

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им.
М.В. Ломоносова

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Д.В. Скобельцына

Н.А. Аристова, И.М. Пискарев

Генераторы озono-гидроксильной смеси и их применение.

Препринт НИИЯФ МГУ 2005-15/781

Москва 2005 г

УДК 66.094.3-926.214
ББК 35.119
П34

N.A. Aristova, I.M. Piskarev
E-mail: piskarev@depni.sinp.msu.ru

Generators of ozone-hydroxyl mixture and its application.
Preprint SINP MSU 2005-15/781

New type devices were created - ozone-hydroxyl mixture generators. Main physical effect, used in devices, is electric sparkling corona discharge on gaseous phase with aqueous vapor. Scientific basis for creation and transport of ozone-hydroxyl mixture is briefly discussed, arrangement and connection schemes of generators are described. Experimental results of generators application for drinking water treatment, wastewater purification, iron and oxygen removal is described.

Пискарев И.М.
Генераторы озono-гидроксильной смеси и их применение. Препринт НИИЯФ МГУ 2005-15/781/ Н.А. Аристова, И.М. Пискарев
М.: Изд-во УНЦ ДО, 2005. - 26 с.

Созданы приборы нового типа - генераторы озono-гидроксильной смеси. Основным физическим эффектом, который используется в приборах, является вспышечный коронный электрический разряд в газе при наличии паров воды. Кратко рассмотрены научные основы образования и транспортировки озono-гидроксильной смеси, устройство и схемы включения генераторов. В качестве примеров применения генераторов описаны результаты экспериментов по подготовке питьевой воды, очистке сильно загрязненной сточной воды, удалению железа и кислорода из воды.

© Аристова Н.А., Пискарев И.М.

© НИИЯФ МГУ. 2005

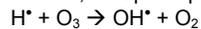
СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
1. Образование окислителей и восстановителей при электрическом разряде.	4
2. Свойства озono-гидроксильной смеси.	5
2.1. Условия возникновения.	5
2.2. Транспортировка смеси.	6
3. Устройство генератора озono-гидроксильной смеси.	7
4. Включение генераторов озono-гидроксильной смеси.	7
4.1. Проточная схема.	8
4.2. Схема с возвратом неизрасходованного озона.	8
5. Применение генераторов озono-гидроксильной смеси.	10
5.1. Очистка и обеззараживание питьевой воды.	10
5.1.1. Параметры и лечебные свойства воды.	13
5.2. Предварительная обработка сильно загрязненных сточных вод.	17
5.2.2. Статистика срывов БХУ за 1997 - 2004 годы.	18
5.3. Очистка сильно загрязненных водоемов.	20
5.4. Обезжелезивание шахтных вод.	23
5.4.1. Механизмы удаления железа из воды.	23
5.4.2. Эксперимент по обезжелезиванию воды.	24
5.5. Удаление кислорода из воды.	25

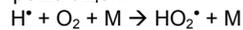
1. Образование окислителей и восстановителей при электрическом разряде.

Под действием электрического разряда в газе при малой плотности тока, также как и на пучке ускоренных электронов, возникает слабоионизованная низкотемпературная плазма, состоящая из высоковозбужденных ионизованных молекул, распад которых приводит к образованию окислителей и восстановителей. В частности, в присутствии паров воды, окислителями являются радикалы OH^* , HO_2^* и молекулы H_2O_2 , восстановителями - H^* , H_2 и гидратированный электрон. Если плазма электрически нейтральна, то в силу закона сохранения заряда число окислителей равно числу восстановителей. Если плазма оказывается электрически заряженной, то равновесие окислителей - восстановителей смещается (также в силу закона сохранения заряда). В плазме, заряженной в среднем отрицательно, будут преобладать процессы восстановления, а в плазме, заряженной положительно - процессы окисления.

Равновесие окислителей - восстановителей может быть сдвинуто введением в газовую фазу веществ, обладающих окислительными или восстановительными свойствами. Так, введение кислорода в зону электрического разряда смещает равновесие в сторону окисления, так как образуется озон, который трансформирует восстановители в окислители.



Возможна реакция преобразования радикала H^* с участием только кислорода, но она протекает с участием третьей частицы, и роль этой частицы является решающей.



Если среда оказывается заряженной отрицательно, и в неё впрыскиваются электроны, то в присутствии паров воды образование гидратированных электронов $e \rightarrow e_{\text{aq}}$ может стать основным первичным процессом. В такой среде будет преобладать восстановление.

Рекомбинация электронов с положительными ионами подавлена из-за нехватки положительных ионов. Для того, чтобы первичный впрыснутый заряд был намного больше вторичного, возникающего при столкновениях первичных электронов с молекулами газа, напряженность поля в зазоре должна быть меньше критической, чтобы при столкновениях электронов с молекулами газовой среды не происходила вторичная ионизация. Для этого зазор между электродами должен быть достаточно большой. Электрическое поле, создаваемое электродами, экранируется впрыснутыми электронами, так что заряды быстро не рассасываются и область с высоким зарядом сохраняется.

При уменьшении зазора эффект восстановления должен пропасть.

Рассмотрим возможные механизмы образования среды, в которой преобладают восстановители.

1. Возбужденные молекулы воды разрушаются с образованием ионов, а электроны захватывают молекулы воды и становятся гидратированными:



Гидратированный электрон превращает ион водорода в атом (радикал) в присутствии третьей частицы.



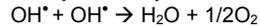
Ионы OH^- остаются без изменения, заряд среды определяется числом впрыснутых электронов. В результате среда становится сильно

восстановительной, и количество восстановителей равно числу впрыснутых электронов.

2. Другим возможным механизмом является распад на начальной стадии возбужденных молекул воды с образованием радикалов:



Молекулы воды разрушаются на радикалы. В парах воды впрыснутые электроны становятся гидратированными. Гидратированные электроны превращают радикалы OH^* в неактивные ионы OH^- . Остающиеся атомы водорода обладают восстановительными свойствами. Часть гидроксильных радикалов могут погибнуть во взаимодействиях между собой:



Возможно образование воды:



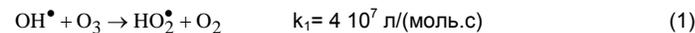
Последний процесс невозможен без участия третьей частицы М. Может случиться так, что третья частица будет подавлять процесс образования воды и гибель гидроксильных радикалов во взаимодействиях между собой будет преобладать. Тогда выход радикалов-восстановителей H^* может быть существенно больше количества впрыснутых электронов.

Процессы восстановления под действием электрического разряда были использованы Борисенко А.В. для очистки технологических газов тепловых электростанций. Следует подчеркнуть, что восстановление углекислого газа до атомарного углерода невозможно, на это нужно затратить слишком много энергии, а именно, всю энергию, полученную от сгорания углерода. При небольших затратах энергии можно восстановить углекислый газ до сложных углеродных и углеводородных структур, например, до фуллеренов.

2. Свойства озono-гидроксильной смеси.

2.1. Условия возникновения.

При вспышечном коронном электрическом разряде с малой плотностью тока в среде паров воды и кислорода воздуха образуются радикалы OH^* и H^* , а также озон. В присутствии большого количества озона, генерируемого при электрическом разряде, если $[\text{O}_3] \gg [\text{H}^*], [\text{OH}^*], [\text{HO}_2^*]$ происходят реакции:



* Константа скорости реакции (3) пересчитана в двухчастичную для случая, когда третья частица М - азот (разряд на воздухе).

Атомы (радикалы) H^* превращаются в радикалы OH^* , в газовой фазе остаются радикалы OH^* и HO_2^* , которые при малой концентрации не погибают мгновенно во взаимодействиях между собой (реакции 3, 4), а, взаимодействуя с озоном, превращаются один в другой: $\text{OH}^* \leftrightarrow \text{HO}_2^*$. Наличие большого количества озона

дает возможность значительное время сохранять радикалы в динамике и транспортировать озono-гидроксильную смесь за пределы реактора. Радикалы HO_2^\bullet являются малоактивными, они «консервируют» радикалы OH^\bullet . Основную роль в реакциях озono-гидроксильной смеси играют гидроксильные радикалы. Выход озона в генераторах озono-гидроксильной смеси составляет 30 г на 1 кВт.ч, что близко к выходу в озонаторах, работающих на воздухе. Энергетические затраты на образование озона и радикалов OH^\bullet при вспышечном коронном электрическом разряде составляют $\sim 2 (100 \text{ эВ})^{-1}$ и $0,32 (100 \text{ эВ})^{-1}$ соответственно. При наносекундном коронном стримерном электрическом разряде (НКСР) выход озона сохраняется, а выход радикалов возрастает до $1,5 (100 \text{ эВ})^{-1}$. Таким образом, суммарный выход окислительных эквивалентов (активных частиц, обладающих окислительной способностью) при электрическом разряде примерно такой же, как при радиационно-химическом процессе.

2.2. Транспортировка смеси.

Время установления стационарной концентрации определяется скоростью реакции (3). Расходование радикалов в этой реакции второго порядка описывается соотношением:

$$[\text{OH}^\bullet] = [\text{OH}^\bullet]_0 / (1 + k_3 [\text{OH}^\bullet]_0 t) \quad (5)$$

В случае вспышечного коронного электрического разряда между твердым электродом и поверхностью воды при напряжении на электроде минус 10 кВ и токе разряда с одного электрода порядка 0,1 мА характерные стационарные концентрации активных частиц равны: $[\text{O}_3] \sim 10^{-5}$; $[\text{OH}^\bullet] \sim 10^{-9}$ и $[\text{HO}_2^\bullet] \sim 10^{-7}$ моль/л. Отсюда время уменьшения $[\text{OH}^\bullet]$ в три раза будет равно $t_{1/3} \sim 0,1$ с. Время уменьшения исходной концентрации озона $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в три раза в реакциях (1) и (2) при движении смеси, извлеченной из реактора, будет порядка $\tau_2 \sim 1 - 2$ с.

Таким образом, озono-гидроксильную смесь при стационарной концентрации активных частиц, получаемой при вспышечном коронном электрическом разряде, можно транспортировать на значительные расстояния (до 50 см) и время жизни такой смеси порядка секунды. Однако в такой смеси заметная доля первично образовавшихся частиц успеет уже израсходоваться. При времени транспортировки меньше 0,1 сек (длина трубки меньше 10 см) возможен унос из реактора практически всех радикалов, генерируемых в разряде. Аналогичная ситуация имеет место при наносекундном стримерном коронном электрическом разряде. Научные основы упомянутых здесь процессов рассмотрены на сайте <http://depni.sinp.msu.ru/~piskarev>

3. Устройство генератора озono-гидроксильной смеси.

Схема генератора озono-гидроксильной смеси представлена на рис. 1. На электроды 3 через резисторную матрицу 1 подается высокое напряжение 10 кВ отрицательной полярности относительно земли. Вспышечный коронный электрический разряд зажигается между электродами 3 и поверхностью жидкости 4. Для охлаждения прибора через него осуществляется проток воды со скоростью 0,5 - 1 л/мин. Озono-гидроксильная смесь высасывается из генератора потоком рабочего газа (обычно - воздуха).

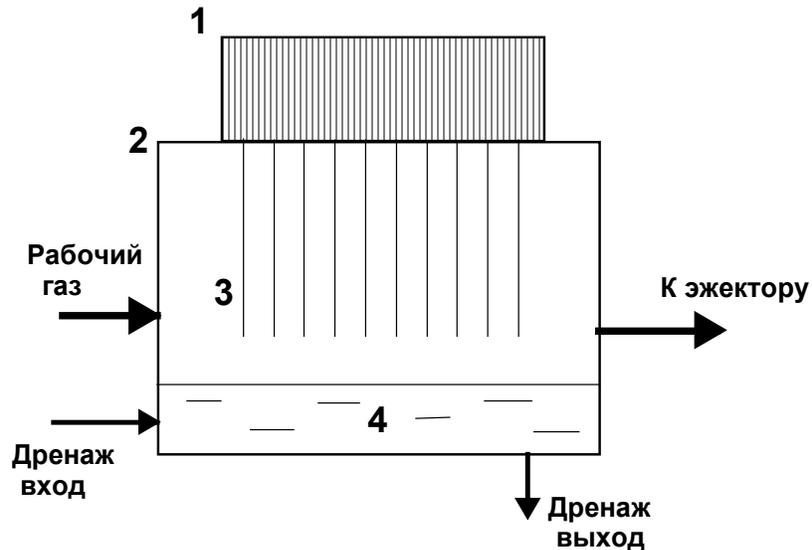


Рисунок 1. Эскиз генератора озono-гидроксильной смеси. 1 - резисторная матрица; 2 - разрядная полость генератора; 3 - разрядные электроды; 4 - вода.

4. Включение генераторов озono-гидроксильной смеси.

Возможны два варианта включения генератора в технологическую схему обработки жидкости: проточная схема, когда озono-гидроксильная смесь высасывается из генератора и смешивается с обрабатываемой жидкостью, и схема с возвратом неизрасходованного озона, когда озон, оставшийся после обработки жидкости, отделяется от неё и возвращается обратно в генератор. Первую схему целесообразно применять при обработке сильно загрязненной воды с химическим поглощением кислорода (ХПК) не менее 700 мг О/л, вторую - при ХПК воды меньше 100 мг О/л.

4.1. Проточная схема.

Схема подключения генератора представлена на рис. 2. Озоно-гидроксильная смесь высасывается из генератора эжектором 2 и смешивается с водой в кавитаторе-смесителе 3.

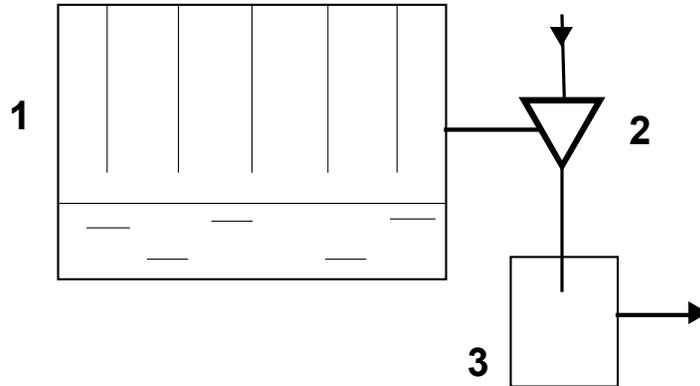


Рисунок 2. Проточная схема включения генератора озоно-гидроксильной смеси: 1 - генератор, 2 - эжектор, 3 - кавитатор-смеситель.

4.2. Схема с возвратом неизрасходованного озона.

Схема включения представлена на рис. 3. Озоно-гидроксильная смесь высасывается из генератора 1 эжектором 2 и поступает в промежуточную ёмкость 3. Воздушная полость ёмкости 3 соединена с воздушной полостью генератора 1. Все газы, отделившиеся от жидкости в ёмкости 3, (в том числе и озон) поступают обратно в генератор 1. Концентрация озона возрастает и достигает стационарного уровня примерно через 15 минут после включения электрического разряда. По мере расходования кислорода происходит его подсос из воздуха через клапан 5. Обработанная жидкость, содержащая растворенный озон, вытекает из генератора через сливную трубу 4. Схемы на рисунках 3а и 3б отличаются размером промежуточной ёмкости 3.

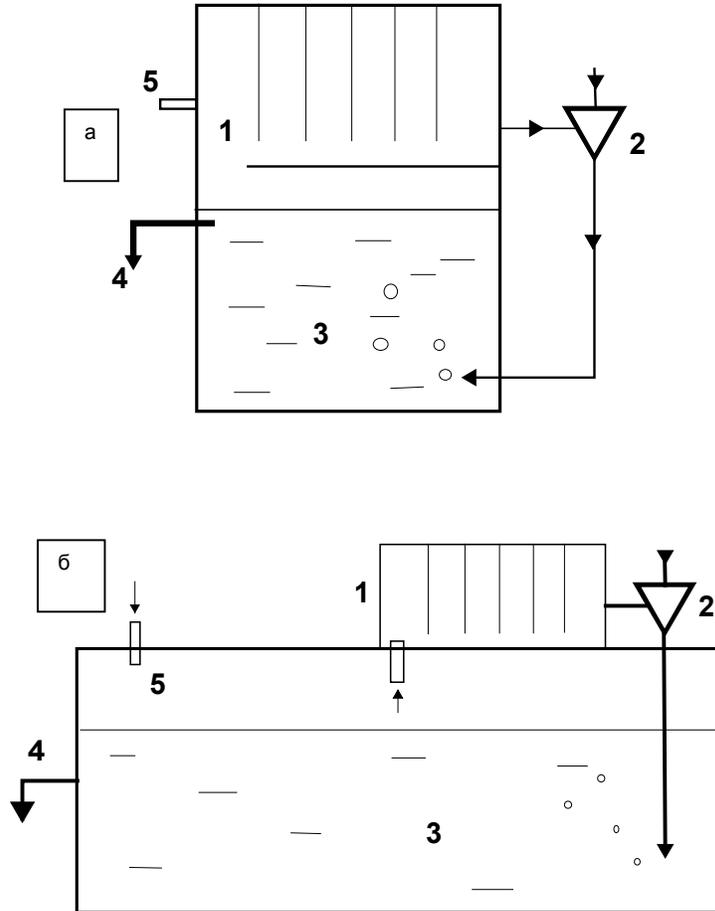


Рисунок 3. Схема включения генератора с возвратом неизрасходованного озона: 1 - разрядная газовая полость генератора, 2 - эжектор, 3 - промежуточная ёмкость, 4 - слив обработанной воды, 5 - подача свежего воздуха. а) Схема для потока воды не более 3 м³/ч. б) - Схема для потока воды не менее 5 м³/ч. Схемы а) и б) отличаются размерами промежуточной емкости 3.

5. Применение генераторов озono-гидроксильной смеси.

Генерирование химически активных частиц электрофизическими методами связано с затратами энергии. Поэтому чем больше загрязнений в воде и чем больше активных частиц нужно для их разложения - тем тем выше стоимость обработки. Полная очистка воды с большим уровнем загрязнений электрофизическими методами, к которым относится генерирование озono-гидроксильной смеси, возможна, но экономически невыгодна. Экономически допустимы два варианта использования генераторов: очистка воды с относительно малым уровнем загрязнений (химическое поглощение кислорода не более 100 мг О/л) и для дополнительной обработки сильно загрязненных сточных вод совместно с другими методами. В первом случае концентрация загрязнений невелика, для их разложения требуется относительно мало активных частиц, и расход энергии невелик (порядка 40 Вт.час на 1 м³ воды). К этому варианту относится очистка и обеззараживание питьевой воды, воды плавательных бассейнов, доочистка и обеззараживание воды, обработанной биохимическими методами. Во втором случае высокую химическую активность радикалов можно использовать для того, чтобы инициировать цепные реакции окисления органических примесей в больших объемах воды. Протекание цепных реакций сильно снижает расход энергии, на один первичный радикал возможно окисление от 100 до 1000 молекул органических веществ. Сточная вода, предварительно обработанная озono-гидроксильной смесью, лучше усваивается бактериями. Ко второму варианту можно отнести предварительную обработку сточных вод различных производств перед стадией биохимической очистки.

5.1. Очистка и обеззараживание питьевой воды.

Основы метода. Вода из многих природных источников имеет хороший состав, однако она загрязнена. Традиционно применяемые для механической очистки воды высокоэффективные фильтры частично или практически полностью задерживают все вещества, содержащиеся в воде. Вода обедняется солями, что отрицательно влияет на здоровье человека. Если фильтр частично пропускает растворенные в воде соли, то он будет пропускать и маленькие молекулы хорошо растворимых в воде ядов, таких как цианиды, формальдегид.

Высокоэффективные фильтры (нанофильтрация, обратный осмос) кроме того, что лишают воду всех солей, ещё и разрушают надмолекулярную структуру воды. Тем самым вода становится не только не полезной, но даже вредной для здоровья. Установлено, что вода, обработанная обратным осмосом, подавляет развитие организмов и нарушает психику подопытных животных. Употребление дистиллированной воды повышает риск онкологических заболеваний. Поэтому широкое применение высокоэффективных фильтров нельзя считать хорошим решением задачи очистки воды. Предпочтительным методом очистки является удаление из воды вредных примесей с сохранением её надмолекулярной структуры и естественного солевого состава.

Идеальным способом очистки воды является полное окисление всех содержащихся в ней примесей. Хорошо известна и широко применяется очистка воды методом озонирования. Однако озон - селективный окислитель. Имеется много веществ, которые практически не взаимодействуют с озоном. Кроме того, применение сильных окислителей (хлор, озон) для разложения органических соединений приводит к появлению вторичных соединений (хлорорганика, озониды), токсичность которых может быть выше токсичности исходных веществ. Только гидроксильные радикалы полностью окисляют все соединения до уровня

нейтральных солей. В частности, органические соединения окисляются радикалами до углекислого газа и воды. В настоящее время за рубежом интенсивно развивается новое направление, основанное на использовании в качестве окислителей гидроксильных радикалов, которое получило название "улучшенные окислительные технологии" (Advanced Oxidation Technologies, AOT's).

На основе генератора озono-гидроксильной смеси реализован новый подход к задаче очистки воды, заключающийся в том, что осуществляется окисление всех веществ, растворенных в воде. При этом полностью сохраняется состав растворенных в воде солей. Ионы тяжелых металлов, содержащиеся в воде, превращаются в нерастворимые карбонаты и выпадают в осадок. В нерастворимые соединения переходят и соли жесткости. Нерастворимые соли, а также соли, выпадающие в осадок после стадии окисления, кристаллизуются и оседают на дно фильтра-отстойника, либо задерживаются простым песчаным фильтром. Если в процессе обработки в разрядную камеру генератора подавать чистый кислород, то вода становится насыщенной кислородом и его активными формами и приобретает целебные свойства.

Установка для очистки воды озono-гидроксильной смесью состоит из генератора, в который вмонтирован эжектор с узлом кавитации, и угольного (кокосового) фильтра. Фильтр предназначен в первую очередь для нейтрализации активных частиц, остающихся в воде. Озono-гидроксильная смесь высасывается из генератора эжектором, через который проходит обрабатываемая вода, и смешивается с водой в кавитаторе. Кавитация намного увеличивает эффективность взаимодействия веществ, находящихся в жидкой и газообразной фазе. Гидроксильные радикалы полностью окисляют все вещества, растворенные в воде.

В отличие от озона, гидроксильные радикалы являются универсальным окислителем, их реакционная способность в миллионы раз больше реакционной способности озона. Поэтому степень очистки воды озono-гидроксильной смесью намного выше, чем при обработке только озонem. Особенно эффективен новый метод очистки воды при малом содержании примесей (как в случае речной воды), так как расход электроэнергии на генерацию необходимого количества активных частиц будет мал. В очищенной воде остается растворенный озон (от 1 до 3 мг/л). Такой концентрации озона достаточно для полной дезинфекции воды. Воду непосредственно с выхода генератора (не пропуская её через угольный фильтр) можно использовать для дезинфекции посуды, рук, пищевых продуктов.

Перед тем, как поступить к потребителю, вода должна пройти стадию разложения активных частиц. Для этого вода пропускается через угольный (кокосовый) фильтр. Фильтр полностью поглощает все радикалы, находящиеся в воде, и почти полностью разлагает озон. При взаимодействии озона с углеродом образуются карбонат-ионы, продуктом реакции карбонат-ионов с ионами металлов, находящимися в воде, являются нерастворимые карбонаты, выпадающие в осадок. Тем самым осуществляется удаление из воды тяжелых металлов, в частности, железа. Остаточный озон консервирует воду, разливаемую в бутылки, что позволяет долго хранить воду без ухудшения ее качества.

Соли жесткости, растворенные в воде, переходят в нерастворимую форму: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{CO}_3$. В обычной воде этот процесс происходит на горячих поверхностях (стенках чайника или нагревательных элементах), поэтому они покрываются налетом карбоната кальция. После обработки воды

предлагаемым способом карбонат образуется во взвешенном состоянии и не оседает на горячих поверхностях.

Очистке с помощью разработанной установки может подвергаться речная вода, прошедшая предварительную очистку от механических примесей; вода из водопровода с характеристиками, не соответствующими санитарным нормам на питьевую воду; вода из артезианских скважин и других природных источников.

Последовательность процессов, происходящих в установке, выглядит следующим образом.

- 1) Генерация химически активных частиц: гидроксильных радикалов, озона, перекиси водорода.
- 2) Контактное взаимодействие газовой смеси, содержащей активные частицы, с потоком жидкости.
- 3) Кавитация (образование паро-газовых пузырьков в жидкости) и перемешивание обрабатываемой жидкости с озono-гидроксильной смесью.
- 4) Окисление органических и неорганических примесей воды.
- 5) Насыщение воды активными формами кислорода и самим кислородом.
- 6) Отделение неиспользованного газа от потока жидкости.
- 7) Нейтрализация радикалов, накопившихся в жидкости.
- 8) Перевод ионов тяжелых металлов в нерастворимые карбонаты.
- 9) Отделение нерастворимого осадка.

Схема обработки питьевой воды представлена на рисунке 4.

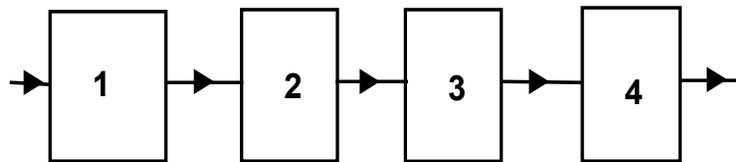


Рис. 4. Схема обработки питьевой воды с использованием генератора озono-гидроксильной смеси. 1 - грубый механический фильтр (если забор воды осуществляется из открытого водоема); 2 - генератор озono-гидроксильной смеси; 3 - угольный фильтр; 4 - быстрый песчаный фильтр.

В зависимости от потока воды генератор включается по схеме, представленной на рис. 3а или 3б. Промежуточная емкость 3 на рис 3 должна быть такой, чтобы среднее время удержания воды было не менее 1 мин. После обработки вода может поступать непосредственно потребителю, либо в накопительную емкость. Если поток очищаемой воды относительно небольшой ($\sim 1 \text{ м}^3/\text{час}$), генератор включается по схеме, представленной на рисунке 3а. Такая схема может быть использована для очистки воды на предприятиях общественного питания, при бутилировании воды, для снабжения водой индивидуального потребителя. В этом случае объем емкости 3 составляет 10 - 15 литров. Если с помощью озono-гидроксильной смеси проводится очистка воды для поселка, то емкость 3 должна иметь объем от сотен литров до десятков кубометров, и генератор подключается по схеме, представленной на рис. 3б.

5.1.1. Параметры и лечебные свойства воды.

Возможно производство воды трех типов: а) очищенная вода с низким окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП); б) очищенная вода, насыщенная активными формами кислорода и самим кислородом; в) дезинфицирующая жидкость. Характеристика разных видов воды приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика разных видов воды, получаемой с применением озono-гидроксильной смеси.

Характеристика	Тип воды		
	Очищенная, с низким ОВП	Очищенная, насыщенная кислородом.	Дезинфицирующая жидкость.
ХПК (бихроматная окисляемость)	Не более 3 мг О/л *	Не более 3 мг О/л*	Не более 3 мг О/л*
Содержание вредных веществ	Существенно ниже ПДК	Существенно ниже ПДК	Существенно ниже ПДК
рН (норма 6 - 9)	От 7,4 до 8	От 7,0 до 7,5	От 6,7 до 7,5
ОВП	+ (50 - 70) мВ	+ (150 - 200) мВ	+ (800 - 900) мВ
Содержание перекиси водорода	0,2 - 0,5 мг/л	~ 0,5 мг/л	~ 0,5 мг/л
Содержание кислорода	8 - 10 мг/л	10 - 35 мг/л	10 - 15 мг/л
Содержание озона на выходе из установки	~ 0,5 мг/л	~ 0,5 мг/л	1 ÷ 3 мг/л
Содержание солей	Не менее, чем в исходной воде	Не менее, чем в исходной воде	Не менее, чем в исходной воде

*) При ХПК исходной воды не более 100 мг О/л.

Очищенная вода не содержит вредных для здоровья веществ, полностью сохраняет солевой состав, имеет низкий ОВП.

Вода, насыщенная кислородом, обладает целебными свойствами.

Дезинфицирующая жидкость обладает обеззараживающим действием благодаря содержанию в ней озона и перекиси водорода.

Величина окислительно-восстановительного потенциала является важной характеристикой воды. Влияние величины и знака ОВП на характер электрохимических процессов в пробе этой воды характеризуется в таблице 2.

Результаты измерения характеристик воды из разных источников представлены в таблице 3.

Таблица 2. Характеристика воды с разной величиной ОВП с точки зрения электрохимии.

Величина и знак окислительно-восстановительного потенциала (ОВП)		
Отрицательная ($E < 0$)	Около нуля (от 0 до +100 мВ)	Положительная (больше +200 мВ)
Поддерживает процессы восстановления (омолаживание организма)	Вода нейтральна	Поддерживает окислительные процессы (старение организма)

Таблица 3. Некоторые свойства воды из разных источников.

Источник воды	Окислительно-восстановительный потенциал	pH (норма 6 - 9)	Содержание кислорода	Характеристика воды
Водопроводная сырая	200 - 350 мВ	6,9 - 7,5	5 - 6 мг О/л	Не рекомендуется для питья
Водопроводная кипяченая	65 мВ	7,6	5 мг/л	Вода нейтральна
Селивановская, бутылка 2 л	53 мВ	7,8	5 мг О/л	Вода целебная
Селивановская, бутылка 19 л	231 мВ	6,16	4 мг О/л	Не рекомендуется для питья
Святая вода (из церкви)	104 мВ	7,9	6 мг О/л	Вода целебная
Талая вода	80 - 120 мВ	7,9 - 8,1	6 мг О/л	Вода полезная
Родниковая вода	200 мВ	7,1	6 мг О/л	Вода нейтральна
Старомытищенская, бутылка 5 л	195 мВ	6,4	5 мг О/л	Вода нейтральна
Очищенная озон-гидроксильной смесью	70 - 110 мВ	7,1 - 7,8	10 - 11 мг О/л	Вода нейтральна
Очищенная озон-гидроксильной смесью, кипяченая	9 мВ	8,16	6 мг О/л	Вода полезная
Очищенная озон-гидроксильной смесью, оксигенизированная	190 мВ	7,3	10 - 35 мг О/л	Вода целебная

Сравнение приведенных здесь характеристик воды показывает, что сырая водопроводная вода имеет высокий ОВП и непосредственно для питья не рекомендуется. Кипячение воды существенно улучшает ее характеристики, хотя имеется много загрязняющих примесей, которые при кипячении сохраняются. Питьевая вода, продаваемая в бутылках, даже одной марки, имеет широкий разброс свойств (от целебной до едва соответствующей санитарным нормам). Святая вода соответствует своему названию и является целебной. Полезной является талая вода, у которой потенциал существенно ниже водопроводной.

Вода, очищенная озono-гидроксильной смесью, имеет ОВП существенно ниже водопроводной, в кипяченом виде ОВП ~ 0, и вода является полезной. Оксигенизированная вода с повышенным содержанием кислорода и его активных форм является целебной. Кислород, содержащийся в этой воде и определяющий её более высокий ОВП, легко отделяется от воды в организме человека и используется для усиления дыхания клеток, в то время как более высокий потенциал водопроводной воды определяется её химическим составом и может негативно влиять на здоровье.

Характеристики установок обработки воды озono-гидроксильной смесью приведены в таблице 4. Установки могут изготавливаться в комнатном и герметичном влагозащитном исполнении.

Технология применения разных видов воды, обработанной озono-гидроксильной смесью, представлена в таблице 5.

Таблица 4. Характеристики установок, изготавливаемых в настоящее время.

Характеристика	Производительность по воде		
	0,5 куб м/час	1 куб м/час	3 куб м/час
Потребляемая мощность	45 Вт	85 Вт	150 Вт
Габариты	26 x 26 x 46 см	31 x 31 x 46 см	41 x 41 x 55 см
Вес	6 кг	9 кг	14 кг
Производительность по озону	0,8 г/час	1,6 г/час	2,5 г/час
Производительность по гидроксильным радикалам	$1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/час	$3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/час	$4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/час

Таблица 5. Технология применения воды.

Тип воды	Очищенная, с низким ОВП.	Очищенная, насыщенная кислородом.	Дезинфицирующая жидкость.
Применение воды	Для приготовления пищи, для питья без предварительного кипячения	Питье в некипяченом виде с лечебными и профилактическим и целями по рекомендации врачей	Мытье и дезинфекция рук, промывка и дезинфекция изделий, промывка технологических ёмкостей в пищевой промышленности

Остановимся более подробно на генерировании дезинфицирующего раствора. Концентрация озона в воде, при которой достигается антимикробный эффект, составляет 1 - 2 мг/л. Максимальная концентрация кислорода в воде при 20 °С ~ 10 мг/л. Т.е. в воде легко достигается соотношение концентрации озона к концентрации кислорода 10 - 20 %. Концентрация кислорода в воздухе равна примерно 0,3 г/л. Доля озона 10 - 20 % от этой величины будет 30 - 60 мг/л. На воздухе для достижения того же соотношения концентраций, как в воде, озона нужно в 30 раз больше. Поэтому убивать микробы выгоднее в озонированной воде, чем на воздухе.

Таблица 6. Возможные технологии применения установок.

Тип установки	Установки для производства очищенной воды	Установки для производства очищенной воды, насыщенной кислородом.	Установки для производства дезинфицирующей жидкости.
Применение установки	На предприятиях общественного питания, в школах, больницах, в коттеджных поселках, очистка воды плавательных бассейнов.	Для производства воды, разливаемой в бутылки.	В пищевой промышленности, в медицинских учреждениях, для доочистки и дезинфекции воды в локальных очистных сооружениях.



Рис. 5. Внешний вид установки для очистки воды озono-гидроксильной смесью производительностью 1 м³/час.

5.2. Предварительная обработка сильно загрязненных сточных вод.

Одним из наиболее эффективных методов обезвреживания сточных вод является биохимическая очистка. Бактерии используют примеси воды для своего питания, поэтому расход энергии на обработку воды минимальный. Однако нужно обеспечить оптимальные условия для жизни бактерий, в противном случае они могут погибнуть. Сильные колебания состава сточных вод являются опасными для жизни бактерий. Для выравнивания характеристик сточных вод перед окситенком используют усреднитель большого объема со средним временем удержания жидкости 12 - 24 часа. Однако и его оказывается недостаточно. Если проводить обработку сточной воды озono-гидроксильной смесью перед её поступлением в усреднитель, то в воде появляются органические радикалы, которые ввиду их малой концентрации не гибнут во взаимодействиях между собой, а при наличии кислорода будут участвовать в цепных реакциях окисления органических веществ. Скорость цепной реакции пропорциональна концентрации взаимодействующих веществ, при повышении концентрации загрязнений более заметная их часть будет расходоваться в цепных реакциях, поэтому предварительная обработка сточных вод озono-гидроксильной смесью позволит стабилизировать качество воды, подаваемой в окситенк, и вероятность срыва работы биохимической установки из-за резкого повышения концентрации примесей уменьшится. Аналогичный эффект можно получить, увеличивая в несколько раз емкость усреднителя, однако при его объеме порядка 5000 м³ такое увеличение является сложной и дорогостоящей задачей. Предварительная обработка сточных вод озono-гидроксильной смесью уменьшает токсичность сточных вод и делает их более легко усваиваемыми для бактерий.

При потоке обрабатываемой жидкости 240 м³/ч и химическом поглощении кислорода (ХПК) сточной воды порядка 1800 мг О/л мощность генератора озono-гидроксильной смеси может составлять порядка 100 Вт, в этом случае возможно разложение 10 - 20% примесей. С ростом мощности генератора растет вероятность гибели радикалов во взаимодействиях между собой, поэтому применение генераторов большой мощности экономически невыгодно. В случае воды с характеристиками, приведёнными выше, при мощности генератора 500 - 1000 Вт возможно окисление порядка 40% примесей воды. Применение генераторов большей мощности не имеет смысла.

С 2002 года проводились опытно-промышленные испытания предлагаемого метода обработки сточной воды на биохимической установке (БХУ) коксохимического производства Нижнетагильского металлургического комбината (НТМК). Два генератора озono-гидроксильной смеси с потребляемой мощностью 150 Вт каждый применяли для предварительной обработки сточных вод перед их поступлением на биохимическую очистку. Поток обрабатываемой воды через каждый генератор составлял 4,5 м³/ч, полный сброс сточной воды - 240 м³/ч, ХПК обрабатываемой воды равнялось 1800 мг О/л. Схема размещения генераторов 1 и 2 на БХУ представлена на рисунке 6. Сточная вода забиралась с выхода фенольного отстойника и усреднителя, направлялась на генераторы 1 и 2, и после обработки озono-гидроксильной смесью сбрасывалась обратно в те же бассейны. Объемы каждого бассейна указаны на рисунке. Среднее время пребывания воды в бассейнах биохимической установки составляло порядка двух суток.

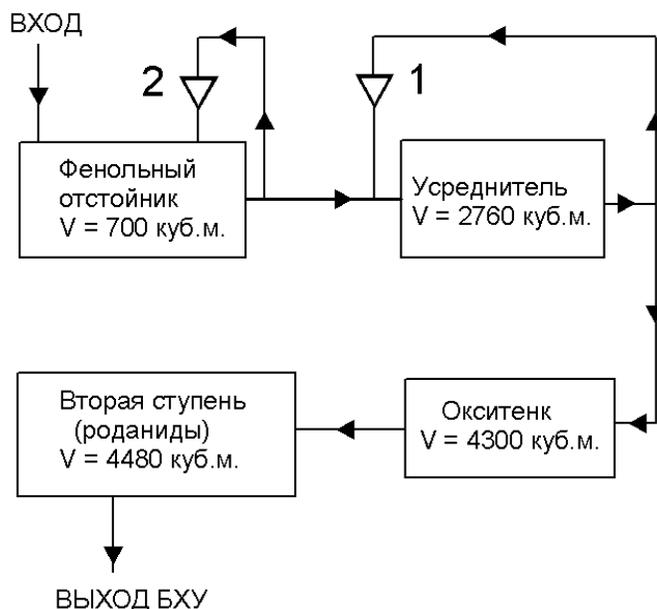


Рисунок 6. Размещение генераторов озono-гидроксильной смеси 1 и 2 на биохимической установке коксохимического производства НТМК.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 7, где нанесены значения ХПК на выходе биохимической установки до включения генераторов (с 1 по 26 ноября 2003 г), во время их работы (с 27 ноября 2003 г по 4 января 2004 г) и после выключения одной установки (с 4 до 31 января 2004 г). Средние значения ХПК для каждого из трех названных периодов обработки нанесены на рисунке жирными прямыми линиями. Видно, что за время эксплуатации генераторов (с 27.11.03 по 4.01.04) наблюдалась стабилизация ХПК на выходе биохимической установки, и уменьшение ХПК на 22 %.

5.2.2. Статистика срывов БХУ за 1997 - 2004 годы. Количество дней срывов работы БХУ за год начиная с 1997 года представлено на рисунке 8. Там же нанесены значения ХПК в усреднителе. В 1997 - 2001 годах количество дней срывов БХУ за год составляло от 70 до 130. Эксперименты по обработке сточных вод озono-гидроксильной смесью были начаты в 2002 году. В последующие годы, несмотря на рост ХПК в усреднителе (увеличение загрузки БХУ) количество срывов уменьшилось.

Уменьшение вероятности срывов БХУ при заметном увеличении загрязнения сточной воды является результатом работы генераторов. Следует отметить, что при ХПК > 2000 мг О/л бактерии вообще могут погибнуть. В 2004 году среднее значение ХПК за год превышало 2000 мг О/л, в отдельные дни ХПК достигало 2800 мг О/л, однако число дней срывов БХУ за 2004 год было в ~3 раза меньше, чем в 1999 году, когда среднее за год значение ХПК было меньше 1500 мг О/л.

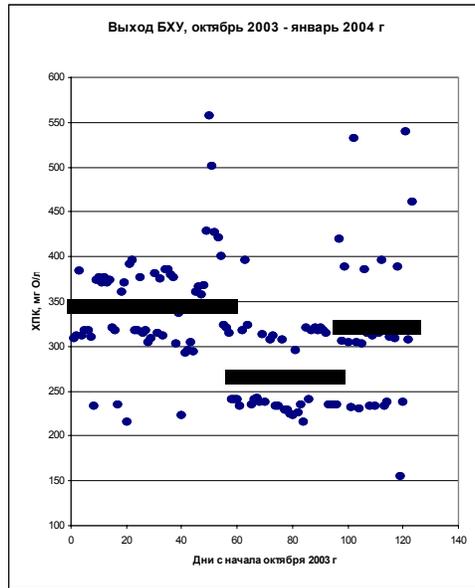


Рисунок 7. Значения ХПК на выходе БХУ до включения генераторов, во время их работы и после выключения одного из них.



Рисунок 8. Количество срывов БХУ в год в период с 1997 по 2004 годы (кривая 1) и ХПК в усреднителе (кривая 2).

5.3. Очистка сильно загрязненных водоемов.

Известно, что одним из механизмов самоочищения воды в открытых водоемах являются реакции окисления перекисью водорода. Перекись водорода образуется в открытых системах под действием различных природных процессов, например: при грозе, под действием космического излучения, в различных химических реакциях. Установлено, что концентрация перекиси водорода в природных водах 10^{-6} – 10^{-8} моль/л. До 30% перекиси водорода распадается с образованием радикалов. Концентрация радикалов OH^{\bullet} находится в пределах 10^{-16} – 10^{-19} моль/л, концентрация пероксидных радикалов ROO^{\bullet} в морской воде порядка 10^{-10} – 10^{-11} моль/л. Были проекты, в которых предлагалось для очистки воды искусственно вырабатывать перекись водорода и сливать ее в водоем.

В данной работе рассмотрена возможность очищения воды путем инициирования цепных реакций с помощью гидроксильных радикалов. Для этого на берегу водоема нужно установить генератор озono-гидроксильной смеси мощностью порядка 100 Вт. Загрязненная вода забирается с помощью насоса из водоема, обрабатывается озono-гидроксильной смесью и сбрасывается обратно в водоем. В воде инициируются цепные реакции, которые могут продолжаться длительное время во всем водоеме. Такая обработка за время порядка нескольких месяцев позволяет окислить от 20 до 40% органических примесей, содержащихся в водоеме. Оставшиеся примеси могут легче окисляться в естественных условиях.

Для того, чтобы оценить возможности такого метода, выполнялись эксперименты по разложению фенольных сточных вод в бассейнах с объемом от 11,5 до 8000 литров. Генератор включался по схеме, представленной на рис. 2. В эжекторе (см. рис.2) жидкость смешивается с воздухом в соотношении 1:1. Максимальная концентрация кислорода в чистой воде при комнатной температуре составляет $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (~ 10 мг/л). Сильно загрязненная вода, поступающая на вход эжектора, полностью лишена кислорода. За короткое время контакта пузырьков воздуха с водой часть кислорода может диффундировать в воду. Для дальнейших оценок величину средней концентрации кислорода в воде примем $[\text{O}_2] \sim 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Для экспериментов использовалась фенольная сточная вода коксохимического производства, основными органическими компонентами которой являются фенолы и минеральные масла. Начальное значение химического поглощения кислорода ХПК = 2000 мг О/л. ХПК измеряли стандартным методом путем кипячения пробы в кислой среде с бихроматом калия и последующим титрованием солью Мора.

Первая проба воды обрабатывалась на установке с объемом бассейна 11,5 литра. Использовался генератор, работающий при токе разряда 6 мА. Скорость циркуляции жидкости в эжекторном контуре составляла 6 л/мин. Уменьшение ХПК раствора за 1 час обработки составило 120 мг О/л.

Вторая проба воды обрабатывалась на установке с объемом бассейна 8000 л. Использовался генератор с рабочим током разряда 35 мА. Скорость циркуляции воды через эжектор 20 л/мин. Уменьшение ХПК раствора за 24 часа обработки составило 200 мг О/л. Значение рН уменьшилось от 7,5 до 5.

Рассмотрим условия протекания цепной реакции в трех случаях:

1. Замкнутый водоем (пруд). 2. Проточный водоем (бассейн очистного сооружения). 3. Открытая система (море, прибрежная зона). Оценим

концентрацию радикалов в обрабатываемом объеме при установлении стационарного состояния.

$$1. \text{ Замкнутый водоем. Концентрация радикалов } [R^{\bullet}] = \sqrt{\frac{N_0}{39k_5 \cdot V}}$$

Здесь k_5 - константа скорости реакции гибели радикалов во взаимодействиях между собой, N_0 - выход радикалов, V - объем бассейна.

2. Проточный водоем. Концентрация радикалов

$$[R^{\bullet}] = \frac{-V_L \pm \sqrt{V_L^2 + \frac{52}{3}k_5 \cdot V \cdot N_0}}{26V \cdot k_5}$$

Здесь V_L - скорость потока жидкости.

3. Открытая система.

Радикалы сбрасываются в одной точке. Вокруг этой точки образуется пятно, в пределах которого разбавлением водой можно пренебречь. В пределах пятна ситуация аналогична проточному водоему.

Концентрация радикалов:

$$[R^{\bullet}] = \frac{-V_f \pm \sqrt{V_f^2 + \frac{52}{3}k_5 V_0 N_0}}{26V_0 k_5}$$

Здесь V_0 и $[R^{\bullet}]_0$ - объем пятна и концентрация радикалов внутри пятна, V_f - скорость течения воды из эжектора. За пределами пятна при $V > V_0$ имеет место разбавление водой из водоема, концентрация уменьшается обратно пропорционально объему:

$$[R^{\bullet}] = \frac{V_0}{V} [R^{\bullet}]_0$$

Если унос радикалов на значительные расстояния, где их концентрация сильно убывает, происходит быстро, то гибелью радикалов при взаимодействиях между собой можно пренебречь.

Оценим теперь скорость окисления: $w_2 = k_2 [R^{\bullet}] [O_2]$. Примем для численных оценок минимальное значение константы скорости реакции $k_2 = 10^7$ л/(моль·с). Примем также концентрацию кислорода в воде $[O_2] = 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Концентрация радикалов и скорость окисления органических примесей для замкнутых бассейнов разного объема и генераторов озono-гидроксильной смеси с токами разряда от 6 до 35 мА представлена в таблицах 6 и 7.

Таблица 6. Уменьшение ХПК за 1 час обработки для емкостей объемом 11,5 и 8000 л. Сравнение расчета и эксперимента. Ток разряда генератора составлял 6 и 35 мА для емкостей 11,5 и 8000 л соответственно.

	Объем ёмкости	
	11,5 л	8000 л
Уменьшение ХПК, расчет	115 мг О/л	10,5 мг О/л
Уменьшение ХПК, эксперимент	100 ± 20 мг О/л	9 ± 2 мг О/л

Таблица 7. Расчетная скорость окисления органических примесей в воде при разных объемах замкнутого бассейна. Средняя концентрация кислорода в воде, определяемая скоростью продува воздуха через обрабатываемый объем, принята равной $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

	Объем бассейна, л			
	11,5	$8 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^5$	10^9
Ток разряда в реакторе, (мА)	6	35	25	15
Производительность радикалов, N_0 , (моль/с)	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Концентрация радикалов, $[R^*]$, (моль/л)	$6,7 \cdot 10^{-8}$	$6,09 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Скорость окисления, моль/(л.сек)	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$
Уменьшение ХПК во всем бассейне за 1 час, (г)	1,32	83,8	$1,7 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^4$

Из таблицы 7 видно, что, в соответствии с соотношениями, полученными для замкнутого и проточного водоемов, с увеличением объема бассейна концентрация радикалов и скорость окисления уменьшаются как $w_2 \sim \frac{1}{\sqrt{V}}$, в то время как полная скорость окисления (уменьшения ХПК) во всем объеме увеличивается: $w_2 V \sim \sqrt{V}$.

Сравним результаты оценок с экспериментальными данными (таблица 6). Для бассейна объемом 11,5 л экспериментально наблюдаемое уменьшение ХПК составило 100 ± 20 мг О/л за 1 час, что совпадает с результатом расчета (115 мг О/л). Для бассейна 8 м^3 экспериментально наблюдаемое уменьшение ХПК за 24 часа составило ~ 200 мг О/л, за 1 час уменьшение составляло 9 ± 2 мг О/л. Расчетное значение 10,5 мг О/л за 1 час и 252 мг О/л за 24 часа. Таким образом, проделанные выше выкладки подтверждаются экспериментальными данными для объемов жидкости 11,5 л и 8 м^3 .

В больших объемах (10^6 л и более) концентрация радикалов мала (см. таблицу 7), однако во всем бассейне уменьшение ХПК может достигать заметных значений. Так в объеме 10^9 л (пруд размерами 1000 x 1000 м глубиной 1 м) расчетное суммарное уменьшение ХПК за час составляет 19 кг. Глубина пруда была принята равной 1 м, так как насыщение грязной воды кислородом за счет естественных процессов происходит на глубину порядка 1 м. Концентрация кислорода в воде была взята на уровне 1% от максимально возможной. Если концентрацию кислорода удастся сделать больше – скорость окисления возрастет.

В открытой системе скорость окисления в объеме dV будет определяться соотношением: $w_2 dV = k_2 [O_2]_0 [R^*]_0 \frac{V_0}{V} dV$. Интегрируя от V_0 до объема V_P , получим расходящуюся величину, если $V_P \rightarrow \infty$:

$$w_2 = k_2 [O_2]_0 [R^*]_0 V_0 \ln \frac{V_P}{V_0} \rightarrow \infty$$

Это означает, что установка небольшой мощности, генерирующая радикалы, может дать значительный эффект.

5.4. Обезжелезивание шахтных вод.

5.4.1. Механизмы удаления железа из воды. Проводились эксперименты по обезжелезиванию сточной воды шахты им. Кирова (г. Шахты, Ростовская обл.). Основными компонентами испытываемой воды являются сульфаты (3600 мг/л), кальций (430 мг/л), гидрокарбонаты (780 мг/л) и железо (100 мг/л). Жесткость воды 53 мг.экв/л. Органические соединения в составе сточных вод не обнаружены. Судя по составу анионов, двухвалентное железо может находиться преимущественно в виде сульфатов FeSO_4 , и, частично, гидрокарбонатов.

Выпасть в осадок в нейтральной среде может трехвалентное железо, превратившись в нерастворимую гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Двухвалентное железо образует гидроксид в щелочной среде и само же растворяется в щелочи. Удалить можно только трехвалентное железо, поэтому первой стадией обезжелезивания является окисление двухвалентного железа до трехвалентного: $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Двухвалентное железо может окисляться кислородом воздуха согласно реакции: $4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2(\text{воздух}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeSO}_4(\text{OH})_4$

Эта реакция идет медленно. При наличии катализаторов - ионов меди, марганца, а также выпавшего ранее гидроксида железа (III), скорость окисления железа (II) кислородом воздуха сильно возрастает.

Трехвалентное железо может существовать в виде растворимого сульфата, также как и двухвалентное. Например, реакция окисления железа перекисью водорода не приводит к удалению железа:

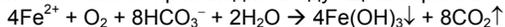


Зеленоватый сульфат двухвалентного железа превращается в красно-коричневый сульфат трехвалентного железа, но осадок не появляется. Для осаждения трехвалентного железа в растворе кроме перекиси водорода должна быть щелочь.



В каком виде будет находиться трехвалентное железо (в растворе или выпадет в осадок), определяется величиной pH среды и окислительно-восстановительным потенциалом. Диаграмма состояний железа приведена в книге (Б.Н.Фрог, А.П.Левченко. Водоподготовка. 2003. М. Стр. 388.).

При наличии в воде гидрокарбонатов процесс окисления двухвалентного железа происходит следующим образом:



Подчеркнем, что на одну израсходованную молекулу кислорода выделяется восемь молекул углекислого газа. Без кислорода процесс окисления не идет, кислород расходуется быстро. Углекислого газа выделяется очень много, он тяжелый, и на открытой местности, а тем более в замкнутом объеме, вытесняет кислород, экранирует доступ новых порций кислорода к воде. Поэтому процесс окисления быстро прекращается, едва успев начаться.

Стехиометрически на окисление 1 г двухвалентного железа расходуется 0,143 г растворенного в воде кислорода. Максимальная растворимость кислорода в воде при комнатной температуре составляет примерно 10 мг/л. Для окисления железа при его концентрации в растворе 100 мг/л нужно не менее 14 мг/л кислорода, поэтому для окисления железа с такой концентрацией нужно длительное время реакции (скорость реакции в большой степени будет

определяться скоростью поступления кислорода в воду) и очень хорошее насыщение воды кислородом воздуха. Окисление двухвалентного железа озонном происходит намного быстрее, однако расход озона больше. Доза озона составляет 0,44 г на 1 г железа: $2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

5.4.2. Эксперимент по обезжелезиванию воды.

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 9.

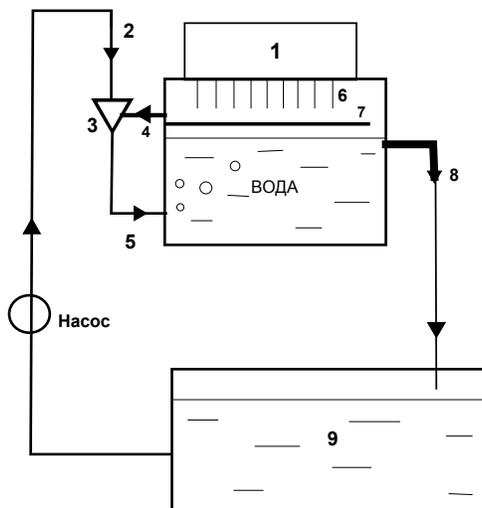


Рисунок 9. Блок-схема экспериментальной установки. 1 - резисторная матрица, через которую высокое напряжение 10 кВ подается на разрядные электроды 6; 7 - второй заземленный электрод; 2 - вход эжектора; 3 - эжектор-смеситель; 4 - подсос озono-гидроксильной смеси из генератора в эжектор; 5 - сброс водо-газовой смеси в промежуточную камеру, в которой происходит отделение газов от жидкости и накопление в газовой фазе неизрасходованного озона; 8 - выход обработанной воды; 9 - емкость со сточной водой объемом 20л.

Обрабатываемая жидкость с помощью насоса подается на вход эжектора-смесителя, затем в промежуточную камеру и оттуда обратно в емкость со сточной водой 9. Скорость циркуляции воды по контуру составляла 3 литра в минуту. Скорость установления стационарной концентрации газовой смеси в камере генератора - не менее 15 минут. Полная обработка жидкости заняла 1 час. Время обработки было выбрано из условия, что за это время в генераторе успевает выработаться количество озона, стехиометрически достаточное для полного окисления всего двухвалентного железа в трехвалентное при его исходной концентрации 100 мг/л.

В процессе обработки через каждые 10 минут измерялись значения pH, окислительно-восстановительный потенциал в емкости 9, и отбирались пробы жидкости для последующего наблюдения осаждения железа и определения его

остаточной концентрации. Остаточная концентрация двухвалентного железа определялась через ~ 3 часа после обработки. Результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8. Анализ проб шахтной воды после её обработки озон-гидроксильной смесью.

Время отбора пробы	pH	Потенциал мВ	[Fe ²⁺] мг/л
1. Исходная проба через 1 - 2 минуты после включения циркуляции жидкости через эжектор	6,6	+ 153	50
2. Через 10 мин после включения высокого напряжения.	6,86	+ 158	10
3. Через 20 мин.	7,3	+ 230	меньше 1,2
4. Через 30 мин.	7,68	+ 263	-
5. Через 40 мин.	7,83	+ 277	-
6. Через 50 мин.	7,96	+ 288	-
7. Через 60 мин.	8,06	+ 285	-

Из таблицы 8 видно, в процессе обработки pH среды и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) растут. В пробах 1 и 2 ОВП остается малым, что препятствует осаждению гидроокиси железа, однако в пробе 3 потенциал уже заметно вырос и практически все двухвалентное железо израсходовано, хотя количество выработанного озона еще недостаточно для его полного окисления. Качественная реакция на трехвалентное железо в пробе №3 показало, что в растворе еще остается неосаженным трехвалентное железо при концентрации около 5 мг/л. Таким образом, повышение ОВП эффективно увеличивает скорость окисления двухвалентного железа кислородом воздуха и резко сокращает расход более активных частиц. Роль гидроксильных радикалов в этом процессе заключается в том, что они при взаимодействии между собой превращаются в перекись водорода, что способствует повышению ОВП. Являясь очень активными окислителями, радикалы разрушают органические комплексы, в которых может быть связана определенная, хоть и малая, часть железа. Находясь в органическом комплексе, железо не окисляется кислородом воздуха.

Через сутки отстоя в банках все растворы со временем обработки от 10 минут оказались бесцветными и прозрачными. В пробах 2 и 3 осадок был красный, что указывает на преобладание в осадке гидроокиси трехвалентного железа. В остальных пробах осадок был черный, что свидетельствует о более глубокой и излишней степени окисления сточной воды.

5.5. Удаление кислорода из воды.

Предлагается использовать два процесса, приводящих к обескислороживанию воды: продув воды газом, не содержащим кислород; радикальные цепные реакции.

Схема установки представлена на рисунке 10. Установка состоит из генератора радикалов, эжекторного насоса (Э), буферной емкости и трубопроводов. Для эксперимента использовалась вода из водопровода. Полость генератора продувалась газообразным азотом, образующимся при

испарении жидкого азота. Поток обрабатываемой воды составлял 4 л/мин. Высокое напряжение на электродах 8 кВ, ток разряда 4 мА. В этих условиях использовалась только часть окислительной способности генератора радикалов.

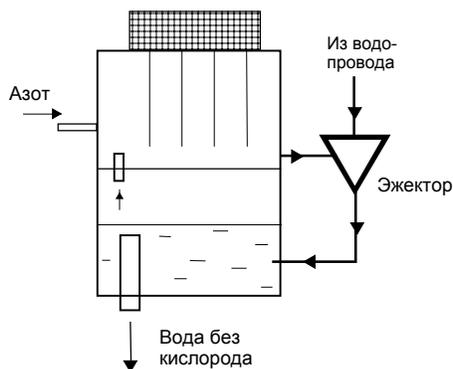


Рисунок 10. Блок-схема экспериментальной установки для исследования удаления кислорода из воды.

Химическое поглощение исходной воды составляло 10 - 15 мг О/л. Если химическое поглощение кислорода в воде больше, чем содержание в ней растворенного кислорода, то весь кислород может расходоваться на окисление примесей воды. Если концентрация загрязняющих примесей воды меньше, то кислород будет расходоваться на окисление этих примесей и азота. Расход азота на поддержание бескислородной атмосферы в генераторе будет определяться его растворимостью в воде и уносом азота с потоком воды. Расход газообразного азота составляет 10 литров на 1 м³ воды.

Измерение концентрации растворенного кислорода производилось с помощью электрохимического датчика. Погрешность измерения концентрации растворенного кислорода составляла 0,5 мг О/л. Были выполнены три серии измерений. Результаты приведены в таблице 9.

Таблица 9. Результаты эксперимента по удалению кислорода из воды.

Серия измерений	Температура воды	Концентрация кислорода до включения продува азотом	Концентрация кислорода с продувом газообразного азота
Серия 1 (25.11.04)	10,1 °С	12,1 мг О/л	0,35 мг О/л
Серия 2 (26.11.04)	9,6 °С	11,3 мг О/л	0,27 мг О/л
Серия 3 (30.11.04)	8,6 °С	6,4 мг О/л	0,09 мг О/л

Таким образом, удаление кислорода из воды происходит. Время установления рабочего режима не менее 15 минут.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1619.2003.2 для ведущих научных школ.

Наталья Алексеевна Аристова
Игорь Михайлович Пискарев

Генераторы озono-гидроксильной смеси и их применение.

Препринт НИИЯФ МГУ 2005-15/781

Работа поступила в ОНТИ 12 мая 2005 г.

Издательство УНЦ ДО

117246 Москва, ул. Обручева, 55А, УНЦ ДО
тел./факс (095) 718-6966, 718-7767, 718-7785
e-mail: izdat@abiturcenter.ru
<http://abiturcenter.ru/izdat>

Подписано в печать 12 мая 2005 г. Формат 60x90x16
Бумага офсетная №1. Усл. печ. л. 1,68
Тираж 60 экз. Заказ № 809

Отпечатано в Мини-типографии УНЦ ДО
<http://abiturcenter.ru/print/>
в полном соответствии с качеством
представленного оригинала-макета