## Лабораторная работа № 1

## Изучение основ технологического применения озона

## Цель работы

- 1) Ознакомление с распространенными схемами технологического применения озона;
  - 2) Исследование выходных характеристик генератора озона;
- 3) Изучение процесса растворения (абсорбции) озона из озоно-воздушной смеси в воду и взаимодействия озона с загрязняющими примесями в воде в процессе ее обработки;
- 4) Получение навыков работы с генератором озона, измерителями концентрации озона в газе и жидкости, измерителем цвета жидкости (колориметром).

#### Предварительные сведения

Озон является аллотропной формой кислорода с химической формулой  $O_3$ . При нормальных температуре и давлении он представляет собой газ голубого цвета с характерным запахом (по-гречески озон - пахнущий). При температуре кипения равной -111,9 $^{\circ}$ C озон превращается в жидкость темно-синего цвета, а при температуре плавления -192,5 $^{\circ}$ C озон кристаллизуется в темно-фиолетовые игольчатые кристаллы.

Чистый озон взрывоопасен, так как при его разложении высвобождается значительное количество тепла, способствующее процессу разложения озона.

$$2O_3 = 3O_2 + 71$$
 ккал

При технологических концентрациях до 200 мг/л озон практически безопасен, поэтому взрывов не происходит ни при его нагревании, ни при ударах.

Озон токсичен и действует на органы дыхания, а также может поражать центральную нервную систему. Предельно допустимое содержание озона в воздухе помещений, где работают люди, составляет 0,1 мкг/л.

Основное технологическое применение озона связано c его исключительными окислительными свойствами. По своим окислительным возможностям озон стоит за фтором, гидроксильным радикалом и атомарным кислородом, опережая такие широко известные вещества как хлор, перекись водорода. Озон, сам являясь сильным окислителем, при разложении образует свойства атомарный кислород, окислительные которого еще значительные. Благодаря этому, озон в настоящее время находит все более широкое применение при подготовке питьевой воды, очистке сточных вод, обработке воды в плавательных бассейнах, очистке отходящих газов, в сельском хозяйстве.

Уникальные дезинфицирующие свойства обеспечивают применение озона в медицинских технологиях. Подготовка озонированного физиологического раствора, озонная аутогемотерапия, ожоговые заболевания, ингаляции - далеко не полный перечень методик лечения, где озон играет исключительно важную роль. Кроме того, доказано, что озонирование воздушной среды улучшает условия труда, снижает общую микробную загрязненность в 3-4 раза.

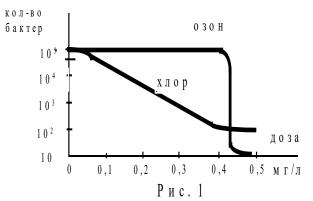
Рассмотрим несколько областей применения озона.

1. **Подготовка питьевой воды.** Применение озона для подготовки питьевой воды относится к самым ранним областям, использующим окислительные и дезинфицирующие свойства озона. Первоначально озон использовался только для обеззараживания, затем его стали применять для удаления запаха, цветности воды и примесей.

<u>Обеззараживание</u> - это удаление из воды бактерий, спор, микробов и вирусов ( инактивация ). Для удаления бактерий в воду вводят дезинфицирующее

вещество. Чем больше дезинфицирующего вещества введено, тем эффективнее его воздействие на бактерии. Доза дезинфицирующего вещества (минимальное количество дезинфицирующего вещества в миллиграммах, необходимое для инактивации одного литра обрабатываемой воды) варьируется в зависимости от содержания в воде органических веществ, от температуры воды и от величины активной реакции воды с дезинфицирующим веществом - pH. На рис.1 приведен график зависимости количества бактерий, содержащихся в воде, от величины дозы воздействующего дезинфицирующего вещества ( в нашем случае хлора  $D_{c1}$  и озона  $D_{o3}$ ).





Из графика видно, что при использова-нии хлора, чем больше его дозировка в обрабатываемую воду, тем меньшее количество бактерий

выживает. Для озона обнаруживается резкое бактерицидное действие при достижении критической дозы озона равной 0,4 - 0,5мг озона в газе на литр обрабатываемой воды. Причем, происходит полная инактивация воды.

Механизм воздействия окислителя состоит в разрушении бактерий путем инактивации бактериальных протеинов, то есть диффузией через мембрану клетки в цитоплазму с поражением жизненных центров.

Исследования механизма озонирования бактерий показали, что действие его происходит быстро при условии поддержания нужной концентрации растворенного озона в воде в течение определенного времени. Если озон эффективно воздействует на бактерии, то хлор производит только выборочное отравление жизненных центров бактерий, причем довольно медленное из-за необходимости длительного времени для диффузии в цитоплазме.

Время необходимое для снижения концентрации бактерий до допустимой величины, характеризуемой коли-индексом и равной по ГОСТу 2874-82 значению 3, называется временем инактивации.

Для хлора время инактивации составляет 30 мин при содержании остаточного хлора в воде в пределах  $c_{BCl}$ =0,05 - 0,2 мг/л.

Для озона это время составляет 12 мин. при содержании растворенного озона в воде  $c_{BO_3}$ =0,1 - 0,3 мг/л.

Во Франции для инактивации воды принято время равное 4 мин. при концентрации озона в воде  $c_{{\scriptscriptstyle BO3}}{=}0,4$  мг/л.

Учитывая, что время инактивации в сильной степени зависит от концентрации остаточного озона в воде, в США введено в практику использование так называемого СТ - фактора [мг/л·мин], который устанавливает связь между необходимым временем инактивации и концентрацией растворенного озона в воде.

Таблица 1. Зависимость СТ - фактора от степени инактивации воды и ее температуры (pH = 6 - 9)

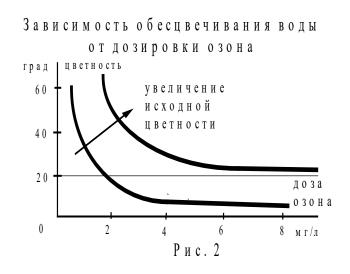
Уровень	Температура воды, <sup>0</sup> С					
инактивации	0,5	5	10	15	20	25
0,5	0,53	0,44	0,37	0,27	0,2	0,13
1,0	1,13	0,67	0,53	0,47	0,35	0,2
2,0	2,2	1,33	1,13	0,87	0,67	0,53
3,0	3,0	2,0	1,67	1,3	1,0	0,67

Из таблицы видно, что чем выше уровень (порядок снижения количества бактерий в воде) инактивации воды, то есть меньшее количество бактерий должно остаться в воде, тем большее должно быть значение CT - фактора. Кроме того, чем выше температура воды, тем меньше CT - фактор. Например, при температуре воды  $+25^{\circ}C$  и остаточной концентрации озона в воде 1мг/л для

инактивации на три порядка необходимо время обработки воды озоном равное 0,67мин.

Кроме большой способности уничтожения бактерий озон обладает высокой эффективностью в уничтожении спор, цист ( плотные оболочки, образующиеся вокруг одноклеточных организмов, например, жгутиковых и корненожек, при их размножении, а также в неблагоприятных для них условиях ) и многих других патогенных микробов.

Обесцвечивание - это удаление из воды органических и химических веществ, окрашивающих воду. В зависимости от цветности исходной воды требуется большее или меньшее количество озона для обесцвечивания воды.



В России для поверхностных вод средних и северных районов для доведения цветности воды до нормы в  $20^{0}$  обычно требуется доза озона D  $_{03}$  = 2,5 мг/л.

Для южных районов, где исходная цветность воды значительно больше, требуется уже доза озона, равная 8 мг/л.

Физический механизм воздействия озона при обесцвечивании воды заключается, во-первых, в разложении веществ до простейших  $H_2O$  и  $CO_2$ , вовторых, в коагуляции (объединении) веществ с дальнейшим выпадением их в осадок.

Эффективное обесцвечивание воды озонированием является одним из определяющих критериев в выборе озона в качестве воздействующего реагента при подготовке питьевой воды.

<u>Удаление железа и марганца.</u> В природных водах наиболее часто встречается железо в двух валентной форме, находящееся в растворенном состоянии. Марганец в природной воде обычно сопутствует железу. Оба этих вещества придают воде цветность и характерный привкус. Озон легко окисляет

соли железа и марганца с образованием нерастворимых веществ, которые удаляются отстаиванием или фильтрацией. Химические реакции сульфидов железа и марганца с озоном можно записать в виде:

Если железо и марганец содержатся в форме органических соединений или коллоидальных частиц ( с размером 0,1 - 0,01 мкм ), то обезжелезивание и деманганация воды обычными способами не удается. В этом случае необходимо предварительное окисление этих комплексных органических соединений, приводящее к их расщеплению, после чего становится возможным удаление железа и марганца одним из обычных методов. Окисляя комплексные соединения, озон преобразует растворимые соли в нерастворимые, поэтому необходимо последующее фильтрование воды для освобождения ее от выпадающих осадков.

Следует отметить, что хотя озонирование и не является наиболее экономичным методом обезжелезивания и деманганации, но применение озона с этими целями оправдано в двух случаях: во-первых, когда обычные способы удаления из воды железа и марганца не дают результатов или ведут к недостаточным результатам, во-вторых, когда необходимо одновременное устранение запахов, привкусов и цветности воды.

<u>Устранение привкусов и запахов воды.</u> Неприятные привкусы и запахи в некоторых природных водах вызываются присутствием соединений минерального и органического происхождения, находящихся в растворенном или коллоидном состоянии. Эти привкусы по своему происхождению могут быть:

а) минерального происхождения, т.е. вызываемые наличием железа, марганца, сероводорода и общей повышенной минерализацией;

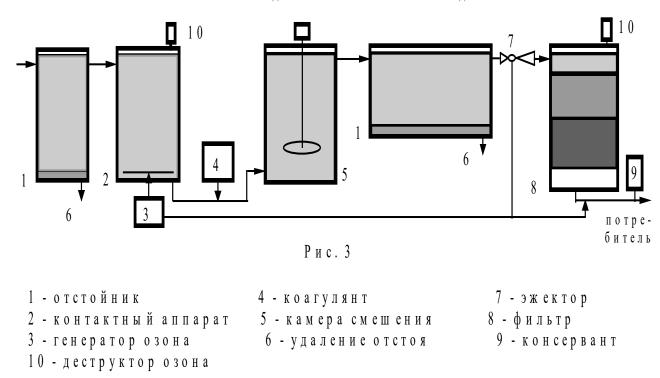
- б) природного органического происхождения гуминовые кислоты, органические вещества, поступающие со стоками, водоросли и чаще всего планктон;
- в) городского происхождения продукты распада органических веществ в городских отбросах;
- г) промышленного происхождения различные химические стоки, моющие средства, углеводороды, гудрон и др. смолы;
- д) сельскохозяйственного происхождения пестициды, гербициды, минеральные удобрения.

Озон окисляет названные выше соединения, приводя к их расщеплению, сопровождающемуся исчезновением привкусов и запахов. Таким образом происходит нейтрализация веществ путем своего рода "холодного сжигания". Например, при окислении сероводорода наблюдается выделение серы:

$$H_2S + O_3 = H_2O + S + O_2$$

Благодаря более высокой окислительной способности, озон в состоянии действовать на такие соединения, которые не подвергаются воздействию других химических реагентов. Обработка воды избыточным количеством озона не влечет за собой никаких нежелательных явлений: избыточный озон, будучи нестойким, снова превращается в кислород в течение нескольких минут. Озонирование не создает дополнительных или замещающих соединений, тогда как хлор дает с некоторыми веществами сложные соединения, вызывающие появление весьма резких запахов. Например, при обработке хлоров воды, содержащей примесь фенолов, образуется хлорфенол, имеющий весьма неприятные привкус и запах. Наконец, при обработке озоном вода насыщается кислородом, что приводит к эффекту родниковой воды.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему установки для комплексной очистки питьевой воды. В данной установке реализована традиционная схема очистки воды озонированием и фильтрованием. Схема установки показана на рис.3.



Перед поступлением в установку из воды, забираемой в водоеме, сначала входным фильтром грубой очистки, а затем в отстойнике 1 удаляются механические примеси. Далее вода поступает на обработку реагентами. Обычно используется схема с пред- и постозонированием. Предозонирование воды осуществляется после удаления механических примесей и производится в контактном аппарате 2. Озон в контактный аппарат поступает от генератора 3. озона Предозонирование имеет целью проведения первичного обеззараживания воды, удаления цветности, окисления и переведения в коллоидное состояние растворенных металлов. Одновременно озонирование способствует реализации процесса флокуляции (явление слабого хлопьеобразования коллоидальной мутности вод). Образовавшиеся нерастворимые вещества удаляются из воды отстаиванием в специальных аппаратах - отстойниках 1. Часто для усиления процесса флокуляции после предозонирования в воду добавляют специальные вещества - коагулянты 4, способствующие процессу слияния частиц в крупные агломераты и более быстрому выпадению их в осадок. К таким веществам относятся сульфат алюминия и хлорное железо. Для улучшения смешивания коагулянтов с водой

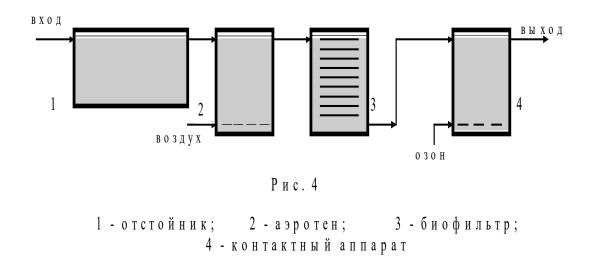
в камерах смешения 5 осуществляют интенсивное перемешивание воды и коагулянта. После отстойника вода с оставшимися в ней загрязнителями подвергается повторному озонированию, целью которого является проведение промежуточной дезинфекции и окисления органических веществ. В нашем примере введение озона в воду осуществляется с помощью эжектора 7. Вода с расщепленными органическими веществами поступает в фильтр 8, который может быть или комбинированным с песчаной и угольной загрузкой, или состоящим из двух фильтров, загруженных соответственно песком комбинированная активированным углем. Установлено, ЧТО очистка "озонирование-фильтрация на активированных углях" позволяет эффективнее использовать сорбционную загрузку фильтров. Причиной является насыщение воды кислородом при ее озонировании, что создает благоприятные условия для жизнедеятельности бактерий в толще угольной загрузки, обеспечивающих биологическое окисление загрязнений в порах загрузки и таким образом увеличивающих срок использования активированного угля до его регенерации. После фильтрации вода подвергается озонированию для окончательной дезинфекции и придания необходимых вкусовых качеств. В смешивающих устройств здесь используются контактная камера комбинация из эжектора и турбулизатора (на рис. 3 не показаны). На выходе к потребителю вода консервируется хлором 9, не позволяющим развитию бактерий в воде при ее транспортировке по трубопроводу.

2. Подготовка воды в плавательных бассейнах. Требования, предъявляемые к воде в плавательных бассейнах, аналогичны требованиям к питьевой воде. В связи с этим идентичны и основные стадии обработки воды: удаление примесей фильтром грубой очистке (волосоловкой), озонирование воды в контактной камере, удаление взвесей, образующихся в воде, песчаными и сорбционными фильтрами, консервация воды хлором с дозировкой С<sub>сl</sub> = 0,05-0,1 мг/л. Однако в отличие от предыдущего случая вода движется по замкнутому циклу с добавлением лишь 10% свежей воды.

3. Обработка сточных вод. Механизм воздействия озона на загрязнения природных и сточных вод идентичен: это - молекулярное окисление и атака радикалами. В активными значительной степени механизм окисления обусловлен дипольностью молекулы озона, которая фиксируется заряженных частицах и разрывает двойные связи с образованием окисленных форм. Полярный характер молекулы позволяет также использовать озон в процессе каталитического окисления совместно с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ультразвуком, ультрафиолетовым излучением.

Степень загрязнения сточных вод часто характеризуют показателями "химического поглощения кислорода (ХПК)" и "биологического поглощения кислорода (БПК)", которые показывают какое количество кислорода в мг идет на окисление примесей в 1 л воды.

При высоких концентрациях загрязнителей, приводящих к значительному потреблению озона, для снижения концентрации удаляемых веществ с помощью озона, в начало цикла (см. рис.4.) после аэрации ставится система биологической очистки воды с использованием микроорганизмов: бактерий, простейших червей, плесневых грибов, дрожжей и др. В этом случае если на входе БПК и ХПК ~1000, после аэротена ~500, после биофильтра ~30-50, то после



озонирования ~5. Таким образом, озон используется на выходе очистной системы для доведения воды до требуемой кондиции.

4. Медицинские технологии. Применение озона для профилактики и лечения заболеваний основано на широком спектре терапевтического Озон действует как воздействия различных доз озона на организм. иммуномодулирующее, противовоспалительное, бактерицидное, противовирусное, фунгицидное, антистрессовое, цитостатическое, аналгезирующее средство.

Озонотерапия эффективно используется в следующих случаях: болезни верхних дыхательных путей и легочные заболевания, инфекционные болезни (для инактивации вирусов, бактерий, лечения гепатитов), в хирургии (язвы, пролежни, свищи, гангрены, ожоги), в кожно-венерологической практике (экземы, дерматиты), в онкологии, В физиотерапии и курортологии, зубоврачебной практике, а также в гигиене и санитарии. Во многих случаях терапевтическое воздействие более озона основано на легком его проникновении в больные клетки, чем в здоровые.

Озон применяется как при низких концентрациях в газе (на уровне ПДК), например, при лечении легких и верхних дыхательных путей, так и при высоких концентрациях, например, для растворения озона в физиологическом

растворе и в дистиллированной воде, или при осуществлении обработки озоном крови больных (аутогемотерапия).

Для стерилизации медицинского инструмента также применяется вода с растворенным в ней озоном.

В медицинских установках имеет важное значение высокая концентрация озона в газе для ускорения процесса насыщения жидкости. В качестве смесителя используется барботажная камера.

5. Очистка отходящих газов. Воздушные выбросы не столь разнообразны по составу как сточные воды. Они содержат почти всегда окись азота и серы, сероводород, летучую органику. В ряде случаев наблюдаются выбросы фтора, окиси ванадия и синильной кислоты.

В связи с тем, что озон реагирует в жидкой среде гораздо быстрее, чем в газовой и, кроме того, в этом случае легче управлять процессом окисления, то практически всегда очистку воздушных выбросов производят пропусканием последних через специальные поглотительные растворы, используя для этой цели поглотительные колонны или другие аналогичные устройства.

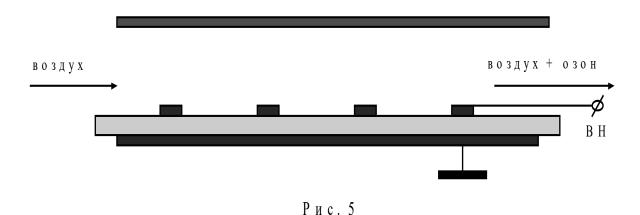
6. Применение озона в сельском хозяйстве. Широкие спектр областей применения озона в сельском хозяйстве: растениеводство, животноводство, рыбоводство, кормопроизводство и хранение продуктов, обуславливает множество озонных технологий, которые условно можно разделить на два больших направления. Первое имеет целью стимулировать жизнедеятельность живых организмов. С этой целью применяются концентрации озона на уровне ПДК, например санация помещений с животными и растениями для улучшения комфортности их пребывания. Второе направление связано с подавлением жизнедеятельности вредных организмов или с устранением загрязнений из окружающей атмосферы и гидросферы. Концентрации озона в этом случае намного превышают значения ПДК. К таким технологиям относятся дезинфекция тары и помещений, очистка газовых выбросов птицеферм, свинарников, обезвреживание сточных вод сельскохозяйственных предприятий и т.д.

Из краткого обзора озонных технологий видно, что в большинстве случаев важно не только получение озона, но и обеспечение его эффективного технологического использования. Иными словами, глобальная задача озонных технологий разбивается на две:

- синтез озона получение озоно-воздушной (кислородной) смеси;
- растворение (абсорбция) озона в воде из газовой фазы.

Синтез озона. Для получения озона используются химический метод и электросинтез озона в плазме газового разряда. Наибольшее распространение получили озонаторы на барьерном разряде. В технологиях, где требуется небольшая производительность при высоких концентрациях озона в озоновоздушной смеси, все более широкое применение находят генераторы озона с поверхностным разряде. В таких озонаторах разряд создается вдоль поверхности диэлектрика, выполненного в виде пленки, по одну сторону которой на поверхность нанесен коронирующий электрод, а по другую - индукционный электрод (см.рис.5.).

Молекулы кислорода, подвергаясь воздействию электронов в зоне разряда, диссоциируют на атомы. Затем атом кислорода, объединяясь с молекулой кислорода, образует молекулу озона. Однако на синтез озона расходуется только 20% энергии электрического разряда, а остальная выделяется в виде тепла и светового излучения, приводящих к увеличению температуры в зоне синтеза озона и, следовательно,



ускоряющих процесс разложения образующегося озона. В связи с этим для увеличения выхода озона необходимо осуществлять отвод выделяющегося тепла.

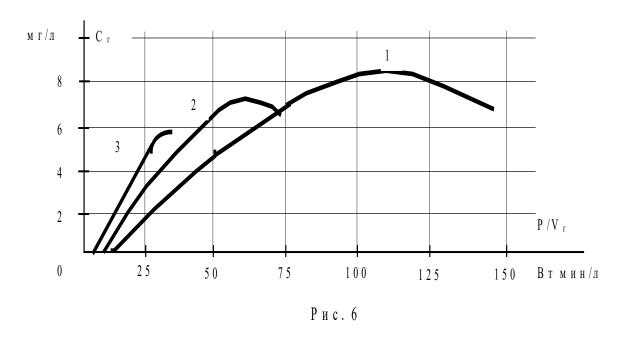
В озонаторах с поверхностным разрядом облегчены условия для отвода тепла по сравнению с барьерными озонаторами, у которых разряд развивается через газовый зазор перпендикулярно поверхности диэлектрического барьера и теплоотвод из газового зазора затруднен. Кроме того, для данного типа озонаторов возможно применение в качестве диэлектрика керамического материала, обладающего высокой теплопроводностью и стойкостью к воздействию плазмы газового разряда. Все это позволило поднять частоту питающего напряжения в десять раз и, следовательно, увеличить выход озона.

Концентрация синтезируемого озона зависит от активной мощности-Р, вкладываемой в газовый разряд, и от расхода газа-Vг, проходящего через генератор озона. Отношение активной мощности к расходу газа через озонатор называется фактором удельной энергии:

$$F=P/V_{\Gamma}$$
 (1)

Зависимость концентрации озона от фактора удельной энергии приведена на рис.6 при различных расходах осушенного воздуха через озонатор.

Зависимость концентрации озона от фактора удельной энергии



Расход осушенного воздуха через генератор озона: 1 - 0,5 л/мин; 2 - 1,0 л/мин; 3 - 2,0 л/мин

Значение активной мощности, выделяемой в генераторе озона, рассчитывается по формуле:

$$P = 4 f \left[ U_{\Gamma} (U_{o} - U_{\Gamma}) C_{\delta} - U_{\Gamma}^{2} C_{\Pi} \right]$$
 (2)

где  $U_{o}$  - амплитуда переменного напряжения частотой f , приложенного к генератору озона;  $U_{r}$  - напряжение возникновения газового разряда;  $C_{6}$  - емкость диэлектрического барьера;  $C_{n}$  - емкость разрядного промежутка.

Производительность озонатора G показывает, какое количество озона в граммах производится в единицу времени. Из определения следует, что производительность равна произведению концентрации озона в газе на расход газа через озонатор:

$$G = c_{\Gamma} V_{\Gamma}$$
 (3)

В настоящей работе на первом этапе исследуются зависимости концентрации озона и производительности озонатора от прикладываемого напряжения при разных расходах газа.

На втором этапе работы необходимо проследить динамику растворения озона в воде и взаимодействия его с загрязняющими примесями в воде

Растворение озона. Наиболее полное растворение газообразного озона в воде, подлежащей очистке или обеззараживанию, является одной из основных задач техники озонирования, так как чаще всего только в растворенной форме озон способен воздействовать на загрязнения. Процесс смешивания озоноводой обеззараживания воздушной смеси cДЛЯ ee был подвергнут всестороннему изучению еще в 60-х годах. Однако и по настоящее время четких универсальных рекомендаций о методе смешивания не предложено. Наиболее распространенными способами на сегодняшний день являются: механическое перемешивание, барботаж, эжекция. Предпочтение тому или иному способу диспергирования озона в воду обосновывается в каждом экономическими конкретном случае расчетами, также зависит предназначения озонирования. Например, ДЛЯ содействия процессам коагуляции (преозонирование) или дезинфекции воды требуются разные степени дисперсности газа, доза озона и продолжительность контакта с водой, что и определяет выбор той или иной системы диспергирования. Несмотря на это можно определить основные требования, предъявляемые к процессу абсорбции озона из газа в жидкость. Во-первых, необходима максимальная поверхность раздела между газовой и жидкой фазами, то есть должна быть максимальная поверхность пузырьков. Во-вторых, время пребывания пузырька в воде должно быть достаточным для диффузии озона из газа в жидкость. Некоторые конструкции контактных аппаратов приведены на рис.7.

Наиболее распространенное устройство для смешивания показано на рис.7,а. В нем озоно-воздушная смесь поступает через пористую пластину в колонну с обрабатываемой водой. Вода подается в колонну сверху и движется противотоком движению газовых пузырьков, увеличивая таким образом время контакта. Вода, насыщенная озоном поступает в камеру, расположенную рядом с барботажной колонной, где выдерживается необходимое для ее обработки время. Воздух с непрореагировавшим озоном накапливается в верхней части

аппарата и через разложитель озона выбрасывается в атмосферу. Барботажные камеры для увеличения времени контакта озона с водой снабжаются гранулированным слоем (рис.7,6), диафрагмированными тарелками (рис. 7,в), или механическими смесителями турбинного типа, завихряющими воду с газовыми пузырьками в контактной колонне (рис.7,г). Эжекционный смеситель показан на рис. 7,д, состоящий из нагнетающего воду насоса 1, эжектора 2, в котором за счет разряжения, создаваемого в сужающемся сечении эжектора, происходит засасывание озоно-воздушной смеси в воду и дробление газа на мелкие пузырьки, змеевика 3, обеспечивающего необходимое время для контакта газа с водой и воздухоотделителя 4.

Каждое из этих устройств имеет свои преимущества и недостатки. При механическом перемешивании наличие движущихся частей в агрессивной среде снижает надежность установки. Барботаж, при его максимальной простоте, является самым неэффективным и длительным. Эжекторы (струйные насосы) используются только в проточных вариантах установок, как правило, небольшой производительности.

## Контактные аппараты

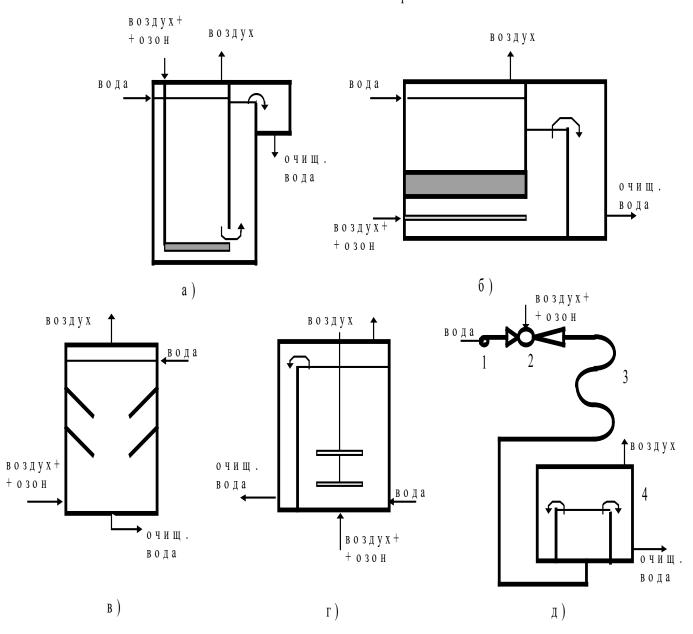


Рис. 7

- а) барботажная колонна с пористой пластиной (диффузором), б) колонна с гранулированным слоем, в) колонна с тарелками, г) колонна с механическим смесителем турбинного типа,
- д) аппарат с эжектором и змеевым реактором;
- 1 насос, 2 эжектор, 3 змеевик, 4 воздухоотделитель

В предлагаемой работе рассматривается барботаж как наиболее простой и распространенный метод реализации контакта озона и воды.

В процессе всплытия пузырька происходит проникновение озона через его поверхность в воду. Уравнение массопереноса для одиночного пузырька выглядит следующим образом:

$$G_{\pi y_3} = \mathbf{k'} \; \mathbf{F}_{\pi} \; (\mathbf{c}_{\Gamma} - \mathbf{c}_{\mathsf{B}}) \; \mathbf{t} \,, \tag{4}$$

где  $G_{\pi y 3}$  - количество озона, перешедшего из пузырька в воду;  $k'=0,012~\pi/(m^2c)$  - коэффициент массопередачи;  $F_{\pi}$  - площадь поверхности пузырька;  $c_{\Gamma}$  и  $c_{B}$  - концентрация озона в газе и воде; t- время перехода озона из воздуха пузырька в воду.

Время перехода озона из газа в воду определяется по групповой скорости всплытия пузырей:

$$V = k \cdot 4 \sqrt{\frac{g\sigma(\rho_B - \rho_\Gamma)}{\rho_B^2}},$$
 (5)

где k=1,4; g=9,8 м/с² - ускорение свободного падения;  $\sigma=0,065$  н/м - коэффициент поверхностного натяжения;  $\rho_{\scriptscriptstyle B}=1000$  кг/м³ - плотность жидкости;  $\rho_{\scriptscriptstyle \Gamma}=1,2$  кг/м³ - плотность газа.

Решение уравнения массопереноса довольно громоздко, так как все компоненты уравнения (4) являются функциями многих переменных. Например, площадь пузырька  $F_{\pi}$  зависит от расхода газа, от конфигурации и размеров барботажной камеры, давления и т.д. Поэтому на практике чаще пользуются двумя очень простыми соотношениями:

уравнением распределения концентраций в газе и жидкости

$$c_{\rm B} = R_{\rm t} c_{\rm \Gamma} \,, \tag{6}$$

где R<sub>t</sub> - коэффициент распределения;

и законом Генри

$$p = Kx \tag{7}$$

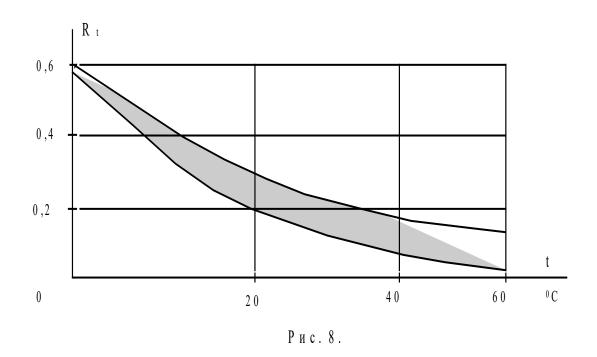
где р - давление в экспериментальной камере; К - постоянная Генри; x - мольная доля озона, растворенного в воде.

Выражения (6) и (7) справедливы только для равновесных состояний растворов, а выражение (7) соответствует состоянию идеального раствора (т.е. состоянию полного перемешивания). Значения коэффициентов  $R_t$  представлены на рис.8.

Использование коэффициента распределения более физически верно, чем применение закона Генри, так как он учитывает, что механизм абсорбции озона из раствора происходит в чистый компонент, в то время как закон Генри имеет дело с растворением одного чистого компонента в другой.

Однако, как видно из рис.8 коэффициент  $R_t$  является функцией только температуры T, никаким образом не отражая других факторов. B случае переменного давления удобнее использовать закон  $\Gamma$ енри. Постоянная  $\Gamma$ енри K, как и коэффициент распределения  $R_t$ , является функцией температуры.

Зависимость коэф фициента распределения от температуры



Измерения концентрации озона проводятся фотометрическим методом, основанном на использовании закона Бугера-Ламберта-Бэра:

$$I = I_0 \exp(-k_1 c d),$$
 (8)

где  $I_o$  - интенсивность излучения до кюветы; I - интенсивность после прохождения кюветы; c - концентрация вещества в среде; d - длина кюветы;  $k_1$  - оптическая постоянная.

По ослаблению светового сигнала можно судить о концентрации озона в озоно-воздушной смеси или в жидкой среде.

Принцип действия колориметра, в нашем случае измерителя светопоглощения, основан на сравнении светового потока  $\Phi_0$ , прошедшего через контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока  $\Phi$ , прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки  $\Phi_0$  и  $\Phi$  фотоприемником преобразуются в электрический сигнал  $\Phi$ 0 и выдаются на стрелочный измерительный прибор.

Коэффициент пропускания (t) исследуемого раствора определяется как отношение потоков или сигналов

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{A - A_T}{A_0 - A_T},\tag{9}$$

где  $A_{\scriptscriptstyle T}$  - сигнал при неосвещенном фотоприемнике (темновой ток). В нашем случае  $A_{\scriptscriptstyle T}=0$  .

Оптическая плотность

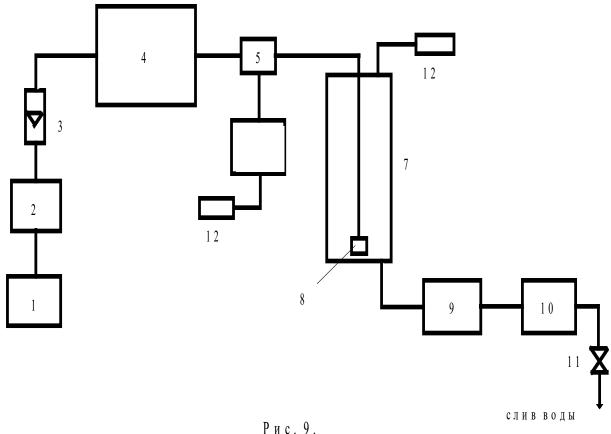
$$D = \lg \frac{1}{\tau} = \lg \frac{A_o - A_T}{A - A_T}$$
 (10)

Изменение оптической плотности загрязненной воды в процессе обработки ее озоном исследуется в данной работе.

## Описание установки

Лабораторный стенд состоит из следующих основных узлов (рис. 9):

- микрокомпрессор 1, номинальный расход воздуха 5 л/мин, максимальное давление 1,5 ати;
- блок осушки воздуха 2. Принцип осушителя основан на адсорбции молекул воды на поверхности гранул сорбента, которым в работе является силикагель;
  - измеритель расхода газа (ротаметр) 3;
- генератор озона 4 с поверхностным разрядом. Электросинтез озона происходит в плазме поверхностного разряда. На лицевой панели установки находятся тумблер включения, ручки регулировки режима работы озонатора "Грубо", "Плавно" и стрелочный прибор, показывающий значения напряжений, подаваемых на генератор озона;



- 1 микрокомпрессор
- 2 осуш итель воздуха
- 3 ротаметр
- 4 генератор озона
- 5 коммутатор
- 6 измеритель концентрации озона в газе

- 7 барботаж ная камера
- 8 распылитель
- 9 колориметр
- 10 измеритель концентрации
  - озона в жидкости
- 11-вентиль
  - 12 деструктор озона
- барботажная камера 7 (объем камеры 2л). Основные штуцера камеры: подача воды (находится на верхней части стенда и имеет герметичную пробку); - штуцер подачи озона в газовый распылитель 8; - штуцер газосброса; - вентиль слива воды;
  - разложитель озона 12. Предотвращает выброс озона в атмосферу;
  - измерители концентрации озона в газовой 6 и жидкой 10 фазах;

- измеритель светопоглощения в воде (колориметр) 9;
- коммутатор 5.

Стенд функционирует следующим образом: воздух, нагнетаемый микрокомпрессором 1, через блок осушки 2 поступает в генератор озона 4, где в плазме поверхностного разряда происходит синтез озона. Расход газовой фазы контролируется ротаметром 3, а концентрация озона - измерителем 6. Далее в барботажной камере 7 происходит растворение озона в воде, неиспользованная часть которого через газосброс и разложитель выбрасывается в атмосферу. После насыщения воды она через штуцер слива заполняет кювету колориметра 9 для измерения прозрачности воды. При необходимости измерять остаточный озон в воде последовательно колориметру подсоединяется измеритель концентрации озона в жидкости 10.

Необходимо постоянно помнить о том, что озон - крайне ядовитое и опасное вещество, и соблюдение техники безопасности - основополагающий фактор всей работы. <u>Поэтому при проведении измерений запрещается открывать пробку входного патрубка!</u>

### Задание на предварительную подготовку

1. Рассчитать концентрацию озона на выходе озонатора и построить ее зависимость от напряжения, приложенного к озонатору ( до 5 кВ ), при трех расходах газа: 0,5 л/мин, 1 л/мин и 2 л/мин .

Считать, что напряжение возникновения разряда  $U_r = 2,1$  кВ, емкость диэлектрического барьера  $C_6 = 320$  пФ, емкость разрядного промежутка  $C_{\pi} = 100$  пФ, частота питающего напряжения 13 кГц.

При расчете использовать зависимость концентрации озона от фактора удельной энергии (рис.6.).

- 2. Построить зависимость производительности озонатора от приложенного напряжения для указанных трех расходов газа. Определить оптимальный для обработки воды режим работы озонатора при расходе газа  $V_{\scriptscriptstyle \Gamma} = 0.5$  л/мин.
- 3. Определить время барботажа озоно-воздушной смеси, необходимое для обработки воды объемом  $V_{\scriptscriptstyle B}=1,5$  л с дозой озона, растворенного в воде,  $D_{\rm O3}=0,5$  мг/л. При расчете принять высоту водяного столба в барботажной камере  $h_{\scriptscriptstyle B}=0,37$  м, диаметр пузырьков при их всплытии считать неизменным и равным d=3 мм. Расход воздуха при барботаже составляет  $V_{\scriptscriptstyle \Gamma}=0,5$  л/мин, а концентрация озона в газе не меняется и равна значению, найденному в предыдущем пункте. Температура обрабатываемой воды  $t_{\scriptscriptstyle B}=+20\,^{\circ}\mathrm{C}$ , которой соответствует коэффициент распределения  $R_{\scriptscriptstyle t}=0,22$ .

## Порядок проведения экспериментов

- 1. Кнопкой "Вкл" подать напряжение на лабораторный стенд.
- 2. Включить для прогрева измерительные приборы.
- 3. Провести измерения выходных характеристик озонатора. Для этого необходимо:
  - 3.1. Тумблер коммутатора газового тракта перевести в положение"1".
  - 3.2. Включить микрокомпрессор и установить расход воздуха 0,5л/мин.
- 3.3. Установить переключатель регулировки напряжения на генераторе озона "Грубо" и "Плавно" в крайнее левое положение.
  - 3.4. Включить тумблером "Вкл." генератор озона.
  - 3.5. Установить ноль на измерителе озона.
- 3.6. Ручками регулировки изменить напряжение, подаваемое на генератор озона.
  - 3.7. При помощи измерителя определить концентрацию озона в газе.
  - 3.8. Пункты 3.2.-3.7. повторить для расходов воздуха 1 л/мин и 2л/мин.
- 3.9. Построить графики выходных характеристик генератора озона  $c_{\scriptscriptstyle \Gamma}$  и G от напряжения для трех расходов газа.

- 3.10. Исходя из полученных результатов, выбрать оптимальные значения подаваемого напряжения и расхода газа.
- 4. Изучить взаимодействие озона с загрязняющими примесями в воде. Для этого необходимо:
  - 4.1. Убедиться, что генератор озона выключен.
  - 4.2. Тумблер коммутатора газового тракта перевести в положение "II".
- 4.3. Установить показания стрелочного измерительного прибора колориметра в положение "100" (  $A_o = 100$  ).
- 4.4. Подготовить 1,5 л раствора загрязненной воды и залить его через входной патрубок в барботажную камеру. Плотно закрыть пробку заливного патрубка.
  - 4.5. Открыть сливной вентиль и установить расход 0,05 л/мин.
- 4.6. По стрелочному прибору колориметра определить значения A, соответствующие начальному световому потоку  $\Phi$ , проходящему через раствор загрязненной воды.
- 4.7. Включить генератор озона и для выбранных параметров работы генератора озона провести барботаж газа через воду. Один раз в 1 мин. регистрировать показания А стрелочного прибора колориметра, соответствующие световому потоку Ф, проходящего через загрязненную воду. Эксперимент считать завершенным, если показания А стрелочного прибора изменились не более, чем на 5 % от предыдущего измерения.
  - 4.8. Отключить генератор озона и компрессор.
- 4.9. Пункты 4.4. 4.8. повторить для режима работы озонатора с два раза меньшей производительностью по озону.
  - 5\*. Изучить процесс насыщения озоном воды. Для этого необходимо:
  - 5.1. Промыть барботажную камеру чистой водой.
- 5.2. После сливного вентиля подсоединить к водяной магистрали измеритель концентрации озона в жидкости. Подсоединить измеритель к сетевому питанию и включить прибор для прогрева.
  - 5.3. Убедиться, что генератор озона выключен.

- 5.4. Проверить, что тумблер коммутатора газового тракта находится в положении "II".
- 5.5. Залить 1,5 л воды через входной патрубок в барботажную камеру. Плотно закрыть пробку входного патрубка.
  - 5.6. Открыть сливной вентиль и установить расход воды 0,05 л/мин.
- 5.7. Установить показания измерителя концентрации озона в жидкости в положение "0".
- 5.8. Включить генератор озона и для выбранных параметров работы генератора озона провести барботаж газа через воду. Один раз в 1 мин. производить измерения концентрации озона в воде. Эксперимент считать завершенным, если концентрация озона изменились не более чем на 5 % по отношению к предыдущему измерению.
  - 5.9. Отключить генератор озона и компрессор.
  - 6. Отключить генератор озона, микрокомпрессор, измерительные приборы.

## Обработка экспериментальных данных

- 1. Построить зависимость коэффициента пропускания света от времени обработки загрязненной воды озоно-воздушной смесью. Сделать выводы по результатам эксперимента.
- 2\*. Построить зависимость концентрации озона в воде от времени барботирования озоно-воздушной смеси. Сделать вывод по результатам эксперимента.
- 3\*. По уравнениям (6) и (7) определить коэффициент распределения и постоянную Генри. Сравнить полученный коэффициент распределения со значениями, приведенными на рис.8, определить абсолютную и относительную погрешность.
  - 4. Сделать общие выводы.

#### Контрольные вопросы

- 1. Какие сильные окислители вы знаете? Область применения, недостатки.
- 2. Какие свойства озона первоначально использовались при подготовке питьевой воды?
  - 3. Из каких основных этапов состоит подготовка питьевой воды?
- 4. В чем преимущества комбинированной очистки "озонированиефильтрация на активированных углях"?
- 5. Чем отличается технология очистки сточных вод от подготовки питьевой волы?
  - 6. Особенности применения озона в здравоохранении.
  - 7. Каким образом производится очистка отходящих газов с помощью озона?
  - 8. Особенности синтеза озона в озонаторах с поверхностным разрядом?
  - 9. Как определить производительность озонатора?
- 10. Значимость растворения озона в воде. Пути решения проблемы растворения.
- 11. Почему барботажная камера остается самым распространенным контактным аппаратом?
- 12. Как влияет концентрация озона в воде на остаточную концентрацию в газовой фазе?
- 13. Каким образом влияет на растворение озона диаметр барботажной камеры?
  - 14. Методы измерения концентрации озона в газе и цветности воды.
- 15. Каким образом в условиях данной работы можно улучшить процесс очистки воды?

# Литература

1. Кожинов В.Ф., Кожинов И.В. Озонирование питьевой воды. Стройиздат. 1974г.

- 2. "Дегремон". Технические записки по проблемам воды. Т.1 и 2. Москва. Стройиздат. 1983г.
  - 3. Орлов В.А. Озонирование воды. Москва. Стройиздат. 1984г.
- 4. Кривопишин И.П. Озон в промышленном птицеводстве. Москва. Росагропромиздат. 1988г.
- 5. Бабакин Б.С. Электротехнология в холодильной промышленности. Москва. ВО"Агропромиздат" 1990г.
- 6. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. Москва. Изд-во Моск.ун-та. 1987г.
- 7. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда Москва. Изд-во Моск.ун-та. 1989г.