present and future / H. Suty, C. De Traversay, M. Cost // Water Science and Technology. Vol. 49, No 4. – IWA Publishing, 2004. – P. 227–233.

Материал поступил в редакцию 11.04.11

ZHYTSIANIOV B.N., BULSKAYA I.V. Natural surface water organic matter aftertreatment with ozonation

Since 90-th the usage of surface waters in Belarus is decreasing, instead the usage of potable quality artesian waters for industrial needs is growing up. Such irrational potable water usage leads to increased cost of produced goods. Surface waters are easily available, softer, and have lower mineralization than underground water, that is why they are more suitable for industry needs. But for industrial application surface water should be treated because requirements to its quality are strict. Traditional water treatment methods such as coagulation are often not sufficient for treatment of such natural organic water components as humic and fulvic acids. The goal of this study was to investigate the effect of two oxidation processes as a post-treatment step – hydrogen peroxide oxidation and ozonation. Experiments were made with model solutions of different coloration degree, prepared from soil extract by dilution to obtain color of 40 and 80 degrees. As the final step the experiment in optimal conditions was made with real surface water, sampled from Muhovets river.

УДК 628.316

Белов С.Г., Наумчик Г.О.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ТОЧНОГО ДОЗИРОВАНИЯ ВЫСОКИХ УДЕЛЬНЫХ ДОЗ ОЗОНА ПРИ ОБРАБОТКЕ ВОДЫ

Введение. На кафедре ВВиОВР Брестского государственного технического университета под руководством к.т.н., доцента Житенева Б.Н. осуществляются разработки перспективных технологий и сооружений для очистки природных и сточных вод. Одним из

направлений исследований являются разработка озонных технологий очистки. При разработке технологий очистки и обеззараживания природных и сточных вод методом озонирования ключевое значение имеет применяемая удельная доза озона. Однако точное установле-

Белов Сергей Григорьевич, к.т.н., доцент кафедры водоснабжения, водоотведения, охраны водных ресурсов Брестского государственного технического университета.

Наумчик Григорий Остапович, ассистент кафедры водоснабжения, водоотведения, охраны водных ресурсов Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология

ние удельной дозы озона при проведении исследований вызывает затруднения, поскольку озон является нестойким веществом, склонным к быстрому самораспаду как в газообразном, так и в растворенном состоянии. При этом для того, чтобы озон вступил в химические реакции с веществами находящимися в водном растворе, необходимо, чтобы озон перешел в обрабатываемый раствор из газообразной фазы. Этот процесс происходит в гетерогенной системе жидкость-газ. При неограниченно долгом осуществлении процесса наступает равновесие, и концентрация озона в жидкой среде пропорциональна концентрации озона в газовой фазе и подчиняется закону Генри. На достижение равновесных условий влияет величина поверхности раздела фаз, температура, время контакта и другие факторы. Поэтому для контроля удельной дозы озона необходимо учитывать расход и концентрацию озонсодержащей газовой смеси на входе и на выходе из реактора. При этом, кроме самораспада озона на точность определения также влияет высокая погрешность приборов, применяемых для определения концентраций озона в газовых смесях. К примеру, озонмер МЕДОЗОН 254/5, предназначенный для измерения концентраций озона в диапазоне от 5 до 150 мг/л, имеет погрешность $\pm 10\%$ в основном диапазоне измерения от 5 до 120 мг/л. При этом влажность озонсодержащей газовой смеси не должна превышать 95%, а на выходе из реактора влажность составляет около 100%. При осушении озонсодержащей газовой смеси возникают погрешности, связанные с самораспадом озона и химическим взаимодействием озона с осушающими веществами и материалами сушильного оборудования. При этом суммарная погрешность двух приборов складывается, и общая погрешность может превышать 20%. Также при взаимодействии озона с компонентами, содержащимися в озонируемой воде, могут образоваться легколетучие или газообразные вещества, которые при попадании в озонсодержащую газовую смесь могут исказить показания прибора.

С целью точного контроля удельной дозы озона авторами был разработан метод точного дозирования озона в виде водного раствора [1]. Однако данный метод не позволяет вводить высокие удельные дозы озона в растворы органических веществ с концентрациями, достаточными для последующего определения ХПК. Это обусловливается невысокой растворимостью озона в воде (при использовании 10%-ой озонкислородной смеси и температуре около 0°C – 40...60 мг/л по разным источникам). К примеру, если необходимо обработать раствор органического вещества с концентрацией 100 мг/л удельной дозой озона 2 мг озона/ мг вещества, в 100 мл данного раствора необходимо ввести 20 мг озона. Если это осуществить с помощью метода точного дозирования озона в виде водного раствора, то к 100 мл данного раствора необходимо добавить 667 мл озонированной воды с концентрацией озона 30 мг/л (практически предельная концентрация озона в водном растворе, получаемая при нормальных условиях и барботировании 10%-ой озонкислородной смеси). При этом концентрация органического вещества в результате разбавления составит 13 мг/л., а бихроматное ХПК данного раствора может составлять 10...25 мг O_2 /л, что выходит за пределы обнаружения арбитражного метода определения бихроматного ХПК [2]. Приводимый в том же источнике фотометрический метод определения ХПК при малых концентрациях органических веществ многостадийный, требует очень высокой чистоты реагентов и посуды, а также может иметь высокую погрешность, связанную с операциями выделения и растворения осадка, поэтому при многократных определениях ХПК он непригоден.

Для устранения вышеприведенных недостатков метод точного дозирования озона был усовершенствован следующим образом. Для введения точной дозы озона было предложено использовать фиксированный объем озонсодержащей газовой смеси, находящейся в равновесии с небольшим фиксированным объемом дистиллированной воды в реакционном сосуде. В данных условиях озон распределяется между газообразной и водной фазами согласно соотношению Гомела:

$$C_{\text{оз.вода}} = R_t \cdot C_{\text{оз.газ}} \cdot \frac{p}{p_a}, \quad (1)$$

где $C_{\text{оз.вода}}$ – равновесная концентрация озона в воде, мг/л;

$C_{\text{оз.газ}}$ – равновесная концентрация озона в газе, мг/л;

R_t – коэффициент распределения озона;

p – общее давление воды и газа в аппарате, Па;

p_a – атмосферное давление, Па.

В соответствии с формулой (1), при известной равновесной концентрации озона в воде концентрация озона в газовой фазе определяется коэффициентом распределения R_t и соотношением давлений. В случае проведения экспериментов при атмосферном давлении последний множитель в соотношении Гомела равен единице, и концентрация озона в газе определяется коэффициентом распределения, зависящим только от температуры. Поэтому, если в каком-либо фиксированном объеме при постоянной температуре находятся в равновесии озонированная вода и озонсодержащая газовая смесь, а также известен коэффициент распределения, то можно определить концентрацию озона в газовой фазе и, соответственно, общее содержание озона в газовой и водной фазах.

Определение концентрации озона в озонированной дистиллированной воде, в отличие от газовой фазы, не вызывает затруднений. Например, с помощью прибора МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30) концентрация озона в воде определяется с точностью до 0,1 мг/л. Однако при исследовании литературных и справочных данных оказалось, что равновесные коэффициенты распределения озона между водной и газообразной фазами точно не установлены. Температурные зависимости коэффициентов распределения, приведенные различными исследователями, сильно отличаются. На рисунке 1 приведены равновесные коэффициенты распределения, найденные исследователями Кавамурой, Мейлфертом и Роусоном [3]:

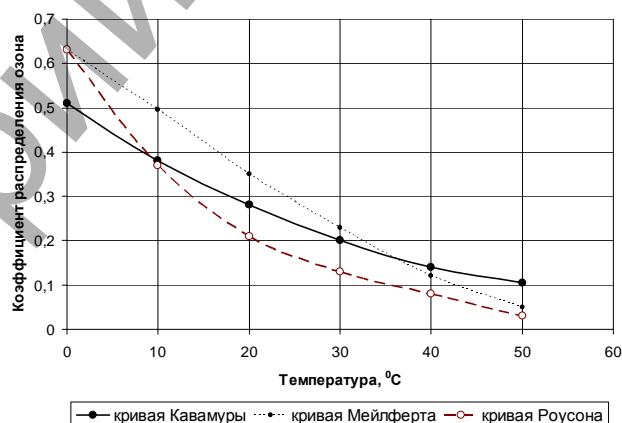
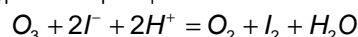


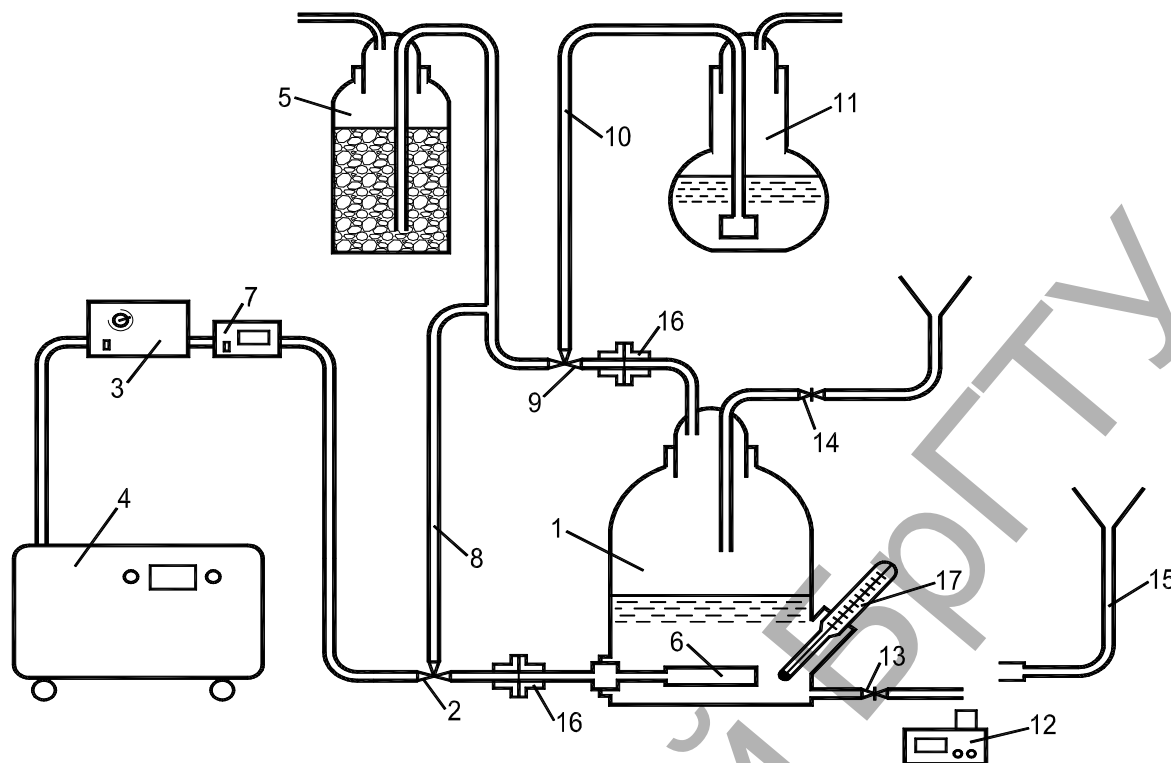
Рис. 1. Коэффициенты распределения озона между газообразной и водной фазами, полученные различными исследователями

Из рисунка 1 видно, что данные различных исследователей при температуре 0°C отличаются в 1,25 раза, при температуре 20°C – в 1,66 раза, при температуре 30°C – в 1,71 раза. В источнике [4] приводятся следующие коэффициенты распределения озона при температуре 0°C: 0,54, 0,32, 0,45. Очевидно, что использовать эти данные для точных расчетов не представляется возможным. Данный разброс в основном объясняется несовершенными методами химического анализа точной концентрации озона [3, 4].

С целью выяснения точных значений коэффициентов распределения озона между дистиллированной водой и озонкислородной смесью в условиях равновесия нами были проведены лабораторные исследования. На первом этапе измерение общего количества озона в реакционном сосуде выполнялась йодометрическим методом [2]. При этом были получены результаты, заведомо превышающие возможное общее содержание озона в реакционном сосуде, определяемое с помощью озонмеров, даже с учетом высокой погрешности. Например, по уравнению реакции:



48 мг озона должны выделять 254 мг йода. Согласно показаниям озонмеров, приблизительное содержание озона в реакционном

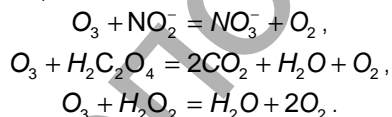


1 – реакционный сосуд; 2, 9 – трехходовые краны; 3 – озонатор; 4 – концентратор кислорода; 5 – деструктор озона; 6 – керамический барботер; 7 – озонмер марки МЕДОЗОН 254/5 для измерения концентрации озона в озонкислородной смеси; 8 – трубопровод перепуска озонкислородной смеси в обход реакционного сосуда; 10 – трубопровод, служащий для сообщения реакционного сосуда с промывалкой; 11 – промывалка; 12 – озонмер марки МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30) для измерения концентрации озона в дистиллированной воде; 13, 14 – краны; 15 – воронка с переходником для введения растворов в реакционный сосуд через кран 13; 16 – разъемы для отсоединения реакционного сосуда от установки; 17 – термометр для измерения температуры внутри реакционного сосуда

Рис. 2. Лабораторная установка для точного дозирования высоких удельных доз озона

сосуде должно было составлять 170...180 мг (суммарно в газовой и водной фазах). Однако на титрование выделившегося йода в различных опытах расходовалось 105...110 мл 0,1н раствора тиосульфата натрия, что соответствовало общему содержанию озона в сосуде 252...264 мг озона. Таким образом, подтвердились данные относительно неточности йодометрического метода определения озона, дающего завышенный результат [3, 4].

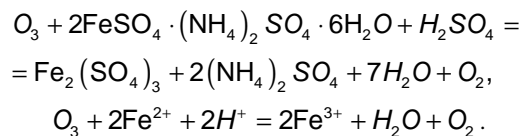
С целью разработки более точного химического метода определения концентрации озона были испытаны другие восстановители (по отношению к озону), такие как нитрит-ион, щавелевая кислота, пероксид водорода, взаимодействующие с озоном по следующим уравнениям реакций:



Остаточную концентрацию нитрит-иона, щавелевой кислоты и пероксида водорода определяли перманганатным методом [5, 6].

В результате проделанных экспериментов выяснилось, что данные вещества при нормальных условиях и низких концентрациях в водном растворе (порядка сотен миллиграмм на литр) взаимодействуют с озоном медленно. Поэтому на конечный результат большее влияние оказывает процесс саморазложения озона, следовательно, данные реагенты для точного количественного определения озона использовать невозможно.

В ходе дальнейших исследований оказалось, что соль Мора ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в кислой среде быстро взаимодействует с озоном при любых концентрациях:



При этом реакция протекает количественно, и при избытке соли Мора в системе никаких побочных реакций не происходит. Также выяснилось, что в достаточно кислой среде ($\text{pH} < 2$) с молекулярным кислородом соль Мора не взаимодействует. Это было установлено в результате экспериментов, в которых подкисленный раствор соли Мора барботировался чистым кислородом в течение длительного времени, а затем соль Мора титровалась 0,1н раствором перманганата калия. Таким образом, дальнейшее определение количества озона в реакционном сосуде в ходе выполнения экспериментов осуществлялось с использованием соли Мора в качестве вещества, взаимодействующего с озоном.

Методическая часть. Исследования по уточнению коэффициентов распределения озона между газовой и водной фазами, а также эксперименты по точному дозированию высоких удельных доз озона в обрабатываемый раствор выполнялись на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 2.

Установка состоит из стеклянного реакционного сосуда 1, в который через трехходовой кран 2 от озонатора 3, питаемого кислородом от концентратора кислорода 4, подается озонкислородная смесь. После прохождения через сосуд далее озонкислородная смесь поступает в деструктор озона 5, где озон разрушается, а кислород выпускается в атмосферу. В реакционном сосуде 1 залита дистиллированная вода, через которую озонкислородная смесь барботируется с помощью керамического барботера 6. Концентрация озона в озонкислородной смеси измеряется с помощью озонмера 7 (МЕДОЗОН

254/5). С помощью трехходового крана 2 озонкислородная смесь может переключаться по трубопроводу 8 в обход реакционного сосуда 1 в деструктор озона 5. При этом одновременно должен переключаться трехходовой кран 9 для предотвращения попадания озонкислородной смеси в реакционный сосуд 1, а также для открытия трубопровода 10, служащего для сообщения реакционного сосуда 1 с промывалкой 11. Отбор проб озонированной воды из реакционного сосуда 1 для определения концентрации озона в водной фазе с помощью озономера 12 (МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30)) осуществляется с помощью крана 13. Введение обрабатываемого раствора и добавление реагентов в реакционный сосуд 1 может осуществляться через кран 14, либо через кран 13 с помощью присоединяемой воронки с переходником 15. Отсоединение реакционного сосуда 1 от установки осуществляется с помощью разъемов 16. Температура внутри реакционного сосуда 1 измеряется с помощью термометра 17.

1. Методика проведения исследований при уточнении коэффициентов распределения озона между газовой и водной фазами с помощью вышеописанной лабораторной установки заключалась в следующем. В реакционный сосуд заливался фиксированный объем дистиллированной воды, вода насыщалась озоном путем барботирования озонкислородной смеси, поступающей из озонатора. При этом приближительная концентрация озона в озонкислородной смеси определялась по показаниям озономера МЕДОЗОН 254/5. Для контроля концентрации озона в дистиллированной воде, находящейся в реакционном сосуде, с помощью крана периодически отбиралась проба для анализа с помощью озономера МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30). После того, как концентрация озона в дистиллированной воде достигала постоянного значения (устанавливалось состояние равновесия), озонкислородная смесь, поступающая из озонатора, переключалась с помощью трехходовых кранов мимо реакционного сосуда, при этом открывался трубопровод, связывающий реакционный сосуд и промывалку. В данный момент фиксировалась температура внутри реакционного сосуда. Затем в реакционный сосуд вводился раствор соли Мора, в результате чего часть озонкислородной смеси вытеснялась в промывалку, в которую также был залит раствор соли Мора, служащий для поглощения вытесненного озона. Далее с помощью разъемов реакционный сосуд отсоединялся от установки, концы отсоединенных трубопроводов закрывались фторопластовыми пробками, и с помощью интенсивного встряхивания весь озон, находящийся в реакционном сосуде в газовой фазе, вступал в химическую реакцию с раствором соли Мора. Полнота проведения реакции контролировалась по отсутствию запаха озона при выпуске небольшого количества газовой фазы из реакционного сосуда. После этого раствор из реакционного сосуда сливался, и с помощью перманганатного метода осуществлялось определение количества соли Мора, не вступившей в химическую реакцию с озоном [5]. Аналогичным образом определялось количество озона, вытесненного из реакционного сосуда в промывалку. Таким образом, устанавливалось суммарное содержание озона в газовой и водной фазах в реакционном сосуде до введения соли Мора:

$$G_{\text{оз.р.с.}} = G_{\text{оз.тмп.р.с.}} + G_{\text{оз.тмп.пр.}} \quad (2)$$

где $G_{\text{оз.р.с.}}$ – количество озона в реакционном сосуде до введения соли Мора, мг;

$G_{\text{оз.тмп.р.с.}}$ – количество озона, вступившего в реакцию с раствором соли Мора в реакционном сосуде, мг;

$G_{\text{оз.тмп.пр.}}$ – количество озона, вступившего в реакцию с раствором соли Мора в промывалке, мг.

Поскольку объем реакционного сосуда был известен (составлял 2104 мл), объем введенной в реакционный сосуд дистиллированной воды фиксировался, а концентрация озона в водной фазе определялась с помощью озономера МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30) с точностью до 0,1 мг/л, достаточно точно определялось количество озона, находящегося в газовой фазе реакционного сосуда:

$$C_{\text{оз.газ}} = \frac{G_{\text{оз.газ}}}{V_{\text{р.с.}} - V_{\text{вод}}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{оз.газ}}$ – концентрация озона в газовой фазе реакционного сосуда, мг/л;

$G_{\text{оз.газ}}$ – количество озона в газовой фазе реакционного сосуда, мг;

$V_{\text{р.с.}}$ – объем реакционного сосуда, л;

$V_{\text{вод}}$ – объем дистиллированной воды, находящейся в реакционном сосуде, л.

Объем дистиллированной воды, находящейся в реакционном сосуде на момент введения раствора соли Мора, составлял:

$$V_{\text{вод}} = V_{\text{вод.исх.}} - V_{\text{вод.проб.}} \quad (4)$$

где $V_{\text{вод}}$ – объем дистиллированной воды, находящейся в реакционном сосуде, л;

$V_{\text{вод.исх.}}$ – объем дистиллированной воды, первоначально введенный в реакционный сосуд, л;

$V_{\text{вод.проб.}}$ – суммарный объем дистиллированной воды, отобранный в качестве проб из реакционного сосуда для определения концентрации озона в водной фазе с помощью озономера МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30), л.

Количество озона в газовой фазе реакционного сосуда определялось по формуле (5):

$$G_{\text{оз.газ}} = G_{\text{оз.р.с.}} - V_{\text{вод}} \cdot C_{\text{оз.вода}}, \quad (5)$$

где $G_{\text{оз.газ}}$ – количество озона в газовой фазе реакционного сосуда, мг;

$G_{\text{оз.р.с.}}$ – количество озона в реакционном сосуде до введения соли Мора, мг;

$V_{\text{вод}}$ – объем дистиллированной воды, находящейся в реакционном сосуде, л;

$C_{\text{оз.вода}}$ – концентрация озона в водной фазе, определенная с помощью озономера МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30), мг/л.

После расчета концентрации озона в газовой фазе вычислялся коэффициент распределения озона для соответствующей температуры:

$$R_t = \frac{C_{\text{оз.вода}}}{C_{\text{оз.газ}}}. \quad (6)$$

2. Проведение исследований влияния дозы озона на процесс деструкции органических веществ с использованием метода точного дозирования высоких удельных доз озона с помощью лабораторной установки (рис. 2) осуществлялось следующим образом. После достижения равновесной концентрации озона в водной и газовой фазах с помощью коэффициента распределения R_t (взятого в соответствии с температурой внутри реакционного сосуда) по соотношению Гомела рассчитывалась концентрация озона в газовой фазе, при этом отношение давлений $\frac{p}{p_a}$ равнялось 1:

$$C_{\text{оз.газ}} = \frac{C_{\text{оз.вода}}}{R_t}. \quad (7)$$

Общее количество озона в реакционном сосуде определялось по формуле (8):

$$G_{\text{оз.р.с.}} = (V_{\text{р.с.}} - (V_{\text{вод.исх.}} - V_{\text{вод.проб.}})) \cdot C_{\text{оз.газ}} + (V_{\text{вод.исх.}} - V_{\text{вод.проб.}}) \cdot C_{\text{оз.вода}}, \quad (8)$$

где $G_{\text{оз.р.с.}}$ – количество озона в реакционном сосуде, мг;

$V_{\text{р.с.}}$ – объем реакционного сосуда, л;

$V_{вод.исх.}$ – объем дистиллированной воды, первоначально введенный в реакционный сосуд, л;

$V_{вод.проб.}$ – суммарный объем дистиллированной воды, отобранной в качестве проб из реакционного сосуда для определения концентрации озона в водной фазе с помощью озономера МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30), л;

$C_{оз.газ}$ – концентрация озона в газовой фазе реакционного сосуда, мг/л;

$C_{оз.вода}$ – концентрация озона в водной фазе, определенная с помощью озономера МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30), мг/л.

Далее учитывалась поправка на вытеснение части газовой фазы из реакционного сосуда, происходящее при введении порции обрабатываемого раствора:

$$G_{оз.р.с.ит.} = G_{оз.р.с.} - V_{обр.р.с.т.} \cdot C_{оз.газ}, \quad (9)$$

где $G_{оз.р.с.ит.}$ – количество озона в реакционном сосуде с учетом потери озона при вытеснении части газовой фазы из реакционного сосуда, мг;

$G_{оз.р.с.}$ – количество озона в реакционном сосуде, рассчитанное по формуле (8), мг;

$V_{обр.р.с.т.}$ – фиксированный объем обрабатываемого раствора, вводимый в реакционный сосуд, л;

$C_{оз.газ}$ – концентрация озона в газовой фазе реакционного сосуда, мг/л.

В выполненных исследованиях для облегчения расчетов объем вводимого обрабатываемого раствора $V_{обр.р.с.т.}$ принимался фиксированным, а его концентрация зависела от заданной удельной дозы озона и количества озона, рассчитанного по формуле (9).

С учетом $G_{оз.р.с.ит.}$ определялся объем исходного раствора органического вещества, который необходимо было ввести в реакционный сосуд в соответствии с заданной удельной дозой озона:

$$V_{исх.р.с.т.} = \frac{G_{оз.р.с.ит.}}{D_{уд.оз.} \cdot C_{исх.р.с.т.}}, \quad (10)$$

где $V_{исх.р.с.т.}$ – объем исходного раствора органического вещества, в котором содержится такая масса органического вещества, которая соответствует заданной удельной дозе озона, мл;

$G_{оз.р.с.ит.}$ – количество озона в реакционном сосуде с учетом потери озона при вытеснении части газовой фазы из реакционного сосуда, мг;

$D_{уд.оз.}$ – заданная удельная доза озона, мг озона/мг вещества;

$C_{исх.р.с.т.}$ – концентрация органического вещества в исходном растворе, мг/мл.

Далее объем $V_{исх.р.с.т.}$ доводился до фиксированного объема $V_{обр.р.с.т.}$, вводимого в реакционный сосуд через кран 13 с помощью присоединяемой через переходник воронки 15 (рис. 2) под уровень водной фазы с той целью, чтобы из верхней части реакционного сосуда в промывалку вытеснялась газовая фаза с практически неизменной концентрацией $C_{оз.газ}$. После введения обрабатываемого раствора с помощью разъемов реакционный сосуд отсоединялся от установки, при этом концы отсоединенных трубопроводов закрывались фторопластовыми пробками, и с помощью интенсивного встряхивания весь озон, находящийся в реакционном сосуде реагировал с органическим веществом, введенным с обрабатываемым раствором. Полнота проведения реакции контролировалась по отсутствию запаха озона при выпуске небольшого количества газовой фазы из реакционного сосуда. Для учета фактического количества озона, вытесненного в составе газовой фазы в промывалку, заполненную раствором соли Мора, производилось его титрометрическое определение перманганатным методом, описанном выше. В случае заметного расхождения фактически вытесненного количества озона с расчетным вводилась поправка к удельной дозе озона.

На проведение эксперимента по обработке органического вещества заданной удельной дозой озона затрачивалось время 1...2 минуты (от момента перепуска озона мимо реакционного сосуда до окончания введения обрабатываемого раствора). Поскольку период полураспада озона в газовой фазе при 20°C составляет несколько часов, а в дистиллированной воде при той же температуре – 20 минут [3], а также с учетом того, что основное количество озона находилось в газовой фазе, поправка на самораспад озона не вводилась.

После проведения реакции обработанный заданной удельной дозой озона раствор подвергался анализу.

ХПК исходного и обработанного заданной удельной дозой озона раствора красителя определялось стандартным арбитражным методом [2].

Спектры поглощения исходного и обработанного заданной удельной дозой озона раствора красителя снимались с помощью сканирующего спектрофотометра СФ-2000, с шагом сканирования 1 нм в диапазоне 190...750 нм. Использовались кварцевые кюветы с длиной оптического пути 50 мм.

Экспериментальная часть. С целью уточнения коэффициентов распределения озона между газообразной и водной фазами по

Таблица 1. Данные экспериментальных исследований по уточнению коэффициентов распределения озона

№ п/п	$t, ^\circ\text{C}$	$V_{вод.}$ л	$V_{газ.}$ л	$C_{оз.вода}$ мг/л	$G_{оз.ит.р.с.}$ мг	$G_{оз.ит.р.р.}$ мг	$G_{оз.р.с.}$ мг	$G_{оз.газ.}$ мг	$C_{оз.газ.}$ мг/л	R_t
1	0	1,0	1,104	15,6	52,4	1,6	54	38,4	34,8	0,45
2	10	1,0	1,104	15,5	60,7	3,7	64,4	48,9	44,3	0,35
3	19,5	0,4	1,704	27	176,9	10,1	187,0	176,2	103,4	0,26
4	21	0,4	1,704	10,4	71,5	2,9	74,4	70,2	41,2	0,25
5	30	1,0	1,104	11,2	83,3	6,2	89,5	78,3	70,9	0,16
6	34	1,0	1,104	5	55,1	3,6	58,7	53,7	48,6	0,10

Примечание:

t – температура внутри реакционного сосуда, °C;

$V_{вод.}$ – объем дистиллированной воды, находящейся в реакционном сосуде, л;

$V_{газ.}$ – объем газовой фазы, находящейся в реакционном сосуде, л;

$C_{оз.вода}$ – концентрация озона в водной фазе, определенная с помощью озономера МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30), мг/л;

$G_{оз.ит.р.с.}$ – количество озона, вступившего в реакцию с раствором соли Мора в реакционном сосуде, мг;

$G_{оз.ит.р.р.}$ – количество озона, вступившего в реакцию с раствором соли Мора в промывалке, мг;

$G_{оз.р.с.}$ – общее количество озона в реакционном сосуде до введения соли Мора (в газовой и водной фазах), мг;

$G_{оз.газ.}$ – количество озона в газовой фазе реакционного сосуда, мг;

$C_{оз.газ.}$ – концентрация озона в газовой фазе реакционного сосуда, мг/л;

R_t – коэффициент распределения озона между газообразной и водной фазами.

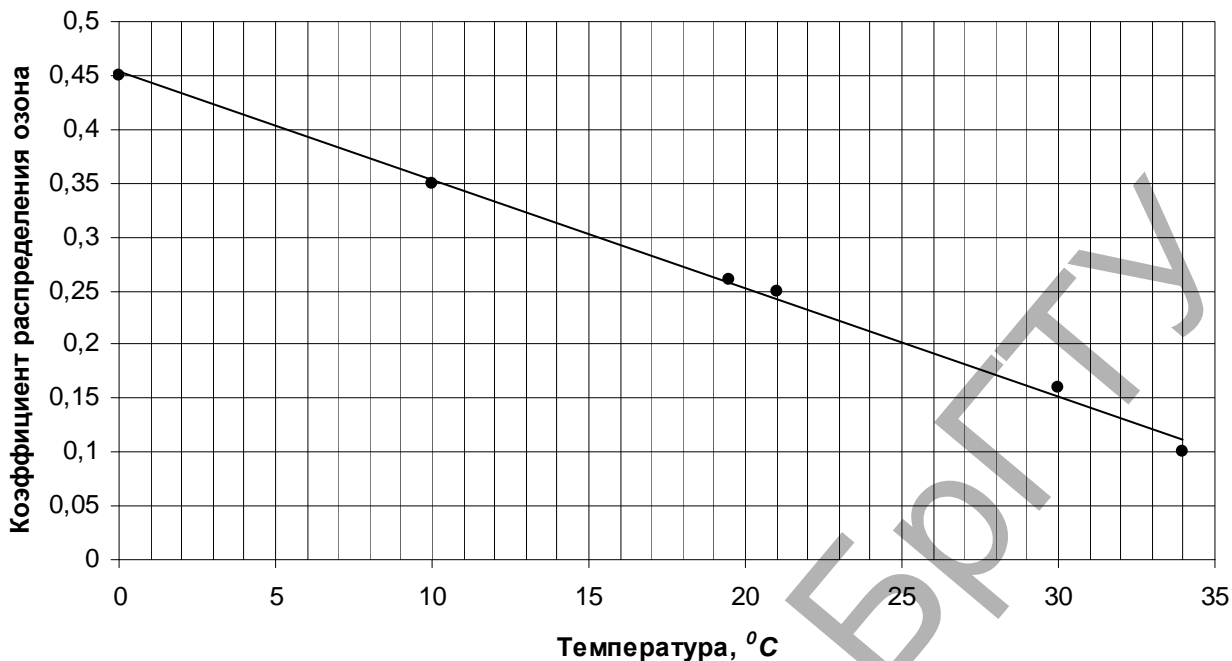


Рис. 3. Коэффициенты распределения озона между газовой и водной фазами в зависимости от температуры при атмосферном давлении

вышеприведенной методике (методическая часть, пункт 1) были выполнены исследования в диапазоне температур 0...34°C. Полученные данные, на основе которых были рассчитаны коэффициенты распределения озона между водной и газообразной фазами, представлены в таблице 1. Коэффициенты распределения озона округлялись до двух знаков после запятой.

На рисунке 3 представлена температурная зависимость коэффициента распределения озона между газовой и водной фазами, полученная в результате выполненных исследований.

При сравнении зависимости, представленной на рисунке 3, с результатами других исследователей (рис. 1) видно, что полученные авторами значения коэффициентов распределения меньше, чем у исследователей [3]. Это объясняется используемыми методами анализа. Исследователи [3] использовали йодометрический метод анализа озона, который, как было показано выше, дает завышенные результаты. В отличие от йодометрического метода, разработанный авторами метод анализа озона с раствором соли Мора достаточно точен. По форме зависимости, полученная авторами, наиболее близка зависимости, полученной Мейлфертом.

С использованием уточненных коэффициентов распределения озона было выполнено исследование влияния удельной дозы озона на глубину деструкции дисазокрасителя «Конго красный». Глубина деструкции оценивалась по сравнению значения ХПК и перманганатной окисляемости исходного раствора красителя со значениями ХПК и перманганатной окисляемости растворов красителя, обработанных различными удельными дозами озона. При этом снимались спектры поглощения вышеуказанных растворов. По спектрам поглощения в видимой области устанавливалась удельная доза озона, соответствующая полному разрушению исходного красителя в растворе, определяемая по исчезновению характерного для данного красителя пика поглощения на длине волны 498 нм. Наиболее вероятно, что деструкции подвергнулся только исходный краситель, но не продукты распада, поскольку хромофор красителя содержит ненасыщенные азосвязи, легко реагирующие с озоном. Данная удельная доза озона принималась минимальной. На рисунках 4, 5 приведены спектры поглощения исходного и обработанных различными удельными дозами озона растворов красителя «Конго красный» в различном масштабе. На рисунке 5 по исчезновению выпуклости на кривой поглощения на длине волны 498 нм можно наблюдать разрушение исходного красителя в растворе при удельной дозе озона 0,75 мг/мг

красителя, хотя присутствовало поглощение в видимой области, обусловленное окрашенными продуктами распада.

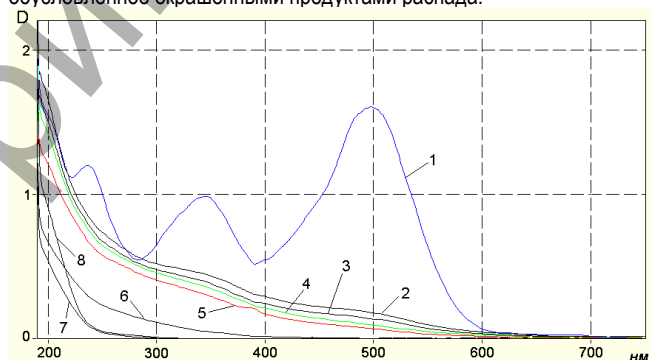
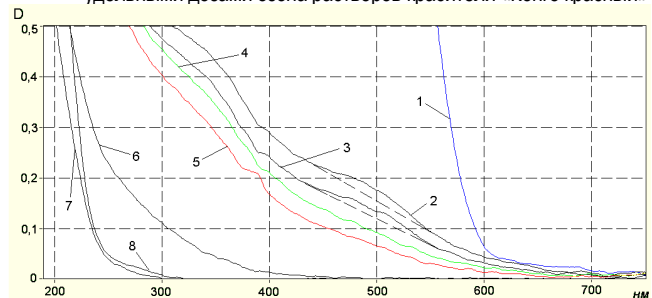


Рис. 4. Спектры поглощения исходного и обработанных различными удельными дозами озона растворов красителя «Конго красный»



1 – исходный раствор красителя «Конго красный» (концентрация 5 мг/л); 2 – удельная доза озона 0,6 мг/мг; 3 – удельная доза озона 0,7 мг/мг; 4 – удельная доза озона 0,75 мг/мг; 5 – удельная доза озона 0,8 мг/мг; 6 – удельная доза озона 1,5 мг/мг; 7 – удельная доза озона 2,25 мг/мг; 8 – удельная доза озона 3 мг/мг.

Рис. 5. Спектры поглощения обработанных различными удельными дозами озона растворов красителя «Конго красный» в увеличенном масштабе

После установления с помощью спектров поглощения минимальной удельной дозы озона, соответствующей полному разрушению исходного красителя (спектры 2, 3, 4, 5), было исследовано

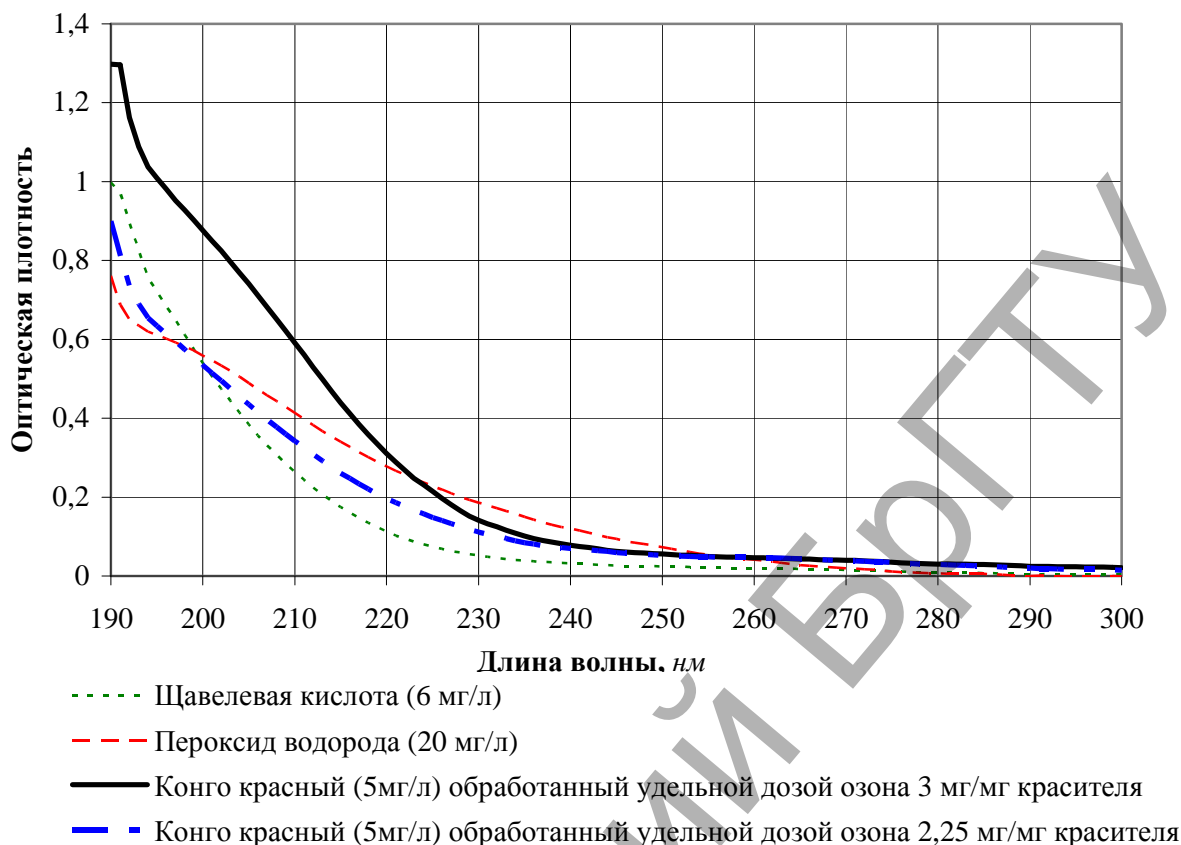


Рис. 6. Спектры поглощения растворов щавелевой кислоты и пероксида водорода в сравнении со спектрами поглощения раствора дисазокрасителя «Конго красный» (5 мг/л), обработанного высокими удельными дозами озона

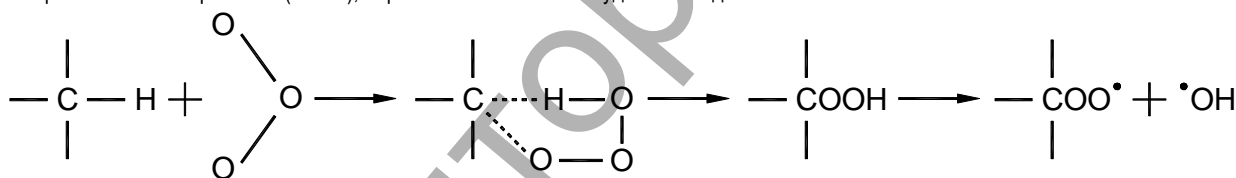


Рис. 7

влияние более высоких удельных доз озона, кратных минимальной удельной дозе (0,75 мг озона/мг красителя). Соответственно были исследованы дозы 1,5, 2,25, 3 мг озона/мг красителя. Полученные результаты показывают, что при увеличении удельной дозы озона происходит значительная деструкция продуктов распада красителя, что прослеживается по полному исчезновению поглощения в видимой области и значительному снижению уровня поглощения в ультрафиолетовой области выше 250 нм, характеризующей присутствием В-полос поглощения ароматических соединений [7, 8]. При больших исследованных удельных дозах озона (2,25 и 3 мг озона/мг красителя) на спектрах наблюдается поглощение в ультрафиолетовой области ниже 250 нм, которое, вероятнее всего, обусловлено низкомолекулярными продуктами распада, такими как спирты, кетоны, органические кислоты. В литературных источниках [1, 4] приводятся подробные данные протекания процесса деструкции ароматических соединений при взаимодействии с озоном, в результате которого образуются низкомолекулярные окиссоединения и гидроперекиси, которые при нормальных условиях реагируют с озоном очень медленно. Так, константы скорости реакций озона с низкомолекулярными карбоновыми кислотами, такими как муравьиная и глиоксалевая кислота, составляют 20...30 л/моль·с, что значительно ниже по сравнению с константами скорости реакций озона с ароматическими соединениями — 100...10000 л/моль·с [4].

На рисунке 6 приводятся спектры поглощения растворов щавелевой кислоты (6 мг/л) и пероксида водорода (20 мг/л) в сравнении со спектрами поглощения дисазокрасителя «Конго красный» (5 мг/л), обработанного удельными дозами озона 2,25 и 3 мг/мг красителя.

Данные вещества являются вероятными конечными продуктами деструкции ароматических соединений при обработке высокими удельными дозами озона.

При сравнении спектров, представленных на рисунке 6, прослеживается сходство кривых поглощения, что может служить подтверждением предположения об образовании низкомолекулярных органических окиссоединений (органических кислот, кетонов, спиртов и т.д.) при разрушении ароматических соединений высокими удельными дозами озона.

Увеличение поглощения в ультрафиолетовой области при удельной дозе озона 3 мг/мг красителя по сравнению с удельной дозой 2,25 мг/мг красителя можно объяснить образованием значительного количества органических перекисных соединений, образующихся по реакции [4] (рис. 7).

Для подтверждения вышеприведенного механизма окисления органических соединений озоном осуществлялась проверка присутствия окислителей в растворах красителя, подвергнутых озонированию, с помощью качественной реакции на окислители йодометрическим методом [5]. Результаты качественных реакций приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты качественных реакций определения окислителей в растворах красителя, обработанных различными удельными дозами озона

Удельная доза озона, мг/мг красителя	0	0,75	1,5	2,25	3
Присутствие окислителей в растворе	—	—	+	+	++

Таблица 3. Расчетные данные при озонировании раствора красителя «Конго красный» с использованием метода точного дозирования высоких удельных доз озона

$V_{р.с.}$ л	$V_{вод.}$ л	$V_{обр.р.аст.}$ л	$C_{исх.р.аст.}$ мг/мл	$D_{уд.оз.}$ мг/мг	R_t	$C_{оз.вода.}$ мг/л	$C_{оз.газ.}$ мг/л	$G_{оз.р.с.}$ мг	$G_{оз.р.с.ут.}$ мг	$V_{исх.р.аст.}$ мл
2,104	0,5	0,1	0,5	3	0,255	15	58,82	101,85	95,97	63,98
2,104	0,5	0,1	0,5	2,25	0,27	7,5	27,78	48,31	45,53	40,47
2,104	0,5	0,1	0,5	1,5	0,265	7,5	28,30	49,15	46,32	61,75
2,104	0,5	0,1	0,5	0,75	0,27	4,5	16,67	28,98	27,32	72,84

Примечание:

- $V_{р.с.}$ — объем реакционного сосуда, л;
- $V_{вод.}$ — объем дистиллированной воды, находящейся в реакционном сосуде, л;
- $V_{обр.р.аст.}$ — фиксированный объем обрабатываемого раствора, вводимый в реакционный сосуд, л;
- $C_{исх.р.аст.}$ — концентрация органического вещества в исходном растворе, мг/мл.
- $D_{уд.оз.}$ — удельная доза озона, мг/мг вещества;
- R_t — коэффициент распределения озона между газообразной и водной фазами;
- $C_{оз.вода.}$ — концентрация озона в водной фазе, определенная с помощью озономера МЕДОЗОН 245/8 (Ж-30), мг/л;
- $C_{оз.газ.}$ — концентрация озона в газовой фазе реакционного сосуда, мг/л;
- $G_{оз.р.с.}$ — общее количество озона в реакционном сосуде до введения обрабатываемого раствора красителя (в газовой и водной фазах), мг;
- $G_{оз.р.с.ут.}$ — количество озона в реакционном сосуде с учетом потери озона при вытеснении части газовой фазы из реакционного сосуда, мг;
- $V_{исх.р.аст.}$ — объем исходного раствора органического вещества, в котором содержится такая масса органического вещества, которая соответствует заданной удельной дозе озона, мл.

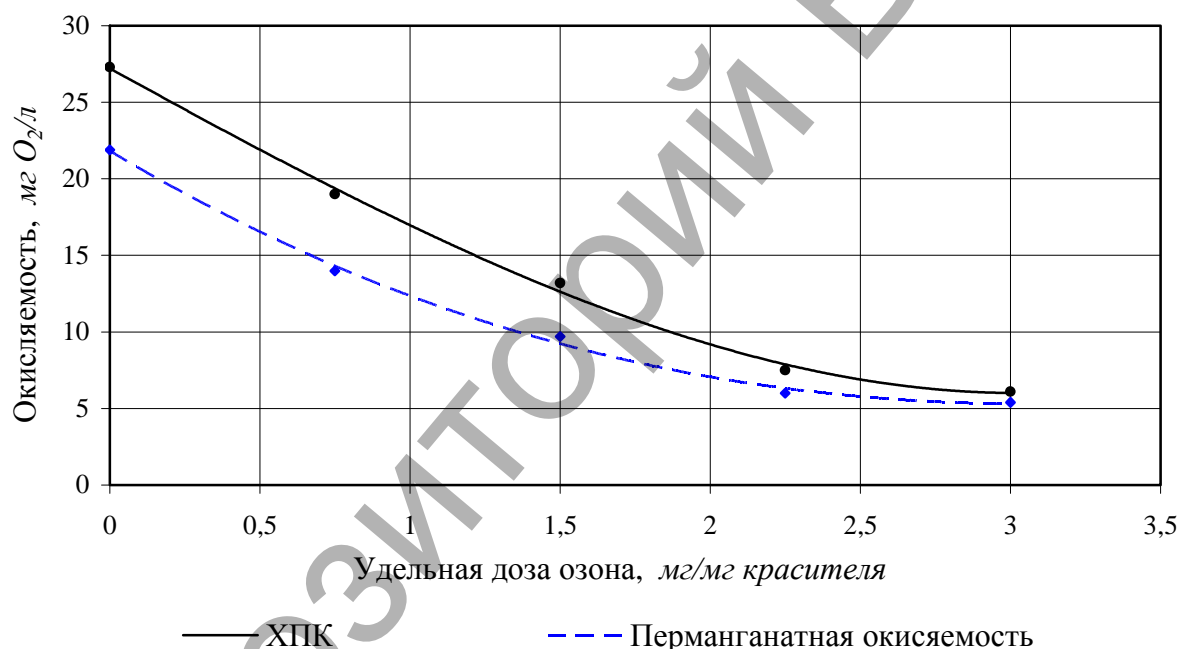


Рис. 7. ХПК и перманганатная окисляемость растворов красителя «Конго красный», обработанных различными удельными дозами озона

Исследование влияния удельной дозы озона на процесс деградации азокрасителя производилось с использованием вышеприведенной методики (методическая часть, пункт 2), исходя из необходимости получения достаточной для определения ХПК концентраций продуктов распада красителя в озонированном растворе. В таблице 3 приведены данные, на основании которых рассчитывался объем вводимого в реакционный сосуд исходного раствора красителя в зависимости от заданной удельной дозы озона, температуры в реакционном сосуде (в соответствии с которой по зависимости, представленной на рисунке 3, определялся коэффициент распределения R_t) и равновесной концентрации озона в водной фазе.

После обработки раствора красителя заданной удельной дозой озона производился расчет полученной концентрации раствора красителя в реакционном сосуде, которая бы получилась в результате смешения обрабатываемого раствора с находящейся в реакционном сосуде дистиллированной водой:

$$C_{исх.р.аст.р.с.} = \frac{C_{исх.р.аст.} \cdot V_{исх.р.аст.}}{V_{вод.} + V_{обр.р.аст.}}, \quad (11)$$

где $C_{исх.р.аст.р.с.}$ — исходная концентрации обрабатываемого раствора красителя в реакционном сосуде, мг/л;

$C_{исх.р.аст.}$ — концентрация органического вещества в исходном растворе, мг/мл;

$V_{исх.р.аст.}$ — объем исходного раствора органического вещества, в котором содержится такая масса органического вещества, которая соответствует заданной удельной дозе озона, мл;

$V_{вод.}$ — объем дистиллированной воды, находящейся в реакционном сосуде, л;

$V_{обр.р.аст.}$ — фиксированный объем обрабатываемого раствора, вводимый в реакционный сосуд, л.

Для сравнения полученных результатов значения ХПК и перманганатной окисляемости приводились к одинаковой исходной концентрации обрабатываемого раствора красителя в реакционном сосуде. На рисунке 7 приводятся зависимости ХПК и перманганатной окисляемости растворов исходного и обработанного различными дозами озона красителя «Конго красный», приведенные к исходной концентрации красителя 20 мг/л. При этом теоретическое значение ХПК данного раствора красителя при концентрации 20 мг/л составляет 30,4 мг O₂/л.

Данные, представленные на рисунке 7, показывают, что бихроматная и перманганатная окисляемости необработанного озонированного раствора красителя (при концентрации 20 мг/л) отличались более сильно, чем значения бихроматной и перманганатной окисляемости озонированных растворов красителя. С увеличением удельной дозы озона отношение бихроматной и перманганатной окисляемости стремилось к единице. При этом перманганатная окисляемость в большей степени характеризует содержание в исследуемой воде легкоокисляемых органических соединений, более подверженных процессам биологического окисления.

Заключение. В результате выполненных исследований на основе разработанного метода точного дозирования высоких удельных доз озона была исследована закономерность деградации дисазокрасителя «Конго красный» при озонировании, которая показала, что при увеличении удельной дозы озона увеличивается глубина деградации красителя, при этом образуются различные продукты распада. При удельной дозе озона, соответствующей разрушению хромофора красителя (0,75 мг озона/мг красителя) образуются продукты распада, имеющие спектры поглощения как в видимой, так и в ультрафиолетовой области. Вероятнее всего это нитро-, нитрозо- и оксипроизводные ароматических соединений, которые могут представлять высокую опасность для живых организмов. При этом, хотя значения бихроматной и перманганатной окисляемости и уменьшаются по сравнению с необработанным раствором красителя, но еще достаточно высоки. При удельной дозе озона 1,5 мг/мг красителя на спектре наблюдается практически полное исчезновение поглощения в видимой области и значительное снижение поглощения в ультрафиолетовом диапазоне выше 250 нм. Это свидетельствует о том, что происходит глубокая деградация первичных продуктов распада красителя. При последующем увеличении дозы озона до 2,25 мг/мг красителя практически полностью исчезает поглощение в ультрафиолетовом диапазоне выше 250 нм, что говорит о полном разрушении ароматических соединений с накоплением в обработанном растворе низкомолекулярных органических окислительных соединений, в основном органических кислот. Как известно, данные вещества

легко удаляются при осуществлении биологической очистки на городских очистных сооружениях. При введении максимальной исследованной удельной дозы озона 3 мг/мг красителя дальнейшего снижения поглощения в ультрафиолетовой области выше 250 нм не происходило, но увеличивалось поглощение в ультрафиолетовой области ниже 250 нм. Это можно объяснить тем, что при данной удельной дозе озона ароматические и другие высокомолекулярные соединения полностью деструктурируются, а образующиеся в результате реакции низкомолекулярные органические кислоты и другие окислительные соединения довольно устойчивы к действию озона, вместе с тем образующиеся в заметных количествах перекисные соединения могут обуславливать увеличение поглощения в ультрафиолетовой области ниже 250 нм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что максимальная исследованная удельная доза озона была избыточной.

Данные наблюдения косвенно подтверждаются результатами изменения ХПК и перманганатной окисляемости обработанных растворов. При высоких удельных дозах озона данные показатели сближаются, что говорит об образовании в растворе сравнительно легко окисляемых как химическими, так и биологическими способами органических веществ.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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.
2. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
3. Кожин, В.Ф. Озонирование воды / В.Ф. Кожин, И.В. Кожин. – М.: Стройиздат, 1974. – 159 с.
4. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 324 с.
5. Аналитическая химия. Химические методы анализа / О.М. Петрухин [и др.]; под общ. ред. О.М. Петрухина – М.: Химия, 1992. – 400 с.
6. Крикунова, К.Ф. Технический анализ при отделке тканей и трикотажных изделий / К.Ф. Крикунова, И.В. Крикунова. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 256 с.
7. Сильверштейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверштейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 590 с.
8. Берштейн, И.Я. Спектрометрический анализ в органической химии / И.Я. Берштейн, Ю.Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 199 с.

Материал поступил в редакцию 12.05.11

BELOV S.G., NAUMCHIK G.O. Working out of the method of precise measuring of high specific doses of ozone while treating water

The article deals with the problems connected with precise measuring of ozone which appears while working out of ozone technologies of purification water. The method of precise of high specific doses of ozone on the basis of usage of fixed volume of gaseous ozone oxygen mixture has been offered for the first time. The chemical method of ozone analysis with usage of Mor salt has been worked out. It's necessary to add that the given method doesn't contain the drawbacks of iodine metrical method. The coefficient of ozone distribution between gaseous and water phases in even state have been specified. The influence of specific ozone dosage on COD of products of azodye-stuff destruction has been shown in the article.

УДК 628.316

Яловая Н.П., Строкач П.П., Борсук И.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Введение. Поверхностный сток с территории городов и промышленных предприятий является интенсивным фактором антропо-

генной нагрузки на природные водные объекты. Обусловлено это тем, что при существующих системах очистки хозяйственно-бытовых

Строкач Петр Павлович, к.т.н., профессор кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Яловая Наталья Петровна, к.т.н., доцент, директор института повышения квалификации и переподготовки кадров Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Борсук Ирина Павловна, инженер Коммунального унитарного предприятия «Брестское дорожно-эксплуатационное предприятие».

Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология