

Озонирование воды. Орлов В. А. М.: Стройиздат, 1984. — 88 с.,

Введение

В настоящее время озонирование является единственным универсальным методом обработки воды, позволяющим эффективно воздействовать на большое число различных загрязнителей искусственного и естественного происхождения с одновременным обеззараживанием вод. Возможности метода достаточно велики, но, обладая рядом положительных свойств, озонирование не лишено и недостатков (высокая стоимость получения озона, токсичность и т. д.).

Недостатки метода озонирования не могут служить причиной его ограничения при использовании в технике водоподготовки и очистки сточных вод. Длительный опыт использования озона и эксплуатации озонаторных установок убеждает в том, что этот метод является высокоэффективным. Дальнейшее совершенствование техники озонирования исключит свойственные методу недостатки, и он получит широкое применение.

Первые опыты по дезинфекции воды озоном были осуществлены около 100 лет назад во Франции (1886 г.) в лаборатории Меритана. Пятью годами позже в Германии были проведены опытные испытания промышленной установки по дезинфекции воды. В 1893 г. Шнеллер, Ван-дер-Слеем и Тиндал осуществляют строительство промышленных озонаторов в Голландии. После длительных успешных испытаний, в результате которых отмечалось эффективное воздействие озона на бактерии, один из этих озонаторов экспонировался на гигиенической выставке в Париже. В 1896 г. муниципальный совет Парижа принял постановление о проведении опытов по озонированию вод р. Марн на станции водоподготовки Сен-Мор. Установка по озонированию проработала в течение 3 мес. Позднее в Ницце была введена в эксплуатацию озонирующая станция пропускной способностью 80 000 м³/сут для дезинфекции поверхностных вод. После первых же опытов эксплуатации был получен высокий бактерицидный эффект. При этом, однако, отмечалось, что наличие в воде органических загрязнений несколько снижает активность дезинфектанта. В отчетах о работе этой станции указывалось, что обработка озоном придает воде прозрачность, удаляет запах, повышает содержание растворенного кислорода и не вносит в воду каких-либо элементов, опасных для здоровья людей.

Таким образом, в начале XX в. сложилось и продержалось несколько десятков лет единодушное мнение об озоне прежде всего как о дезинфектante. Озонированию было отведено место в конце технологической схемы очистки во избежание «потерь» газа, возникающих при наличии в обрабатываемой воде органических загрязнений. В то время еще не выдвигались гипотезы о том, что «потери» газа не что иное, как реакции окисления озоном органических веществ, присутствующих в обрабатываемой воде. В годы, предшествующие первой мировой войне, и в последующее десятилетие интерес к озону несколько снизился, что объяснялось использованием менее дорогого и более доступного хлора, производство которого ввиду военной ситуации находилось на достаточно высоком уровне. В этот период лишь в США продолжались глубокие исследования возможностей озона, в частности, для дезодорации и удаления привкуса воды.

С начала 30-х годов озону снова начинает уделяться большое внимание и прежде всего благодаря универсальности его воздействия на загрязнения (т. е. как окислителя и дезинфектанта). В 1936 г. во Франции насчитывалось более 100 озонаторных станций, в других странах — около 40. Однако по-прежнему озонирование использовалось на

конечной стадии обработки воды. Традиция была нарушена лишь в последние три десятилетия после обнаружения и реального использования флокулирующего эффекта, возникающего при озонировании (мицеллизация-демицеллизация), а также обоснования явлений синергизма, свойственных озонированию.

В наше время уже стало привычным говорить о возможностях применения озона для извлечения различного рода загрязнений не только на конечной стадии очистки воды, но и на промежуточной и начальной. Более того, начинает применяться многоступенчатое озонирование, одной из целей которого является сведение к минимуму денежных затрат путем введения окислителя на различных стадиях обработки воды в незначительных количествах.

Интерес к озонированию не только не ослабевает, но возрастает из года в год. Об этом свидетельствует создание Международного института по озону, проведение многочисленных ежегодных конференций, симпозиумов, семинаров и конгрессов по озонированию, большое число публикаций. Основной причиной, сдерживающей внедрение озонирования, являются невысокое качество озонаторного оборудования и относительно высокая стоимость получения озона.

Оглавление

Химическое строение и способ получения озона	4
Свойства озона	5
Механизм воздействия озона на вещества	6
Преозонирование. Флокулирующее действие озона	8
Озонирование перед фильтрацией	10
Действие озона на органолептические характеристики воды	15
Действие озона на микрозагрязнители	18
Бактерицидный и вирулицидный эффект озонирования	21
Озонирование сточных вод	28
Озонирование бытовых сточных вод	29
Озонирование производственных сточных вод	34
Озонирование вод на спортивных и других сооружениях культурно-бытового и медицинского назначения	40
Принципиальные технологические схемы озонирования	43
Типы генераторов озона	45
Устройства для диспергирования газовой смеси в воду	48
Материалы для оборудования установок озонирования	53
Токсикология и методы обезвреживания озона	55
Деструкция остаточного озона	57
Утилизация остаточного озона	59
Автоматизация озонаторных установок и контроль за их работой	60
Технико-экономические показатели озонирования	61

Химическое строение и способ получения озона

Молекула озона включает три атома кислорода и выражается формулой O_3 . Структура молекулы — равнобедренный треугольник с углом в вершине, равным $116^\circ 49'$. Согласно данной структуре, можно предположить, что озон вступает в реакции как диполь, электрофильный и нуклеофильный реактив.

Озон может быть получен различными методами: с помощью химических реакций, в результате ультрафиолетового излучения, при электрическом разряде. В промышленном масштабе приемлем лишь последний метод, где поставщиком озона является воздух или кислород.

Молекула озона весьма неустойчива и легко диссоциирует на атом и молекулу кислорода. Образующийся атом кислорода сразу же вступает в реакцию с озоном с образованием молекулы кислорода.

В промышленных условиях синтез озона осуществляется действием электрического разряда на пропускаемый через генератор воздух или кислород. Элементарный генератор озона состоит из двух электродов, разделенных диэлектриком. Электрод низкого напряжения представляет собой цилиндр из нержавеющей стали, в котором с зазором установлен полый цилиндрический стеклянный диэлектрик, покрытый с внутренней стороны тонким слоем металла. Электрод высокого напряжения размещен строго по центру стеклянного диэлектрика.

Работа генератора состоит в следующем. Поток сухого воздуха (или кислорода) поступает в пространство между цилиндрическим электродом и стеклянным диэлектриком. При наложении переменного тока высокой частоты происходит электрический разряд и образуется озон. Диэлектрик исключает появление разрядов дуговой формы и обеспечивает равномерную структуру лучистого разряда. Работа генератора сопровождается слабым фиолетовым свечением в пространстве между электродами и диэлектриком.

Современные зарубежные промышленные генераторы, использующие для получения озона воздух, объединяют несколько сотен единичных генераторов и производят до 290 кг озона в 1 сут. При эксплуатации генераторов на частоте тока 600 Гц производительность их может достигнуть 900 кг озона в 1 сут., а при замене воздуха кислородом количество получаемого озона возрастет почти в 2 раза.

Свойства озона

Озон при нормальных температуре и давлении представляет собой газ бледно-фиолетового цвета. Озон является токсичным газом. Человек может определить органами обоняния его низкие концентрации (0,01 мг/л), однако предельно допустимое содержание озона в воздухе помещений, где работают люди, по нормам США, например, оценивается величиной 0,2мг/м³.

Озон взрывоопасен. При высокой температуре он сжижается и превращается в жидкость синего цвета. Являясь аллотропной модификацией кислорода, озон не обладает стабильностью и быстро разлагается независимо от его процентного содержания в газовой смеси. На кинетику разложения озона влияет множество факторов. Высокая температура, присутствие металлов и окислителей (хлор, бром и т.д.) приводят к ускорению его деструкции. В водном растворе озон разлагается тем быстрее, чем выше температура раствора, рН и концентрация веществ, подлежащих окислению. Механизм реакции разложения озона довольно сложен, поскольку на скорость деструкции влияет множество факторов: условия перехода озона из газовой фазы в жидкость, соотношение между парциальным давлением газа и его растворимостью в водном растворе, кинетика окисления озоном находящихся в воде загрязнений и др.

Растворимость озона в воде зависит от температуры, активной реакции среды и ее солевого состава. При понижении температуры и повышении рН растворимость озона возрастает, основные соли снижают его растворимость, а нейтральные повышают.

Механизм воздействия озона на вещества

Как указывалось выше, озон имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал, что является главной причиной его активности по отношению к различного рода загрязнениям воды, включая микроорганизмы. При диспергировании озона в воду осуществляют два основных процесса — окисление и дезинфекция. Кроме того, происходит значительное обогащение воды растворенным кислородом.

Окисляющее действие озона может проявляться в следующих формах: прямое окисление, окисление радикалами (непрямое окисление), озонлиз, катализ.

Непрямое окисление осуществляется большим числом активных радикалов, образующихся в результате перехода озона из газовой фазы в жидкость и его саморазложения. Интенсивность непрямого окисления прямо пропорциональна количеству разложившегося озона и обратно пропорциональна концентрации присутствующих в воде загрязнителей. Некоторые вещества подвергаются лишь прямому окислению, другие (например, органические кислоты с малым молекулярным весом) — окислению радикалами. Нередко наблюдаются процессы окисления какого-либо вещества совместным или последовательным воздействием прямого окисления и окисления радикалами. Озонлиз представляет собой процесс фиксации озона на двойной или тройной углеродной связи с последующим ее разрывом и образованием озонидов, которые, так же как озон, являются нестойкими соединениями и быстро разлагаются.

Каталитическое воздействие озонирования заключается в усилении им окисляющей способности кислорода, который присутствует в озонированном воздухе.

Перечисляя возможные формы окисляющего воздействия озона, нельзя не отметить того факта, что по сравнению с другими окислителями озон быстрее вступает в реакции и в меньшей дозе.

Как известно, вода является транспортирующей средой для микроорганизмов: сапрофитных и патогенных бактерий, различных вирусов, водорослей, грибов и т. д. Озон является сильным бактерицидным и вирулицидным агентом, но на сегодняшний день механизмы инактивации отдельных групп микроорганизмов еще точно не определены. Согласно последним представлениям о бактерицидном воздействии озона, дезинфектант оказывает непосредственное влияние на цитоплазму и ядерную структуру клетки бактерии, вызывая прекращение активности сложных органических веществ белковой природы — энзимов. Вирусы уничтожаются при полном окислении их материи, состоящей из белка и одной из нуклеиновых кислот. Инактивация бактерий и вирусов рассматривается не только как следствие прямого воздействия озона, но и как воздействие ряда других окислителей, образующихся при диффузии дезинфектанта в воду, в частности свободных радикалов.

В отличие от хлора, который пассивен по отношению к некоторым типам бактерий, озону отводится роль универсального окислителя, осуществляющего почти мгновенную инактивацию. Однако некоторые бактерии и вирусы оказывают сильное сопротивление озону. В кругу исследователей нет единого мнения о том, почему те или иные типы групп микроорганизмов очень быстро уничтожаются озоном, а, например, спорозоносные формы бактерий оказывают значительное сопротивление. Остается надеяться, что будет найдена и сведена в систему закономерность, объясняющая проявление различной чувствительности микроорганизмов к озону.

Совокупность всех форм окисляющего и дезинфицирующего воздействия озона позволяет широко использовать его в технике водоподготовки на разных стадиях обработки воды. Так, если преследуется цель дезинфекции, озон вводится на завершающем этапе очистки (постозонирование). Что касается реакций окисления, то они проявляются при диффузии озона как в начале технологической схемы очистки, так и на любом ее этапе в зависимости от того, какой ингредиент загрязнений следует удалить. Трудно провести четкую грань места и времени прохождения каждой из описанных выше реакций, так как преобладание той или иной формы окислительного воздействия находится в зависимости от качества очищаемой воды и места введения озона в технологическую схему обработки. Мы уже отмечали, что прямые реакции окисления характерны для удаления металлов (Fe, Mn), нередко входящих в сложные органо-минеральные комплексы. При совместном действии озонлиза и окисления радикалами могут быть удалены коллоидные вещества, токсичные микрозагрязнители, растворенные органические вещества естественного и искусственного происхождения, придающие воде цветность, запах и привкус. Насыщение воды кислородом в ходе озонирования способствует повышению степени окисления веществ, а также наиболее полному удалению растворенных органических загрязнений биологическим путем, если озонирование осуществляется перед фильтрацией, и т. д.

Преозонирование. Флокулирующее действие озона

Первые попытки использования озона в технике водоподготовки были направлены исключительно на обеззараживание воды. В последние десятилетия получила развитие иная тенденция — использование озона на начальной стадии обработки вод. Этот процесс получил название «преозонирование». В настоящее время предварительному озонированию как методу обработки воды отводится не меньшая роль, чем дезинфекции. Преозонирование рассматривается не как изолированная ступень в последовательности методов технологической схемы очистки воды, а как средство, повышающее степень извлечения различного рода загрязнений на последующих этапах обработки воды, и как метод достижения технико-экономического эффекта.

При преозонировании снижаются цветность, мутность, концентрация органических загрязнений и доза окислителя, необходимая для достижения бактерицидного эффекта. Эффективность удаления загрязнений находится в прямой зависимости от дозы диспергируемого озона. Напротив, продолжительность озонирования оказывает незначительное влияние на показатели качества воды. Продолжительность контакта озона с водой при преозонировании предпочтительно принимать равной 1—2 мин.

На станциях водоподготовки при преозонировании прежде всего достигается флокулирующий эффект, хотя озон и не является флокулянтom в прямом смысле этого слова, так как не действует на заряженные частицы коллоидов. Кроме того, преозонированием (при замене хлорирования на начальной стадии очистки воды) исключается образование токсичных хлорпроизводных.

Под флокуляцией взвешенных веществ, вызванной озонированием, подразумевается явление мицеллизации-демицеллизации. Это явление характерно для вод слабой и средней мутности (озера, водохранилища) и состоит в слабом хлопьеобразовании (коллоидальной мутности); образовавшиеся хлопья могут быть удалены в ходе последующей обработки воды. Коагулирующий эффект озонирования характерен для многих вод, однако при этом необходимо уточнять оптимальную дозу озона, вызывающую микрофлокуляцию. Шалекамп указывает, например, что в зависимости от дозы вводимого озона можно снизить мутность на 20—40%. Для детальной оценки флокулирующего действия озона он подсчитал взвешенные частицы различного размера перед озонированием воды. При дозе озона 1—2 мг/л общее число взвешенных частиц уменьшалось почти в 3 раза, что объясняется флокуляцией (слипанием) частиц малых размеров, образующих макромолекулы. При дозе озона порядка 7 мг/л наблюдался обратный процесс: после озонирования число взвешенных частиц увеличивалось в 1,5 раза, что ухудшало условия их осаждения по сравнению с предыдущим случаем. Подобные результаты при изменении концентрации озона в более широком диапазоне были получены и в опытах на поверхностных водах парижского района (реки Уаза, Сена, Марн) и на воде.

Согласно статистическим данным, во Франции эксплуатируется 10 станций различной пропускной способности, использующих озон как флокулирующий агент, в Германии таких станций четыре, в Канаде — три, в Англии — две. В качестве конкретного примера можно привести станцию водоподготовки в Мюльхайме, где озон дозой 1 мг/л, вводимый перед отстойниками, позволяет без изменения дозы коагулянта уменьшить мутность в 2,5—3 раза. Аналогичную роль играет преозонирование на станциях в Лангенау на Дунае и в парижских пригородах Шуази-ле-Руа и Мери-сюр-Уаз. На каждой из этих станций оптимальные дозы озона различны и составляют соответственно 1, 0,25 и 1,25 мг/л.

Введение озона на начальной стадии обработки воды позволяет уменьшить дозу используемых коагулянтов. На станции Шуази-ле-Руа, например, было достигнуто снижение дозы сульфата алюминия на 20%, а на станции в Анжере — на 17%.

Необходимо отметить, что флокулирующий эффект обеспечивается лишь при интенсивном перемешивании воды в течение нескольких минут в контактной камере перед отстойниками. Для объяснения этого явления Сонтхемер выдвинул гипотезу, что интенсивное перемешивание влияет на кинетику осаждения органических кислот, присутствующих в обрабатываемой воде или формирующихся в процессе озонирования. В связи с этим представляется весьма целесообразным диффундировать озон в воду с помощью вращающихся турбин. Однако сильное перемешивание может вызвать всплывание флокул, поэтому не представляется возможным дать конкретные рекомендации по интенсивности перемешивания. В большинстве случаев необходимая интенсивность перемешивания должна определяться опытным путем.

В некоторых случаях введение озона на начальной стадии очистки позволяет избежать этапа «флокуляция — отстаивание» и перейти непосредственно к фильтрации на скорых фильтрах. Такие схемы обработки характерны для маломутных поверхностных вод, в частности для вод оз. Констанс (станции Констанс и Бодензеевассер-верзоргнунг, Швейцария), водохранилищ Дарден в Тулоне и Шарт-рен в Руане (Франция). Технологические схемы очистки воды подобных станций включают следующие сооружения: микрофильтры, контактные камеры для осуществления процессов мицеллизации-демицеллизации, скорые песчаные фильтры, пост озонирования или хлорирования в целях дезинфекции воды. При последовательном прохождении воды через эти сооружения одновременно со снижением мутности уменьшается цветность и удаляются железо и марганец.

Применение в технологической цепочке двухступенного озонирования (преозонирования и постозонирования) позволяет снизить количество вводимого озона для окисления и обеззараживания воды. Гомелла для объяснения этого явления вводит понятие «потребность в озоне», характеризующее количество озона, которое необходимо для достижения вирулицидного эффекта — поддержания в течение 10 минут остаточной концентрации озона в воде 0,4 мг/л. Теоретически им было обосновано, что введение озона на двух этапах обработки с учетом определенной продолжительности контакта должно снизить величину потребности в нем до 30%. Теоретические выкладки были подтверждены экспериментами, проведенными на станции Шуази-ле-Руа: преозонирование воды дозой 0,25 мг/л позволяет уменьшить дозу озона на конечной стадии на 37% (с 3,66 до 2,3 мг/л), не снижая эффект очистки по основным показателям. На уже упоминавшейся нами станции водоподготовки в Анжере при предварительном озонировании воды дозой 0,6 мг/л и обеззараживании ее на заключительном этапе обработки была достигнута 27%-ная экономия окислителя.

Озонирование перед фильтрацией

Развивая тему предыдущего пункта, где затронуты вопросы озонирования перед фильтрацией, остановимся более подробно на использовании этого комбинированного метода. Озонирование в сочетании с фильтрацией (при различных типах загрузки) может применяться: для разрушения сложных органо-минеральных комплексов, окисления и удаления металлов; для ускорения процессов нитрификации аммонийного азота; для окисления и сорбции различных растворенных органических веществ, придающих воде привкус и запах, а также для других целей. В природных водах довольно часто одновременно присутствуют все или почти все перечисленные и подлежащие удалению компоненты загрязнений. Реже наблюдается присутствие какого-либо одного вида загрязнений. Для удобства описания возможностей метода «озонирование — фильтрация» будем следовать от более простых к более сложным схемам обработки природных вод по мере возрастания количественного состава загрязнений.

Изучение закономерностей разложения сложных органо-минеральных комплексов и окисления ионов металлов с помощью комбинированной очистки «озонирование — фильтрация» составляет объект большого числа исследований и внедрений в технике водоподготовки. Чаще всего органо-минеральные комплексы присутствуют в водах подземных источников, которые имеют небольшую мутность и окраску, лишены кислорода, иногда содержат сероводород. Действие озона заключается в разрушении стойких молекул комплексных органических соединений, связывающих ионы железа, марганца или других металлов. При озонировании высвобождаются ионы металлов Fe^{2+} и Mn^{2+} , которые окисляются до Fe^{3+} и Mn^{4+} и задерживаются фильтрующей загрузкой.

Благодаря значительной окислительной способности озон оказывает действие в большей или меньшей степени на все металлы с относительно высоким значением окислительно-восстановительного потенциала (Pb, Mn, Ca и др.), нежелательные в воде, используемой для питья. Необходимо отметить, что для каждого из металлов, присутствующих в обрабатываемой воде, характерно определенное значение pH, при котором наиболее полно осуществляется их удаление. Это обстоятельство создает определенные трудности при эксплуатации станций озонирования, требуя осуществления строгого контроля за величиной pH и дозой озона, так как при нарушении установленных режимов работы происходит накопление в воде ионов освобожденных металлов, которые могут быть токсичными. Для задержания хлопьев гидроокиси металлов используются песчаные фильтры без добавления и с добавлением перед ними флокулянтов для усиления коагулирующего эффекта.

Фирмой «Дегремон» (Франция) построено несколько станций по удалению железа и марганца из подземных вод. Рассмотрим в качестве примера две французские станции — в Жоншеи и в Криссее.

Станция в Жоншеи эксплуатируется с 1965 г. Расход обрабатываемой воды составляет 600 м³/ч. В воде присутствуют марганец (0,4—0,7 мг/л) и другие загрязнения (в незначительных количествах). В ходе очистки осуществляются предварительная аэрация воды путем ее пульверизации, озонирование в камере с двумя отделениями (продолжительность контакта 10 мин) и фильтрация. Доза вводимого озона в зависимости от расхода и качества исходной воды составляет 0,6—1,4 мг/л. Фильтрация осуществляется на песчаном фильтре с эквивалентным диаметром зерен 0,95 мм. Продолжительность пребывания воды в фильтрующей загрузке составляет 8 мин при скорости фильтрования 5,5 м/ч. В результате обработки воды количество марганца снижается до 0,02 мг/л.

Длительная эксплуатация сооружений показала необходимость учета отношения концентрации ионов Mn^{2+} в исходной воде к дозе вводимого озона. Это подтверждается данными, полученными в ходе опытов по определению оптимальной дозы озона. Согласно данным, оптимальной является доза озона 0,77 мг/л.

Станция в Криссее пропускной способностью 300 м³/ч очищает воду с содержанием значительного количества железа (3—6 мг/л), марганца (0,15 мг/л) и аммонийного азота (0,9 — 2 мг/л). Основными сооружениями являются каскадный аэратор, размещенный в герметичной камере, в нижней части которой осуществляется контакт воды с озоном (дозой 1,7 — 2,1 мг/л) в течение 7 мин, и двухслойный фильтр. Проведение двухэтапной предварительной обработки (аэрирования и озонирования) гарантирует окисление железа и марганца, а также снижение концентрации аммонийного азота вследствие эффекта стриппинга аммиака (трансформация NH_4 в NH_3 и его дегазация) до 0,3 мг/л. Введение небольших доз органического флокулянта (0,7 — 1 мг/л альгината) и последующая фильтрация ($v = 6,8$ м/ч) на двухслойном открытом фильтре, заполненном антрацитом (верхний слой высотой 0,5 м) и песком (нижний слой высотой 0,4 м), позволяют полностью удалить марганец и довести остаточное содержание железа до 0,1 мг/л. Концентрация аммонийного азота после фильтрования остается на том же уровне, как и перед фильтрами. Это свидетельствует об отсутствии процессов нитрификации в толще песчаной загрузки.

Проблема удаления из подземных вод марганца успешно решается и в отечественной практике водоподготовки. Например, на водоочистных сооружениях поселка Ургал на БАМе производится озонирование природных вод, содержащих марганец (0,6 мг/л), сероводород (0,4 мг/л), фтор (0,15 мг/л) и другие загрязнения [6]. Сырьем для получения озона служит прошедший сушку кислород, подаваемый по трубопроводу от кислородной станции канализационных очистных сооружений поселка Ургал. Вода обрабатывается озонкислородной смесью в контактных камерах, где происходит окисление двухвалентного марганца в нерастворимый четырехвалентный. Озонированная вода из контактных камер забирается насосами и подается на напорные песчаные фильтры для очистки от нерастворимой четырехвалентной окиси марганца. Затем очищенная и обеззараженная вода поступает в резервуары чистой воды.

Опыт эксплуатации водоочистой установки, использующей озон для очистки подземных вод от марганца с одновременным их обеззараживанием, показал, что озонирование значительно упрощает технологическую схему очистки воды и позволяет отказаться от таких реагентов, как хлор, перманганат калия, железный купорос, активная кремнекислота. Другим преимуществом установки является ее компактность; все сооружения запроектированы в одном блоке размером в плане 66 X 24 м.

С помощью озонирования и последующей фильтрации можно также удалить из подземных вод сероводород.

Озон является одним из наиболее активных реагентов-окислителей для обработки сероводородных вод. Он эффективно воздействует на сероводород. При озонировании этих вод следует принимать дозы окислителя из расчета 0,6 — 1,4 мг озона на 1 мг содержащихся в воде соединений серы. При определении общего расхода озона для обработки сероводородных вод необходимо учитывать реакции окислителя с другими присутствующими в воде соединениями, которые могут окисляться озоном. Точное определение расчетной дозы для обработки сероводородных вод рекомендуется производить опытным путем.

С. Н. Линевичем разработана технологическая схема комплексной обработки сероводородных природных и сточных вод с использованием озонирования и контактной коагуляции. Схемой предусмотрены удаление взвешенных веществ и сероводорода, обесцвечивание и обеззараживание воды. Данная технология рекомендуется для обработки сероводородных вод (при $\text{pH} < 9$) с содержанием H_2S до 40 — 60 мг/л. В предлагаемой технологической схеме сероводородные воды подаются в контактные резервуары, куда вводится и озонозвоздушная смесь от генераторов озона. В зависимости от исходного содержания сероводорода и диспергируемой дозы озона продолжительность обработки воды в контактных резервуарах может составлять 5—15 мин. Для освобождения сточной воды от коллоидных веществ и мелкодисперсной серы, образующейся в результате окисления H_2S , предусмотрены ввод коагулянта и контактная коагуляция на контактных осветлителях. Пройдя контактные осветлители, вода подвергается вторичному озонированию (с целью дезинфекции) в резервуарах чистой воды. Полностью очищенная от сероводорода и прошедшая обеззараживание вода может направляться к потребителю. При очистке озонем сточных сероводородных вод из технологической цепочки исключаются контактные осветлители, но добавляются резервуары-накопители или отстойники. Предложенная технологическая схема позволяет озонировать сероводородные воды в комбинации с обычной аэрацией, что может в 2—3 раза сократить расход озона и, следовательно, снизить стоимость водообработки.

В зарубежной практике водоподготовки имеются примеры использования озонирования с последующей фильтрацией воды на гранулированном активированном угле для интенсификации процессов нитрификации аммонийного азота. В качестве такого примера можно в первую очередь привести станцию водоподготовки Шапель в Руане (Франция), построенную в 1976 г. Станция очищает воду подземных источников, содержащих в качестве основных загрязнений аммонийный азот (1,8 — 3 мг/л), марганец (0,15 мг/л), детергенты и фенол.

Схема очистки включает преозонирование (с дозой озона 0,7 мг/л) фильтрацию на двухслойном фильтре (верхний слой высотой 1 м — песчаная загрузка, нижний слой высотой 0,75 м — активированный уголь) и дезинфекцию озонем (доза 1,4 мг/л). Преозонирование гарантирует окисление Mn^{2+} в Mn^{4+} и насыщение воды растворенным кислородом, необходимым для жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий в толще угольной загрузки, а также способствует окислению детергентов и фенола.

Предполагается, что при фильтрации на песчаной загрузке удаляется окисленный марганец и одновременно начинает проявляться жизнедеятельность микроорганизмов-нитрификаторов. Основное же место их активной деятельности — слой активированного гранулированного угля. В отличие от станции в Криссее на станции Шапель получены положительные результаты по нитрификации аммонийного азота, но эти данные все же не позволяют определить процентное содержание удаленного аммонийного азота на каждом фильтрующем слое.

Совместное использование озонирования и фильтрации на активированном угле реализовано на трех западногерманских станциях (в Дюссельдорфе, Дуйсбурге, Вуппертале), очищающих сильно-загрязненные воды подземных источников, находящихся в непосредственной близости от русла р. Рейн. Воды характеризуются значительным содержанием марганца (1 мг/л) и аммонийного азота (1— 3 мг/л), небольшим количеством железа (0,4 мг/л), имеют привкус и стойкий запах хлорорганических соединений, являющиеся результатом загрязнения вод Рейна промышленными отходами.

Технологическая схема очистки станции в Дюссельдорфе включает преозонирование, стокирование, фильтрование. При дозе озона 3 мг/л осуществляется полное окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} и Mn^{2+} в Mn^{7+} . В контактном бассейне при стокировании, продолжающемся 30 мин, остаточный озон и Mn^{7+} окисляют часть растворенной органики. В воде, выходящей из контактного бассейна, остаточный озон отсутствует. Нитрификация осуществляется на I ступени фильтрации (загрузка — пористый материал) за счет растворенного кислорода, внесенного при озонировании. Об этом свидетельствует активная жизнедеятельность микроорганизмов. I ступень фильтрации позволяет одновременно удалять железо и марганец, присутствующие в виде гидроокисей, а II ступень — органические хлорпроизводные путем разрыва длинных молекул и образования микромолекул, хорошо адсорбируемых активированным углем. Регенерация активированного угля осуществляется в зависимости от количества задержанных хлорпроизводных.

На станции в Дуйсбурге в отличие от станции в Дюссельдорфе фильтрация осуществляется сразу же после озонирования, т. е. без стокирования. Фильтр включает два слоя загрузки: антрацит, позволяющий удалять марганец и железо, и активированный уголь для окисления и сорбции хлорорганических примесей и других загрязнений. Отсутствие стокирования ведет к тому, что на I ступени фильтрации (ввиду значительного количества остаточного озона) не наблюдаются процессы нитрификации; здесь проявляется бактерицидное действие озона по отношению к микроорганизмам. Нитрификация осуществляется в толще загрузки из активированного угля после удаления следов остаточного озона. Отличаются эти станции, следовательно, местом прохождения процессов нитрификации, т. е. на I или на II ступени фильтрации.

На станции в Вуппертале процессы нитрификации осуществляются так же, как и на станции в Дуйсбурге. Предварительная аэрация позволяет ускорить окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} . Что касается удаления хлорпроизводных, а также запаха и привкуса, то это достигается (на всех трех станциях) благодаря комбинированной очистке «озон— активированный уголь».

Остановимся на нескольких примерах использования озонирования и фильтрации на гранулированном угле для обработки поверхностных вод.

Станция Морсан-сюр-Сен (Франция), построенная в 1970 г., имеет пропускную способность 150 000 м³/сут и очищает воду р. Сены для нужд водоснабжения г. Иври. До 1975 г. технологическая цепочка очистки воды включала предварительное хлорирование, флокуляцию, отстаивание, фильтрацию на песчаной загрузке, озонирование (с дозой озона 2,25 мг/л), на долю которого приходилась глубокая дезинфекция (на уровне вирусов), окисление органических веществ естественного и искусственного происхождения, уничтожение цвета и запаха. В конце технологической схемы после озонирования в воду вводился в незначительных количествах хлор для поддержания бактериальной стабильности воды по пути следования ее от станции до потребителя. Начиная с 1975 г., когда качество воды в р. Сене ухудшилось, к технологической цепочке сооружений после озонирования была добавлена фильтрация на гранулированном активированном угле для глубокого биологического окисления загрязнений в порах загрузки. К уже указанному выше действию озона в данной схеме добавилось увеличение срока использования активированного угля (на 20—30%) вследствие повышения эффективности бактериального самоочищения в толще загрузки.

Другим примером может служить станция Мери-сюр-Уаз, последняя очередь которой была пущена в эксплуатацию в конце 1980 г. В настоящий момент эта станция

обрабатывает 270 000 м³ воды в сутки и является одной из самых крупных в мире, использующих многоступенчатое озонирование. Вода, поступающая на очистные сооружения, характеризуется высокой мутностью, большим содержанием аммонийного азота (до 5 мг/л) и растворенных органических загрязнений искусственного происхождения (содержание органического углерода 10 мг/л). Уровень загрязненности реки непостоянен и увеличивается за счет попадания в нее случайных загрязнений.

Технологическая схема очистки включает следующие этапы обработки: преозонирование, стокирование, флокуляцию-отстаивание, скорую фильтрацию на песчаном фильтре, озонирование с последующим фильтрованием через активированный уголь и хлорирование. Этап «озонирование — фильтрация на гранулированном активированном угле» предусмотрен для интенсификации процессов нитрификации аммонийного азота, сорбции и окисления органических загрязнений искусственного происхождения, придающих воде цветность, запах и привкус. Механизм совместного воздействия озона и активированного угля на указанные загрязнения такой же, как и при очистке подземных вод: разрыв длинных молекул с образованием большого числа микромолекул, способных сорбироваться на порах загрузки, где растворенным кислородом, образующимся при разложении озона, трудноокисляемые вещества трансформируются в биоокисляемые.

Рассмотренные примеры по использованию комбинированной очистки «озонирование — фильтрация на активированном угле» показывают, что озонирование способствует последующей биологической очистке в толще фильтрующей загрузки, но только в том случае, когда отсутствует остаточный озон, являющийся губительным для микроорганизмов. Затронув вопросы об интенсификации озонированием процессов нитрификации, необходимо сказать несколько слов и о чисто химических реакциях окисления озоном аммонийного азота до нитратов. Термодинамически эти процессы возможны с использованием больших доз окислителя. Реакция идет эффективно лишь в щелочной среде ($\text{pH} > 9$). Константа скорости реакции возрастает с увеличением pH, так как щелочная среда благоприятствует разложению озона на активные радикалы OH , атакующие ионы. Подобные результаты по трансформации аммонийного азота в нитраты были получены в лаборатории Реннского университета (Франция) в экспериментах по изучению воздействия озона на мочевины.

Действие озона на органолептические характеристики воды

Цветность воды обусловлена наличием в ней гуминовых коллоидных веществ, а также загрязнений, попадающих в природные водоемы в результате сброса в них сточных вод различными потребителями. Химическая структура загрязнений, придающих воде специфическую окраску, характеризуется наличием длинных цепочек молекул органических веществ, включающих ароматические кольца и двойные углеродные и азотные связи.

Шнитцером и Кханом в результате исследований по гидролизу и химическому окислению гуминовых веществ выявлен длинный список компонентов, составляющих структуру их «ядер».

При озонировании малыми дозами (1 — 3 мг/л) действие окислителя на органические вещества естественного и искусственного происхождения чаще всего приводит не к полному их разложению (до CO_2 и H_2O), а лишь к трансформации молекул с частичным окислением. В частности, воздействие озона на окрашенные молекулы, сопровождаемое быстрым обесцвечиванием воды, объясняется разрывом двойных связей и мостиков между молекулами с последующей микрофлокуляцией коллоидов.

Если воды богаты марганцем, озонирование может вызвать фиолетовую окраску, появляющуюся в результате окисления Mn^{2+} в Mn^{7+} и не исчезающую при фильтрации воды через песчаную загрузку. В данной ситуации во избежание появления фиолетовой окраски вод необходимо контролировать дозу вводимого озона или продолжительность озонирования. Появление фиолетовой окраски характерно для некоторых станций водоподготовки, расположенных на р. Марн (Франция). В качестве примера озонаторных установок, эффективно снижающих цветность воды, можно назвать станции в Руане (46 000 $\text{м}^3/\text{сут}$) и Тулоне (26 000 $\text{м}^3/\text{сут}$), где исходная вода имеет ярко-желтую окраску. На этих станциях для полного удаления веществ, придающих воде такую специфическую окраску, используется озонирование (дозой 1,5 мг/л) с последующей фильтрацией на песчаной загрузке.

Запахи и привкусы воды обусловлены различными причинами, основными из которых является сброс в водоемы производственных и городских сточных вод, а также присутствие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов. Сигворт утверждает, что привкус воды более чем в 60% случаев обусловлен естественными процессами разложения водорослей или актиномицетов. На долю придающих воде привкус и запах загрязнений, связанных с хозяйственной деятельностью человека, приходится, таким образом, менее 40% случаев, но тенденция последних лет такова, что соотношение выравнивается ввиду увеличивающегося уровня загрязнений природных водоемов промышленными отходами.

Окислители, включая озон, не всегда оказывают эффективное воздействие на привкус и запах воды, что объясняется, в частности, происхождением запаха или привкуса, наличием и концентрацией трудно- и легкоокисляемых веществ, присутствием в воде иных загрязнений. Применение озона как средства борьбы с запахом и привкусом воды никогда не ухудшает ее органолептических характеристик, тогда как хлор, например, увеличивает их интенсивность в 2—3 раза. Остановимся на одном характерном примере, поясняющем возможность применения озона для дезодорации и удаления привкуса при естественном загрязнении водоема.

Начиная с лета 1976 г. в поверхностных водах Парижского района появился относительно стойкий привкус. Исследования, проведенные Сервисом контроля воды, показали, что появление привкуса связано с присутствием продуктов разложения водорослей и актиномицетов, в частности муцидона, фурфурола, 2-метил-изоборнеола, альдегидов и пр. Некоторые из перечисленных веществ, например альдегиды, разлагаются всеми окислителями. С другой стороны, классические окислители (хлор и диоксид хлора) малоэффективны по отношению к 2-метилизоборнеолу и муцидону. Было отмечено, что озонирование значительно улучшает органолептические свойства воды, хотя действие озона как окислителя проявляется слабо. Для объяснения происходящих процессов была выдвинута гипотеза о явлении синергизма: привкус должен проявляться не только при наличии указанных компонентов, но и в присутствии некоторых других органических или минеральных веществ искусственного происхождения, которые, попадая в водоем, его обостряют. Гипотеза довольно логична, если предположить, что до 1976 г. в природные водоемы парижского района не поступали загрязнения, вызывавшие явления синергизма. Данная интерпретация также позволяет понять механизм воздействия озона на улучшение вкусовых качеств воды: окислитель лишь разрушает внесенные извне вещества, не давая проявиться явлениям синергизма.

Совместное использование озона и активированного угля позволяет также интенсифицировать очистку от загрязнений, придающих воде привкус. Исследования, проведенные на сильнозагрязненных водах р. Сены, позволили показать, что традиционный реагент для удаления привкуса — порошкообразный уголь позволяет снизить порог осязаемости привкуса до 3 баллов. Применение озонирования для удаления привкуса воды почти не дало эффекта. Фильтрацией тех же вод на гранулированном активированном угле с предварительной обработкой озоном было достигнуто снижение порога осязаемости привкуса до 1 балла. Кроме того, озонирование позволило продлить срок службы угля в 1,5 раза.

На станции водоподготовки Иври-сюр-Сен озонирование предназначено для улучшения органолептических характеристик обрабатываемой воды. Озонаторная установка станции была пущена в эксплуатацию в 1978 г. на основе рекомендаций об эффективности использования озона для удаления сульфидов, гнилостного и горького привкуса.

В технологической цепочке очистки озонирование осуществляется после медленных песчаных фильтров. Продолжительность пребывания воды в контактной камере такова, что при выходе с очистных сооружений концентрация остаточного озона составляет 0,4 мг/л. После обработки вода не имеет привкуса. Кроме того, при озонировании сульфиды окончательно (после биологической очистки) трансформируются в сульфаты. Перед поступлением воды в сеть городского водопровода она подвергается хлорированию для поддержания бактерицидного эффекта на всем протяжении пути до потребителя. Следует отметить, что введение хлора несколько ухудшает органолептические свойства воды.

Когда речь заходит о специфическом запахе и привкусе природной воды, загрязненной промышленными выбросами, в первую очередь подразумевается присутствие фенолов и углеводов. Фенолы при концентрации в природных водах до 0,02 мг/л не дают запаха. Окисление их хлором недопустимо, так как даже при небольших дозах окислителя фенол вступает с ним в реакцию и образует хлорфенолы, наличие которых при концентрации свыше 0,001 мг/л делает воду непригодной для питья. Озон окисляет фенолы до веществ, не имеющих запаха и привкуса (до углекислого газа, муравьиной и щавелевой кислоты). В некоторых случаях наблюдается образование промежуточных продуктов (катехина и ортохинона), которые могут быть окислены впоследствии биологическим путем.

На Автозаводской водопроводной станции г. Горького (пропускной способностью 300 тыс. м³/сут) озонирование осуществляется с 1972 г. для улучшения органолептических свойств обрабатываемой воды. Исходная вода (р. Оки) характеризуется малой мутностью (20—150 мг/л), цветностью (80 град) и периодическим появлением запаха фенола. Технологическая схема обработки воды включает: первичное хлорирование (дозой 5 мг/л) для окисления органических загрязнений; коагулирование; озонирование (дозой 2—2,5 мг/л) для окисления фенолов и их производных; вторичное хлорирование для дезинфекции и предотвращения вторичного загрязнения воды микроорганизмами.

При загрязнении водоемов углеводородами, придающими воде ощутимый привкус и запах даже при незначительных концентрациях, действие озона как окислителя довольно эффективно и сопровождается появлением нестойкого характерного запаха мандаринов. Следует отметить, что хлор почти не оказывает влияния на углеводороды.

Действие озона на микрозагрязнители

К числу трудноокисляемых токсичных микрозагрязнителей относятся прежде всего циано-соединения, хлорорганические и фосфорорганические пестициды, гербициды, детергенты и т. д. Эти вещества присутствуют в природных водоемах обычно в незначительных концентрациях. Если в подземных водах они практически отсутствуют, то в поверхностных часто наблюдается наличие фурата и фозалона, фталатов и хлорорганических пестицидов. При современном уровне развития промышленности и сельского хозяйства не исключена потенциальная опасность загрязнения водоемов этими и другими веществами в еще больших масштабах. Таким образом, уже сегодня техника водоподготовки должна гарантировать уничтожение токсичных веществ при случайном или регулярном попадании их в воду, предназначенную для использования в питьевых целях.

Благодаря высокой окислительной способности озон может разрушать некоторые из указанных микрозагрязнителей, зачастую не разрушаемых традиционными окислителями (хлором и диоксидом хлора). Озон активен по отношению к цианосоединениям даже при незначительных дозах. В результате окисления цианидов образуются менее токсичные и более податливые к биологическому разложению цианаты. На анионные детергенты озон оказывает меньшее воздействие, чем на цианосоединения. Следует отметить, что при озонировании вод, содержащих детергенты, достигается двойной эффект: во-первых, разрушаются молекулы токсичного вещества, и, во-вторых, образуется пена, что способствует удалению побочных загрязнений природных вод путем флотации.

В нашей стране проведено большое число исследований, затрагивающих вопросы удаления ПАВ как из природных, так и из сточных вод озонированием. Цель исследований сводилась к определению оптимальных условий протекания процесса окисления (доза озона, продолжительность озонирования и др.). Во ВНИИ ВОДГЕО изучалось окисление растворов, содержащих хлорный сульфонол и сульфонол НП-1 в концентрациях 73—82 мг/л. В ходе опытов отмечалось, что сульфонол НП-1 под воздействием озона распадается легче, чем хлорный сульфонол. По данным П. Ф. Кандзаса и А. А. Мокиной, при начальной величине рН-12 и продолжительности озонирования 20 мин концентрация сульфонола НП-1 и хлорного сульфонола соответственно уменьшалась до 6—7 и 22—23 мг/л. При этом количество озона на 1 мг окисляемых ПАВ составило 1,23 — 1,31 мг. Для окисления раствора, содержащего хлорный сульфонол, до остаточных концентраций 6 — 7 мг/л дозу озона необходимо увеличить в 1,5 раза.

Действие озона на пестициды зависит прежде всего от их химической структуры. Некоторые хлорорганические пестициды, например линдан, наиболее стойки к озону и не вступают с ним в реакцию при дозах окислителя до 20 г/м³. Другие пестициды подвергаются деградации, но требуют повышенных (по сравнению с применяемыми при водоподготовке) доз окислителя или более длительной продолжительности обработки.

Интересные работы по озонированию хлорорганических пестицидов ведутся в лаборатории гидрологии и токсикологии фармацевтического факультета Лилльского университета (Франция). Анализу подвергаются различные группы пестицидов с исходной концентрацией 1 мг/л в дистиллированной, водопроводной и природной водах. Использование повышенных доз пестицидов по отношению к реальным их концентрациям в природных водоемах объясняется необходимостью детального исследования кинетики окисления.

Пестициды монурон и атразин, введенные искусственным путем в пробы подземных и поверхностных вод, не подвергаются действию озона, хотя в дистиллированной воде они окисляются весьма эффективно. Различную активность озона на перечисленные субстанции в трех типах вод исследователи объясняют защитным действием гуминовых веществ, вступающих первыми в реакцию с окислителем.

Фосфорорганические пестициды могут быть окислены озоном, но также требуют высоких доз или длительной обработки для окисления образующихся промежуточных продуктов реакции. Например, при озонировании паратиона образуется параоксон, который не менее токсичен, чем исходный продукт.

В Реннском университете (Франция) в лаборатории химии воды и окружающей среды под руководством проф. Мартэна проводились глубокие исследования по эффективности озонирования природной воды, содержащей паратион и другие фосфорорганические пестициды. Эти исследования показали, что, если продолжительность контакта в камере озонирования превышает 10 мин, а доза вводимого озона составляет примерно 5 г/м^3 , можно полностью удалить паратион, содержащийся в испытуемой пробе в концентрации $0,1 \text{ мг/л}$, без образования параоксона. В целом в отношении фосфорорганических пестицидов был сделан следующий вывод: в поверхностных водах обработка озоном дозой $1,5 \text{ г/м}^3$ в течение 12 мин позволяет удалить более 80% микрозагрязнителей без риска образования токсичных промежуточных продуктов.

В названной выше лаборатории и другими зарубежными исследователями изучается воздействие озона на гербициды, в частности на карбарил-С, который является традиционным средством борьбы с вредителями сельскохозяйственных угодий в Западной Европе. Карбарил-С, обладающий высокой степенью токсичности, применяется для борьбы с насекомыми, которые сопротивляются воздействию хлор- и фосфорорганических пестицидов. В некоторых поверхностных водоемах Франции он наблюдается в повышенных концентрациях. В естественных условиях карбарил-С слабо подвергается гидролизу (при $\text{pH} = 7$ время его полураспада составляет 17 сут.), что не исключает возможности его попадания в воду, предназначенную для питьевых целей. Исследование воздействия озона в общепринятых дозах на водные растворы карбарила-С показало, что окислитель в несколько раз ускоряет гидролиз инсектицида, приводя к образованию большого числа промежуточных продуктов (амиды, фталевая кислота и др.), которые в свою очередь также быстро окисляются озоном без образования вредных для здоровья людей продуктов.

В нашей стране также проводятся исследования по озонированию и коагуляции природных вод для удаления из них пестицидов. Например, Д. Ю. Выберальски изучено воздействие озона на пестициды ГХЦГ, ДДТ, ДДЕ, севин, пропоксур, хлорфенвинфос и др. Экспериментами установлено, что наиболее эффективно подвергаются разложению карбаматы (севин и пропоксур), несколько медленнее хлорфенвинфос, а наибольшую устойчивость к действию озона проявляют ГХЦГ и ДДТ.

При коагуляции растворов пестицидов наиболее эффективно удаляется хлорфенвинфос, севин и пропоксур.

Нежелательным при озонировании является присутствие в воде сложных комплексов, включающих различные микрозагрязнители, связанные мостиками гуминовых и фульвокислот. Озон, разрывая связи между микрозагрязнителями, способствует их высвобождению, что приводит к увеличению концентрации токсичных веществ в воде после озонирования. В связи с этим необходимо постоянно поддерживать такие дозы

озона и продолжительность его контакта с водой, при которых будет происходить полное окисление высвободившихся микрозагрязнителей. Другим средством, гарантирующим удаление появляющихся загрязнений, может явиться фильтрация на гранулированном активированном угле, осуществляемая после озонирования. Так, на станции водоподготовки Шапельс помощью озонирования и фильтрации на активированном угле было достигнуто 75%-ное снижение концентрации детергентов и полное удаление фенолов.

Бактерицидный и вирулицидный эффект озонирования

Впервые в 1891 г. Охмюллер на основе практических исследований показал, что озоном можно уничтожать бактерии тифа и холеры. Механизм воздействия окислителя состоит в разрушении бактерий путем инактивации бактериальных протеинов, т. е. диффузией через мембрану клетки в цитоплазму с поражением жизненных центров. На эффективность бактерицидного действия озона в большей или меньшей степени оказывают влияние следующие параметры: рН, температура, наличие взвешенных и растворенных органических веществ, концентрация окислителя. Устойчивый бактерицидный эффект наблюдается в широком интервале рН (от 5,6 до 9,8) и температуры (от 0 до 37 °С). Наличие взвешенных веществ в обрабатываемой воде ограничивает возможности дезинфектанта, так как в большинстве случаев взвешенные частицы являются защитниками бактерий, адсорбируя последние на своей поверхности. В отношении влияния на бактерицидный эффект растворенных органических веществ и концентрации озона единодушного мнения нет. Некоторые исследователи являются сторонниками той позиции, что дезинфицирующее действие озона проявляется лишь при его определенной остаточной (или избыточной) концентрации в воде, когда уже окислены растворенные органические загрязнения. Другие полагают, что обеззараживающий эффект наблюдается одновременно с окислением озонорганических веществ. Довольно трудно допустить, что озон осуществляет атаку выборочно: сначала на растворенные органические примеси, а потом на бактерии, которые по сути также являются органическими веществами. Однако эффективная инактивация микроорганизмов наблюдается чаще именно в момент появления остаточного озона при концентрациях его, близких к 0,1 — 0,4 мг/л.

Стьюмм считает, что некоторые продукты реакции, полученные при взаимодействии озона и органических веществ, могут быть в свою очередь сильными бактерицидными агентами, способными вторично воздействовать на микроорганизмы водной среды. Таким веществом, например, является спиртовая гидроперекись, получаемая при озонировании водного раствора алкенов.

В последние годы за рубежом в связи с широким применением озонирования на ряде станций водоподготовки, расположенных на значительном расстоянии от потребителей, возник вопрос о необходимости поддержания бактериальной стабильности воды в водопроводных сетях. Несмотря на то что озон является мощным дезинфицирующим агентом, остаточная концентрация его исчезает прямо пропорционально повышению рН и температуры. Это ведет к тому, что в воде, прошедшей весь комплекс сооружений классической очистки, включая дезинфекцию, после деструкции озона наблюдается усиление активности бактерий и увеличение их числа. Объяснением данному явлению могут служить две несколько связанные друг с другом гипотезы. Об одной из них уже упоминалось: озон осуществляет трансформацию органических веществ до состояния, более податливого биоокислению, т. е. предоставляет тем самым питательные элементы микроорганизмам, избежавшим его влияния. Вторая гипотеза сводится к тому, что в период озонирования окисляются различные фенольные группы, входящие в состав «ядер» гуминовых веществ, в присутствии которых биомасса находится в некоем подавленном состоянии, не проявляя активной жизнедеятельности. Разрушение фенольных групп озоном, его полное разложение и наличие питательных элементов в воде создают условия для быстрого возрождения микроорганизмов.

На усиление бактериальной активности в озонированных водах также оказывают влияние их температуры, состояние и протяженность водопроводной сети, тип водоисточника и др. Одним из основных факторов является температура воды, с повышением которой бактериальная стабильность резко снижается. Влияние температурного фактора на

биомассу глубоко исследовано Франсоле. Сущность проведенных им экспериментов состояла в определении закономерностей количественного роста инъецируемых в озонированную воду микроорганизмов. Исследованию подлежали микроорганизмы различных типов, среди которых были *Deva NCIB 10747*, *Putida NCIB 8685*, *Cruciviae NCIB 9433*, *Fluorescens*, *Streptomyces Griseolus NCIB 9606*, *Alba Nocardia NCIB 9702*, *Streptomyces Griseus* и др. В качестве исходной использовалась очищенная по классической схеме обработки речная вода (р. Мез). При очистке воды дозы применяемых для окисления и дезинфекции реагентов составляли: хлор 4—5, диоксид хлора 1,3, озон 1,7 мг/л. Таким образом, очищенные воды имели достаточно высокую степень обеззараживания. Остаточные концентрации хлора и озона удалялись введением растворов восстановителей (например, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Пробы воды помещались в литровую колбу, куда добавлялось определенное число тех или иных микроорганизмов. Каждая серия экспериментов проводилась при температурах 4,16 и 22°C, поддерживаемых охлаждением или подогревом. Пробы из колб для бактериологического анализа отбирались раз в сутки. Для подсчета числа появившихся в пробе бактерий использовались два параллельных метода: а) прямой счет бактерий в питательном пептонном агаре (при периоде инкубации 72 ч и температуре 22°C) с помощью микроскопа; б) с помощью мембранных фильтров (при той же продолжительности и температуре инкубации).

Эволюция актиномицет представляет определенный интерес, так как некоторые из них часто встречаются в воде источников водоснабжения. При температуре 4°C они не развиваются, а при температуре 15—17°C их количество в озонированной воде может увеличиться в 3 раза. С другой стороны, бактерии *Pseudomonas Deva NCIB 10747* активно размножаются в озонированных водах даже при низкой температуре, но скорость их количественного роста ниже, чем при температурах 16 и 22°C. Таким образом, температурный фактор оказывает значительное влияние на развитие бактериальной массы.

Вторым не менее важным фактором, влияющим на усиление активности бактерий в озонированных водах, является состояние водопроводных сетей и их протяженность. При удовлетворительном состоянии и небольшой протяженности сети с относительно низкими температурами озонированных вод бактериальная стабильность поддерживается на протяжении всего срока транспортирования воды до потребителя без дополнительных мероприятий. При эксплуатации старых труб, наличии дефектов при прокладке трубопроводов и неудовлетворительном качестве стыков возможность бактериальной дестабилизации возрастает. Находящийся в трубах воздух также благоприятствует жизнедеятельности микроорганизмов.

Немаловажное значение для усиления процессов бактериальной дестабилизации имеет тип водоисточника (подземные или поверхностные воды), снабжающего сеть. Иногда при недостаточной подаче, например, артезианской воды сеть пополняется очищенной водой поверхностного источника. Таким образом, питьевая вода на определенных участках кольцевой сети может представлять собой смесь вод двух типов. Как известно, поверхностные воды, даже подвергаясь дезинфекции хлором, полностью стерильными практически не бывают. В них всегда присутствует некоторое, хотя и весьма ограниченное, число наиболее стойких к дезинфектанту микроорганизмов. При питании сети озонированными артезианскими водами и смещении их с поверхностными трудноокисляемые органические вещества, переведенные озонированием в состояние, более доступное для биологического окисления, создают источник для активной жизнедеятельности бактерий. Другими словами, процесс смешения можно приравнять к посеву микроорганизмов в питательную среду.

Перечисленные нами факторы влияния на бактериальную стабильность воды требуют контрмер, одной из которых может явиться повторная дезинфекция озонированной воды. В плане предотвращения последствий вторичного заражения воды интересен шестилетний опыт эксплуатации водопровода г. Ренна (Франция), где ввиду большой протяженности и неудовлетворительного состояния водоводов (старый акведук) озонирование осуществляется дважды: на станции водоподготовки (пропускной способностью 24 000 м³/сут), расположенной в 30 км от города, и непосредственно в черте города перед потребителем для доведения сниженного при транспортировании бактерицидного качества воды до санитарных норм. К сожалению, подобные примеры единичны.

В качестве дополнительных дезинфицирующих средств чаще всего применяют газообразный хлор или диоксид хлора. Выбор того или иного реагента зависит от характеристики распределительной сети и качества очищаемой воды, в частности от наличия остатков аммонийного азота, окислителей и растворенных органических загрязнений. Необходимо отметить, что выбор реагента (хлора или диоксида хлора) представляет сложную задачу, затрагивающую вопросы не только дезинфекции, но и взаимодействия вторичных продуктов реакции.

Хлор используется в том случае, когда озонированные воды содержат трудноокисляемые растворенные органические вещества. При хлорировании таких вод остаточный хлор менее стабилен, чем при хлорировании неозонированных вод. Это объясняется тем, что часть его идет на окисление органических загрязнений, предварительно переведенных озоном в состояние, более податливое для разложения биологическим или химическим путем. Дезинфекцию хлором следует осуществлять и тогда, когда озонированная вода содержит следы аммонийного азота, так как в этом случае некоторые бактерии, не подвергшиеся действию озона в водопроводной сети ввиду скорого его разложения, могут начать размножаться, образуя на стенках труб наросты и придавая воде неприятный красноватый оттенок. Вводимый после озонирования хлор не только уничтожает бактерии в сети водоснабжения, но и корректирует несовершенство предшествующих озонированию ступеней очистки, не удаливших полностью аммонийный азот и другие загрязнители. Таким образом, в целях компенсации потерь хлора и поддержания его стабильной остаточной концентрации необходимо, чтобы доза вводимого окислителя несколько превышала требуемую норму свободного хлора.

Несколько иная ситуация наблюдается в случае совместного использования озона и хлора, если первый применяется исключительно как окислитель (например, только в преозонировании), а второй — как дезинфектант. В данном случае озонирование, способствуя пролонгированию потребления хлора, позволяет уменьшить его дозу. Необходимо также добавить, что при совместном использовании двух дезинфицирующих средств озоном эффективно окисляются образующиеся хлорпроизводные, в частности хлороформ.

Дополнительная дезинфекция озонированной воды диоксидом хлора может применяться в том случае, когда отсутствует аммонийный азот (окислитель к нему пассивен), а также когда в воде после введения дезинфектанта не наблюдается превышения норм содержания хлоридов. Основным преимуществом диоксида хлора является то, что он обладает большей стабильностью и дает меньший привкус, чем хлор. Однако озон быстро разлагает диоксид хлора, формируя ионы, поэтому дезинфектант вводят после исчезновения следов озона, т. е. как можно дальше от места инъекции озона.

О вирулицидном действии озона впервые упоминается в 1924 г.

Озон оказывает радикальное и быстрое воздействие на большинство вирусов (бактериофаги, вирусы полиомиелита и др.). В зарубежной практике водоподготовки введено понятие пороговой концентрации или инактивирующей способности озона по отношению к вирусам и бактериям. Пороговая концентрация озона составляет 0,4 мг на 1 л воды. Это означает, что при концентрации остаточного озона 0,4 мг/л и продолжительности пребывания воды в контактной камере 4 мин достигается 99,99 %-ная инактивация микроорганизмов.

Озон, являясь мощным бактерицидным и вирулицидным агентом, имеет ряд преимуществ перед другими дезинфектантами. Во-первых, быстрота воздействия окислителя: инактивация бактерий производится в 300 раз быстрее, чем хлором. Во-вторых, широкая область использования: озон одинаково эффективно разрушает бактерии и вирусы, грубы и простейшие, атакует споровые бактерии и цисты простейших. Наконец, озон проявляет почти одинаковую активность в широком интервале рН и температуры.

В качестве конкретного примера использования озона в целях дезинфекции воды (одновременного уничтожения бактерий, вирусов, простейших и т. д.) может служить станция водоподготовки Пеш-Дэвид в Тулузе (Франция). Эта станция имеет пропускную способность 13 000 м³/сут и очищает воду р. Гаронны, богатую аммонийным азотом, железом, марганцем и органическими веществами. Кроме того, воды характеризуются высокой мутностью и цветностью. Предварительное хлорирование позволяет удалить аммонийный азот, а последующее введение диоксида хлора — окислить органические вещества. Другие загрязнения удаляются флокуляцией-отстаиванием и фильтрацией. На долю озонирования приходится дезинфекция воды на конечной стадии ее обработки. Остаточная доза озона 0,5 мг/л гарантирует бактерицидную и вирулицидную стабильность воды.

Другим примером может служить станция водоподготовки Нейли-сюр-Марн (Франция) пропускной способностью 600 000 м³/сут, где технологическая схема очистки включает коагуляцию, отстаивание, фильтрацию на песчаной загрузке, озонирование, хлорирование. Озонирование (дозой 2,5 мг/л), осуществляемое на конечной стадии очистки, позволяет уничтожить бактерии и вирусы, а хлорирование — придать воде бактерицидную стабильность на пути следования до потребителя. Станция автоматизирована и оборудована самыми мощными озонаторами, известными в мировой практике водоподготовки: каждый из четырех генераторов производит 30 кг озона в 1 ч.

С помощью озонирования достигается полный бактерицидный и вирулицидный эффект на станции водоподготовки в Ницце (90 000 м³/сут) и на ряде станций парижского района: Морсан-сюр-Сен (75 000 м³/сут), Шуази-ле-Руа (900 00 м³/сут), Мери-сюр-Уаз (270 000 м³/сут) и др.

Как следует из приведенных качественных параметров, воду источника водоснабжения можно характеризовать как маломутную и высокоцветную.

На станции применяется двухступенчатая схема очистки (отстаивание и фильтрация) с использованием традиционных реагентов: сернокислого алюминия, хлора и аммиака. Для стабилизационной обработки воды применяется известь. До введения в технологическую схему обработки воды озона для снятия запахов и привкусов использовался порошкообразный активированный уголь. Наибольшие затруднения в очистке воды до применения озона возникали именно из-за ее цветности, запаха и привкуса.

Согласно принятой технологии, вода перед поступлением в водозабор подвергалась хлорированию в ковше-отстойнике. Предварительное хлорирование и первичное хлорирование в смесителе производились в основном для снижения цветности, бактериального загрязнения, уничтожения фито- и зоопланктона. Предварительным хлорированием дозой 4 мг/л снижались цветность воды на 13 град (удельное снижение — 3 град на 1 мг/л хлора), содержание водных организмов на 90% и водорослей на 40%. По бактериологическим показателям вода после предварительного хлорирования отвечала требованиям стандарта на питьевую воду, однако принятая технология не всегда обеспечивала удовлетворительное качество питьевой воды по органолептическим показателям.

Проведенные на Московском водопроводе исследования (на Северной и Восточной водопроводных станциях) по усовершенствованию технологии обработки воды в целях улучшения ее органолептических характеристик показали, что наиболее эффективным реагентом в части снижения как цветности, так и запахов и привкусов воды является озонирование. Реакции озона с органическими веществами искусственного и естественного происхождения практически не сопровождаются ухудшением органолептических характеристик воды. Исследованию подлежали два технологических режима: введение озона в начале очистных сооружений и на заключительном этапе обработки воды.

В результате отработки технологии первичного озонирования в сочетании с использованием других видов реагентов было установлено, что весной и летом при появлении в воде привкусов и запахов, совпадающих с развитием планктона, возникает необходимость обработки воды хлором и озоном с последующим коагулированием. Первичное хлорирование воды в смесителе в этот период можно исключить. В зимние месяцы при мутности исходной воды не более 3 мг/л и коли-индексе до 200 можно обрабатывать воду озоном без последующей коагуляции.

Длительная эксплуатация показала, что при предварительном хлорировании дозой 4 мг/л последующая обработка воды озоном дозой 1,5 мг/л снижает дополнительно цветность на 6—7 град (удельное снижение цветности — 4,2 град на 1 мг/л озона). При таком режиме обработки воды хлором и озоном с разрывом во времени введения реагентов 10—12 мин запах воды меняется от болотного и хлорного до ароматического. Наряду с изменением органолептических свойств снижается окисляемость воды на 0,9 мг/л при дозе озона 1,5 мг/л и на 1—1,2 мг/л при дозе озона 2—2,5 мг/л. При озонировании воды увеличивается содержание растворенного кислорода до предела насыщения и незначительно увеличивается содержание углекислоты. Остальные показатели полного химического анализа воды при озонировании практически не изменяются.

На гидробиологические показатели озонирование воды при установленных дозах окислителя не оказывало существенного воздействия: количество живых клеток водорослей в озонированной воде не уменьшалось. Альгицидный эффект для зоо- и фитопланктона при озонировании практически отсутствовал.

В результате изучения влияния различных режимов обработки на качество воды выявлено, что снижение дозы хлора при предварительном хлорировании способствует повышению эффекта обесцвечивания, а отсутствие предварительного хлорирования ведет к удельному снижению цветности воды — 7 град на 1 мг/л окислителя. Обесцвечивающий эффект озона выше при низких температурах воды.

Эксплуатация блока первичного озонирования показала, что в целом озонирование весьма эффективно в части улучшения органолептических показателей обрабатываемых вод, но полностью исключить хлорирование воды перед озонированием в конкретных условиях не представляется возможным ввиду недостаточной альгицидной эффективности окислителя в пределах принятых доз. При низком уровне бактериальной загрязненности, цветности около 50 град, мутности 2—3 мг/л и содержания зоо- и фитопланктона из технологической схемы обработки воды можно исключить коагулирование, однако это может привести к повышению окисляемости воды на выходе из очистных сооружений вследствие трансформации трудноокисляемых органических веществ в легкоокисляемые.

Первичное озонирование воды сопровождается интенсивным пенообразованием, вызываемым эффектом флотации при барботаже жидкости. Высота слоя пены достигает 0,1—0,3 м. По внешнему виду пена представляет собой плотную массу темно-коричневого цвета и при высыхании уплотняется до структуры рыхлого известняка. В пене содержится большое количество органических веществ, окислов железа, зоопланктона. Эффект флотации, который не был предусмотрен технологией озонирования воды, следует рассматривать как положительный фактор, позволяющий одновременно с озонированием удалять из воды ряд загрязнений на начальной стадии обработки, снижая нагрузку на последующие сооружения.

Вторичное озонирование осуществлялось после прохождения водой стадий отстаивания и фильтрации перед подачей ее в водопроводную сеть. Оно предназначалось для выявления возможностей кондиционирования и дезинфекции воды. Показатели эффективности воздействия озона на различные качественные параметры при вторичном озонировании в основном повторяли данные первичного озонирования: при расчетной дозе окислителя 1 мг/л цветность воды снижалась в среднем на 4 град, интенсивность запаха — до 1—2 баллов, наблюдался низкий альгицидный эффект и незначительное уменьшение числа клеток фитопланктона и общего числа микроорганизмов.

При исследовании эффективности вторичного озонирования отмечалось значительное влияние температуры воды на остаточную концентрацию озона. Так, при дозе окислителя 1—1,4 мг/л и температуре воды 14—18°C остаточная концентрация озона в воде составляла 0,03—0,04 мг/л, а при температуре 0,6—2,6°C находилась в интервале 0,1—0,15 мг/л. В резервуарах чистой воды остаточная концентрация озона и ароматический запах воды полностью исчезали независимо от дозы введенного окислителя, температуры воды и прочих качественных показателей. Длительная эксплуатация комплекса вторичного озонирования на Восточной водопроводной станции Москвы показала, что использование озона для кондиционирования и дезинфекции питьевой воды эффективно при высокой степени ее очистки от взвешенных веществ и органических загрязнений, а также при исключении возможности ее вторичного загрязнения в водопроводных сетях и сооружениях. Результаты экспериментальных исследований по применению озона на Восточной водопроводной станции позволили определить технологическую схему обработки вод с использованием озонирования, мощность и параметры работы озонаторных установок.

В настоящее время на Восточной водопроводной станции Москвы применяется двухступенное озонирование: при первичном озонировании доза озона составляет до 3 мг/л, при вторичном — 1 мг/л. Блок первичного озонирования мощностью 150 кг озона в 1 ч расположен перед очистными сооружениями станции на трассе водоводов подъема. Блок вторичного озонирования, размещенный в двух комплексах мощностью по 25 кг/ч, находится между фильтрами и резервуарами чистой воды. Согласно экспериментальным исследованиям, продолжительность контакта воды с озоном в блоке первичного

озонирования составляет 12 мин, а в блоке вторичного озонирования — 6 мин. Блоки озонирования состоят из здания озонаторов, распределительной камеры и контактных резервуаров. Блок первичного озонирования (116x81 м) снабжен 26 контактными резервуарами. Каждый резервуар разделен на отсеки поперечными струенаправляющими перегородками, перекрывающими только часть верхнего или часть нижнего сечения потока, в результате чего достигается изменение его направления.

Озон получают из атмосферного воздуха, который поступает в воздухозаборные шахты и после очистки от пыли и обезвоживания подается к генераторам. Пройдя озонаторы, озоновоздушная смесь поступает на распределительное устройство контактных резервуаров, представляющее собой керамические пористые трубы внутренним диаметром 40 мм с отверстиями 60 мкм. Трубы уложены по дну контактных резервуаров и предназначены для диспергирования озоновоздушной смеси. В первом отсеке контактных резервуаров блока первичного озонирования осуществляется рекуперация остаточного озона, выходящего из второго и последующего отсеков контактных камер. Поэтому концентрация озона в воде первого отсека после диспергирования озоновоздушной смеси составляет около 1 мг/л. На Восточной водопроводной станции внедрена система каталитического разложения озона перед выбросом отработанной озоновоздушной смеси в атмосферу.

Озонирование сточных вод

Учитывая универсальность воздействия озона на загрязнения, его преимущества как мощного и быстродействующего окислителя, поставщика кислорода и эффективного дезинфектанта, озонирование как метод очистки и обеззараживания можно использовать на различных стадиях обработки бытовых и производственных сточных вод. По аналогии с водоподготовкой озон может быть применен для обесцвечивания стоков, удаления взвешенных веществ и коллоидов, окисления сложных органо-минеральных комплексов, токсичных ионов, органических микрозагрязнителей и как средство для дезинфекции.

Механизм воздействия озона на загрязнения природных и сточных вод идентичен. Напомним, что это — молекулярное окисление и атака активными радикалами. В значительной степени механизм окисления обусловлен дипольностью молекулы озона, которая фиксируется на заряженных частицах и разрывает двойные связи с образованием окисленных форм. Полярный характер молекулы позволяет также использовать озон в процессе каталитического окисления совместно с Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ультразвуком, ультрафиолетовыми лучами.

Озонирование бытовых сточных вод

В Европе одна из первых попыток выявления возможностей озонирования бытовых сточных вод для их дезинфекции была сделана на установках экспериментальной станции Коломб недалеко от Парижа. Озонированию подвергались воды, прошедшие механическую и биологическую очистку. Пилотная установка состояла из песчаного фильтра (высота слоя 1,2 м, скорость фильтрации 15 м/ч) и камеры озонирования, выполненной в виде четырех цилиндрических емкостей высотой 4 м и диаметром 0,2 м. Максимальная продолжительность контакта озона с водой составляла 13 мин. Во время экспериментов исследовались два варианта обработки: а) с предварительной фильтрацией и озонированием; б) с прямым озонированием. Параллельно для сравнения проводились эксперименты по хлорированию. В течение 6 мес эксплуатации пилотной установки было проведено 20 серий опытов.

Для достижения удовлетворяющих санитарные нормы показателей по обеззараживанию бытовых вод продолжительность контакта с озоном составила около 9 мин. При такой продолжительности обработки и дозе озона 6,5 — 10,8 мг/л число колиформ снижалось. Для достижения идентичных показателей при хлорировании с продолжительностью контакта 13 мин требовалось 10—25 мг/л хлора, т. е. почти в 2 раза больше, чем озона. Цветность воды при озонировании снижалась в среднем на 69% (при хлорировании — на 19%). При комбинированном использовании фильтрации и озонирования цветность удалялась на 75%, а при фильтрации и хлорировании — на 15%. Озонирование способствовало снижению ХПК на 20% и БПК₅ на 35%. При предварительной фильтрации средняя эффективность очистки по ХПК и БПК₅ увеличивалась соответственно на 9 и 2%. Хлорирование систематически приводило к увеличению ХПК и БПК₅ на 20—28%. При сравнении двух этих дезинфектантов видно, что для достижения требуемой эффективности обеззараживания бытовых вод более предпочтителен озон, однако стоимость его применения в несколько раз превышает затраты, связанные с использованием хлора.

Мировая практика очистки бытовых сточных вод пока не знает опыта эксплуатации сооружений, использующих озон в биологической (или вторичной) очистке. Эксперименты ведутся лишь в лабораторных условиях или на пилотных установках, иногда с использованием имитирующих растворов. Мартэном исследовались возможности совместного применения озонирования и биологической очистки бытовой сточной воды с добавлением этанола, хлористого аммония и гидрофосфата натрия. Вода очищалась активным илом при нагрузке 0,5 кг БПК на 1 кг беззольного вещества в сутки. При этом степень очистки по БПК₅ достигала 70%. Оптимальная концентрация озона составила около 1 мг в 1л воздуха. Повышение дозы озона в воздухе стимулировало жизнедеятельность микроорганизмов и способствовало увеличению степени очистки по БПК₅ в среднем до 95%, но сопровождалось появлением обильной пены. Очевидно, озонирование способствовало образованию промежуточных продуктов реакции, которые, снижая поверхностное натяжение воды, в процессе биологической очистки в большей степени, чем исходные загрязнения, усваивались микроорганизмами.

Увеличение дозы озона до 3,5 мг на 1л воздуха вызывало вымирание биомассы. Замеры АТФ при оптимальной дозе озона указывали на увеличение активности микроорганизмов. После совместной обработки «озонирование — биологическая очистка» значительно улучшалось отстаивание ила, повышалась степень минерализации. Механизм действия озона на активный ил заключается в разрушении коллоидной структуры ила, что ведет к отделению твердого вещества от воды. При этом активный ил (даже с содержанием нитчатых форм микроорганизмов) обесцвечивается, полностью дезодорируется,

стерилизуется. Результаты опытов позволяют предположить, что в случае применения озона на сооружениях биологической очистки бытовых сточных вод можно рассчитывать на 20—30%-ное снижение ХПК.

Для повышения степени биологического окисления загрязнений сточных вод не исключена возможность применения последовательного озонирования и биологической очистки. В Высшей национальной школе химии г. Ренна (Франция) изучалось влияние преозонирования сточных вод, содержащих мочевины, на эффективность последующей биологической очистки. Результаты показали, что предварительное озонирование бытовых вод позволяет создать наилучшие условия для деградации мочевины биологическим путем.

Параллельному исследованию подлежали две пилотные установки аэротенков (с одинаковой нагрузкой на ил — 0,6 кг ХПК на 1 кг беззольного вещества в сутки). В одну установку подавались воды, прошедшие предварительное озонирование, а в другую — не подвергавшиеся обработке озоном. В первом аэротенке процент удаления мочевины достигал 99, что почти в 3 раза превышало эффективность окисления, достигаемую во втором аэротенке, т. е. при отсутствии предварительного озонирования. Другими словами, озонирование перед биологической очисткой создавало благоприятные условия для жизнедеятельности биомассы вследствие насыщения воды кислородом и ускорения гидролиза мочевины, ведущего к аммонификации органического азота с последующим его эффективным усвоением нитрифицирующими бактериями.

В последние годы за рубежом, в частности в США, получило некоторое распространение применение озона после биологического окисления, т. е. на сооружениях третичной очистки или доочистки сточных вод. Под третичной очисткой понимается чаще всего физико-химическая обработка, включающая флотацию, флокуляцию, фильтрацию на песчаных фильтрах и на фильтрах с гранулированным активированным углем, дезинфекцию и т. д. Необходимость доочистки обусловлена тем, что после сооружений биологической очистки стоки еще содержат большое количество взвешенных и коллоидных веществ, часто окрашены и имеют высокие значения ХПК, обусловленные наличием трудноокисляемой органики.

Озонирование в третичной очистке способствует окислению растворенных и удалению взвешенных веществ. При озонировании сточных вод, имеющих повышенное содержание железа, высвобождаются ионы Fe^{3+} , вступающие в реакцию с OH^- с образованием $Fe(OH)_3$. Гидрат окиси железа в свою очередь играет роль коагулянта, увеличивая степень извлечения взвешенных веществ путем сорбции загрязнений и осаждения. Так, например, при дозе озона 20 мг/л можно достичь снижения концентрации взвешенных веществ в бытовой воде до 3 мг/л.

При третичной очистке в озонаторах-флотаторах во флотоконденсате наблюдается слабое увеличение концентрации нитратов, что свидетельствует о прохождении процессов окисления аммонийного азота, присутствующего в бытовых водах. Действие озона на окрашенные молекулы и коллоиды в процессе флотации происходит очень быстро и эффективно, но при дозах озона, превышающих 50 мг/л.

Определенный интерес представляет отечественный опыт доочистки биологически очищенных бытовых сточных вод. Например, разработанная схема глубокой очистки биологически очищенных сточных вод Курьяновской станции аэрации предусматривает фильтрацию (на гранитном щебне диаметром 1,6 — 3 мм) с продолжительностью фильтроцикла 12 ч и последующее озонирование в течение 15 мин при дозе озона 25 мг/л.

При этом достигается практически полный бактерицидный эффект с одновременным снижением до допустимых концентраций нефтепродуктов и канцерогенных веществ. Озонирование как метод доочистки биологически очищенных городских сточных вод, несмотря на его относительно высокую себестоимость (1,72 коп. за 1 м³ жидкости), можно считать универсальным. Исследованиями Мосводоканалниипроекта установлено, что при озонировании городских сточных вод можно одновременно с их обеззараживанием снизить содержание взвешенных веществ на 60%, БПК_б — на 60—70, ХПК — на 40, содержание ПАВ — на 90, фенолов — на 40, азота — на 20%, а также обесцветить воду на 60%.

Некоторыми зарубежными исследователями указывается, что озон способствует не только механической, но и физико-химической очистке, окисляя взвешенные вещества. Картни интерпретирует явления, происходящие при взаимодействии озона и взвешенных веществ. Его выводам предшествовали серии лабораторных опытов, сущность которых состояла в разделении содержимого проб воды, прошедшей биологическую очистку, на фракции (взвешенные и растворенные вещества) и в последующем их отдельном озонировании. Замеры ХПК показали, что в пробах, содержащих взвешенные вещества, окисление происходит быстрее, чем в пробах с растворенными загрязнениями.

Довольно часто в потоке, прошедшем биологическую очистку, встречаются в небольших количествах токсичные вещества (цианиды, фенолы, пестициды), ионы NH⁺, NO⁻, являющиеся компонентами производственных сточных вод, сбрасываемых в сеть бытовой канализации. Для полного окисления озон содержащихся в сточных водах цианидов в цианаты требуется доза 5 — 7 мг/л, а для окисления аммонийного азота — 50—100 мг/л. Однако даже при такой дозе эффективность удаления аммонийного азота составляет не более 30%. Озон активно воздействует на содержащиеся в бытовых сточных водах фенолы. По зарубежным данным, для достижения полного разложения этих веществ необходима доза озона 2,65 мг на 1 мг фенолов. С помощью озонирования можно значительно снизить и концентрации хлорорганических пестицидов.

Применение озонирования после традиционных процессов биологического окисления, безусловно, представляет определенный интерес, так как позволяет увеличить степень очистки воды по многим показателям. Однако в каждом конкретном случае необходимы предварительные исследования по оценке характера промежуточных продуктов окисления. Без проведения подобных экспериментов нельзя предвидеть возможные последствия озонирования. О бактерицидном эффекте озонирования при обработке вод, предназначенных для питьевых целей, уже упоминалось неоднократно. Многие зарубежные исследователи рекомендуют использовать озонирование как средство дезинфекции в третичной очистке. Предметами научных споров и дискуссий являются лишь условия взаимодействия окислителя и микроорганизмов. Выдвигаются гипотезы о почти мгновенном действии озона на микроорганизмы при дезинфекции не растворенным в воде газом. В противовес этому на примере воздействия озона на *Mycobacterium fortuitum* и на дрожжи *Candida parapsilosis* доказывается, что бактерицидный эффект наблюдается лишь при наличии в воде растворенного озона и что присутствие в обрабатываемой воде пузырьков газа не способствует дезинфекции. В связи с этим предлагается глубже исследовать системы диспергирования озона в воду и условия контакта между пузырьками не растворенного в воде газа и микроорганизмами. В качестве систем диспергирования озона рекомендуется использовать пористые пластины, турбовентиляторы, эжекторы, инжекторы и др. Некоторые системы рассчитаны на повышение процента растворения озона, другие — на увеличение продолжительности пребывания пузырьков газа в обрабатываемой воде, чтобы достичь наибольшего числа столкновений пузырьков озона с микроорганизмами.

Американскими исследователями сравнивалась эффективность течения бактерий в колоннах с керамической загрузкой и в колоннах, оборудованных инжекторами. В обоих случаях наблюдалась высокая степень растворения озона.

Одной из первых, применивших озонирование, является станция Шино-Базин в Калифорнии пропускной способностью 19 000 м³/сут. Сточная вода подвергается классической обработке, включающей прохождение воды через решетки, песколовки, жироловки, первичные отстойники, аэротенки, вторичные отстойники и контактные резервуары. С мая 1978 г. станция осуществляет третичную очистку, на одном из этапов которой производится озонирование. Потребность в дополнительной обработке была обусловлена необходимостью улучшения степени очистки сточных вод в связи с повышением норм на качество очищенных стоков, сбрасываемых в водоем.

Для определения места введения озона и параметров озонирования в схеме третичной очистки станции Шино-Базин были проведены исследования на полупроизводственной установке, включающей перегородчатую контактную камеру озонирования со сборником пены и устройством для ее отвода, генератор озона и прочее оборудование и приборы для замера расхода воды и дозы вводимого озона. Опыты на пилотной установке проводились при относительно больших расходах обрабатываемых стоков (34 м³/ч). Обработке подлежала вода, непосредственно поступающая из вторичных отстойников. Поток сточной воды в перегородчатой контактной камере циркулировал попеременно против течения и по течению озона, диффундируемого с помощью трубок из пористого материала, расположенных у основания камеры.

По результатам экспериментов были определены следующие оптимальные параметры озонирования: концентрация озона в воде 10 мг/л, продолжительность контакта 10 мин. Положительные результаты и рекомендации, полученные в ходе эксплуатации опытной установки, легли в основу разработки технологической схемы третичной очистки бытовых сточных вод.

Следует упомянуть о действии озона на загрязнения бытовых сточных вод при наличии катализаторов. Каталитическое окисление озоном обычно осуществляется в присутствии солей и окислов меди и кобальта, металлов VIII группы периодической системы (в основном Fe, Co, Ni). Катализатор может применяться как в растворенной, так и в нерастворенной фазе. Например, окислы металлов, которые при каталитическом окислении служат загрузкой озонаторных колонн, относятся к классу нерастворенных катализаторов. Они представляют собой сферические или овальные частицы диаметром 0,5—5 мм. Концентрация нерастворенных катализаторов меняется в широких пределах и зависит от условий опыта, типа контактных колонн и состояния катализатора. Концентрация растворенных катализаторов может составлять 10—1000 мг/л.

Наиболее интересными являются исследования по озонированию бытовых сточных вод (после биологической очистки) в присутствии никеля и с использованием ультразвукового излучения. Эксперименты проводились в университете г. Пуатье (Франция) под руководством проф. М. Доре.

Аналогичные опыты по каталитическому окислению бытовых сточных вод проводились с использованием в одной колонне окислов железа, меди и алюминия. Цель экспериментов состояла в изучении кинетики окисления органического углерода в период озонирования. В ходе экспериментов установлено, что при одной и той же дозе озона в присутствии катализаторов время полураспада органического углерода составляло 186 с, тогда как без катализаторов — 625 с. Данные экспериментов говорят о неоспоримом преимуществе

каталитического озонирования, ускоряющего скорость окислительных реакций более чем в 3 раза.

Основное препятствие для широкого использования каталитического озонирования состоит в относительно высокой стоимости некоторых катализаторов и генерации озона, а также в потребности большого количества катализаторов. В настоящий момент проводятся интенсивные исследования по генерации и повторному многократному использованию катализаторов, что позволит шире применять данный метод при обработке бытовых сточных вод.

Озонирование производственных сточных вод

Исключительная окислительная способность озона позволяет использовать его для разложения большого числа молекул органических веществ, растворенных в производственных сточных водах текстильной, коксохимической, целлюлозно-бумажной, нефтехимической промышленности и др.

Многочисленные зарубежные исследования по обесцвечиванию озонем сточных вод текстильной промышленности после комбинированной биологической и физико-химической очистки показывают, что эффект обесцвечивания, превышающий 80%, достигается путем окисления оставшихся молекул растворенного органического вещества озонем дозой 30—40 мг/л с продолжительностью контакта 30 мин. При этом, однако, существенного снижения величины ХПК не наблюдается.

Научные разработки, проведенные в СССР, также показали эффективность метода озонирования для обработки сточных вод текстильных предприятий. Например, исследования МИСИ по обесцвечиванию водных растворов красителей нескольких текстильных комбинатов позволили установить, что для обработки сточных вод, образующихся при крашении ткани кубовыми, холодными и прямыми красителями, наиболее эффективным является озонирование в щелочной среде с предварительным и последующим отстаиванием. Для сточных вод, образующихся при сернистом крашении, наибольший эффект обесцвечивания достигается при их отстаивании и последующем озонировании. Совместная флотация и озонирование сточных вод, получающихся при крашении шерстяного волокна, обработанного металлосодержащими красителями, позволяет снизить цветность не менее чем на 50%, ХПК — на 71—97%, а концентрацию анионоактивных ПАВ — на 100%. Проведенные исследования показали, что скорость обесцвечивания водных растворов красителей при озонировании зависит не только от их концентрации, но и от типа красителей. Необходимая продолжительность озонирования вод в зависимости от типа примененного красителя должна составлять 3—15 мин при дозе окислителя 30—60 мг/л.

Озон проявляет высокую эффективность по отношению к бактериям, но при относительно небольшой степени загрязнения сточных вод предприятий текстильной промышленности патогенными микроорганизмами применять его в качестве дезинфектанта нерентабельно. Несмотря на то что озонирование позволяет добиться высоких показателей очистки, на сегодняшний день при оценке возможности и целесообразности его применения для обработки стоков текстильных производств необходимо проводить сопоставительный анализ с традиционными методами обесцвечивания (например, с сорбцией на активированном угле) с учетом производительности проектируемых сооружений. Капитальные и эксплуатационные затраты на процесс озонирования иногда могут в несколько раз превысить стоимость традиционных методов обработки.

По общему мнению специалистов, применять озон для обесцвечивания сточных вод текстильной промышленности в настоящий момент нерационально. Использование озона для этой цели может быть оправдано лишь тем, что он один среди множества других окислителей способен воздействовать на окрашенные молекулы и коллоиды.

Озон используется для окисления цианистых соединений, которые являются одними из самых токсичных загрязнений, содержащихся в производственных сточных водах.

Исследования по озонированию комплексных цианидов цинка, меди, никеля, железа, кобальта, проведенные во ВНИИ ВОДГЕО, показали, что цианиды в щелочной среде

окисляются до цианатов, а при глубокой очистке — до CO_2 , N_2 . Первоначально окисляются свободные цианиды, а затем связанные с металлами комплексы. Традиционным окислителем цианистых соединений при $\text{pH} = 11,5$ является гипохлорит натрия или хлор. Озон имеет преимущества перед этими реагентами как по эффективности воздействия, так и по экономии средств на окисление. Согласно зарубежным данным, при использовании озона в гальваностегии для окисления 1 кг CN^- до CNO^- при $\text{pH} = 11$ необходимо затратить 21 л NaClO (150 г/л активного хлора) либо 1,85 кг озона. Однако, несмотря на это, капитальные затраты по созданию поста озонирования значительно превышают затраты на использование гипохлорита натрия или хлора.

В Кузбасском политехническом институте (г. Кемерово) изучалась кинетика реакции озона с роданидами. Растворенный в воде озон реагирует с роданид-ионом.

На динамику процесса окисления значительно влияет pH среды. Скорость окисления CNS^- в интервале $\text{pH} = 2-4-12$ остается практически неизменной. Повышение pH среды уменьшает скорость реакции, поэтому рекомендуется проводить озонирование роданидсодержащих сточных вод в нейтральной или слабокислой среде. Эффективность протекания процесса зависит от температуры обрабатываемой воды, оптимальное значение которой составляет $5-25^\circ\text{C}$.

Эффективно окисляются озоном фенолы и углеводороды, содержащиеся в сточных водах заводов по переработке нефти. После классической физико-химической обработки такие сточные воды обычно имеют следующий состав загрязнений: ХПК = 200-4-250 мг/л, БПК₅ = 80-4-120 мг/л, содержание взвешенных веществ 15—20 мг/л, углеводов 5—15 мг/л и фенолов 1—1,5 мг/л. Сброс этих вод в водоем возможен лишь при снижении концентрации фенолов и углеводов. Что касается углеводов, то в первую очередь необходимо отметить пассивность озона к углеводам алифатического ряда и активное его воздействие на циклические ароматические. Озон расщепляет ароматические ядра, вследствие чего пропадает их токсичное воздействие. Исследования по эффективности расщепления молекул углеводов пока еще проводились только на имитирующих растворах. В качестве примера можно привести результаты озонирования 3,4-бензопирена, который при концентрации 0,1 мг в 1л искусственно приготовленного раствора полностью разлагается при дозе озона 1,5 мг/л.

По отношению к фенолам озон проявляет высокую активность в широком диапазоне их концентрации (от 0 до 1000 мг/л). Например, по зарубежным данным, окисление фенолов до 0,2 мг/л возможно при дозе озона не менее 7,5 кг на 1 кг удаленных фенолов, что в переводе на затраты составит примерно 375 франков на 1 кг удаляемых загрязнений. При аналогичных затратах на биологическую очистку данных вод можно не только снизить концентрацию фенолов, но и на 80% уменьшить БПК.

На станции очистки Трафальгар (Канада) пропускной способностью 60 м³/ч в технологической схеме обработки сточной воды предусмотрено озонирование. Озон в количестве 120 г на 1 г фенолов вводится в поток воды, направляющийся от вторичных отстойников к песчаным фильтрам. Продолжительность контакта составляет в среднем 2 мин. Начальная концентрация фенола в поступающей на станцию воде 0,5 мг/л, а после обработки озоном 0,015 мг/л.

Во нефтегазовом научно-исследовательском институте под руководством проф. В. Г. Перевалова проводились исследования по доочистке озоном сточных вод нефтепромыслов и нефтеперерабатывающих заводов. Расход озона для окисления нефтепродуктов в сточных водах нефтепромыслов составляет 0,4—0,6 мг на 1 мг нефти, а

при доочистке сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, содержащих помимо 40 мг/л нефти фенолы и другие соединения, — 1,5—1,7 мг/л. После озонирования сточная вода содержит нефти не более 4 мг/л.

Л. Ш. Сальниковой и др. проводились исследования по озонированию вод, загрязненных нефтепродуктами и фенолами. В ходе экспериментов установлено, что при 30-мин контакте озона с водой фенолы (начальная концентрация 0,07 мг/л) полностью разрушаются, а содержание нефтепродуктов снижается с 3 до 0,26 мг/л при дозе озона 11—12 мг/л. Исмаиловым И. Ш. изучена возможность применения озонирования и адсорбции для очистки нефтесодержащих вод. При pH = 7-8 и расходе озона 1,1—1,2 мг на 1 мг нефтесодержащих веществ концентрация последних снижается в среднем на 35—40% (при исходной концентрации 57—95 мг/л). ХПК при этом уменьшается на 40—42%.

В последнее время много говорится о перспективах использования озона для обезвреживания сточных вод целлюлозно-бумажных производств. Однако достигнутые на зарубежных опытно-промышленных установках результаты довольно противоречивы и часто не полны. Они позволяют считать, что при озонировании сточных вод происходит значительное снижение в первую очередь запахов и цветности воды. В отношении стерилизации вод результаты менее оптимистичны.

Отечественные исследования по очистке сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности показали, что наиболее эффективным методом обработки данных вод является озонирование. Однако обычное озонирование, заключающееся в обработке жидкой фазы озоновоздушной смесью, требует большой дозы окислителя, а это вызывает значительное удорожание стоимости очистки.

Сотрудниками ГИСИ им. В. П. Чкалова под руководством проф. В. В. Найденко предложен способ снижения дозы озона путем образования в зоне озонирования радикальных компонент, обладающих большей окислительной способностью по сравнению с озоном.

Образование радикальных компонент интенсифицируется при взаимодействии озона с продуктами электрохимического разложения воды, что достигается введением в зону озонирования твердой фазы с наложенным на нее электрическим потенциалом. Кроме образования радикальных компонент приложении электрического потенциала способствует созданию на границе раздела фаз (газ - вода - твердое вещество) оптимального поверхностного натяжения, снижающего диффузионные сопротивления массопередачи и, следовательно, увеличивающего скорость окисления примесей. Интенсификация процесса озонирования ведет к уменьшению расхода озона. Оптимальным является приложение электрического потенциала 25—50 В, которое обеспечивает снижение расхода озона в 3 раза (по сравнению с обычным озонированием в расчете на 1 г ХПК). Интенсификация процесса озонирования проверена при разложении спиртов, кислот, альдегидов и других соединений. Произведенный на основе экспериментальных работ расчет показывает, что при интенсификации процесса озонирования наложением электрического поля эксплуатационные расходы снижаются с 0,29 до 0,12 руб/м³.

При смене знака потенциала в процессе озонирования не исключается возможность селективного выделения из сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности ценных компонентов: многоатомных спиртов, фенолов и др. Для производственных испытаний процесса интенсификации озонирования на Байкальском целлюлозном заводе изготовлена и смонтирована установка по очистке вод пропускной способностью 6 м³/ч.

Л. В. Смирновой и др. исследовалась возможность применения озона для очистки сточных вод производства волокна нитрон. Данный тип сточных вод содержат роданид натрия, акрилонитрил, метилакрилат и другие загрязнения. Окислению озоном подлежали сточные воды с концентрациями указанных веществ 500—600 мг/л. В результате исследований установлено, что продуктами озонирования являются серная кислота, сульфат натрия, газообразные окислы азота и углерода. Расход озона зависел от исходной концентрации роданида натрия. Так, например, при $\text{pH} = 12$ для полного окисления 1 м³ сточных вод, содержащих 600 мг/л роданида натрия, необходимо 40 г озона.

Озонированием серебросодержащих сточных вод предприятий химико-фотографической промышленности с целью извлечения серебра и окисления желатина занимались Д. С. Горбенко-Германов с сотрудниками. Опыты показали, что обработка озоном модельных коллоидных растворов бромистого серебра и растворов фотоэмульсий Шосткинского и Переславского химических заводов позволяет добиться 99%-ного извлечения серебра и практически полного окисления желатина (снижение ХПК на 94—98%).

Результаты экспериментов по озонированию производственных сточных вод, содержащих стирол, позволили установить, что при концентрации стирола 50—150 мг/л и 10-мин озонировании воды возможно снижение ХПК на 90% при оптимальном значении $\text{pH} = 8$.

В ВНИИ ВОДГЕО проводились эксперименты по озонированию сточных вод производства гексахлорана, содержащих наряду с 100—120 мг/л гексахлорана 10—50 мг/л Cl_2 , а также Fe^{3+} , Al^{3+} , HCl и другие органические примеси. Величина ХПК воды составляла 800 мг/л, $\text{pH} = 2-2,5$. Для данной категории сточных вод рассматривалась степень их очистки озоном в зависимости от величины pH . В результате озонирования вод (в течение 60 мин при температуре 28—33 °С) найдено, что с возрастанием pH с 2,5 до 10 расход окислителя увеличивается с 1,77 до 6,32 мг на 1 мг окисляемого вещества или с 50,6 до 70,2 мг на 1 л сточных вод. ХПК воды снижается незначительно, а концентрация гексахлорана уменьшается на 15—20%. При этом отмечалось, что в первые 45 мин обработки не происходит окисления гексахлорана, так как наблюдается его блокирование другими легкоокисляемыми органическими соединениями. На основании проведенных исследований рекомендованы следующие оптимальные условия озонирования сточных вод: $\text{pH} = 8,5$, продолжительность обработки 2 ч. Эффект извлечения органических примесей последовательным фильтрованием, подщелачиванием, осветлением и озонированием сточных вод составил 95%, а удаления гексахлорана — 90%.

Возможность очистки озоном разбавленных сточных вод, образующихся при производстве севина (Гнафтилметилкарбамата), исследована В. М. Марченко и др. Кроме севина, концентрация которого составляла 20 мг/л, сточные воды содержали также анафтол (10 мг/л) и ряд других органических азотсодержащих веществ (до 40 мг/л). Удельный расход озона, необходимый для полного обезвреживания сточных вод, составлял в среднем 2,5 мг на 1 мг органического вещества.

Использование озона для очистки и обеззараживания производственных сточных вод требует детального исследования гигиенического аспекта озонирования. В процессе окисления происходит образование и накопление продуктов деструкции, отличающихся от исходных соединений не только по химической структуре, но и по токсичности. Вопрос о гигиенической эффективности озонирования может быть решен только на основе химического контроля остаточных количеств соединений и оценки токсичности и кумулятивное промежуточных продуктов реакции.

В Первом Московском медицинском институте им. В. В. Сеченова на кафедре коммунальной гигиены проводятся исследования как с неокисленными органическими соединениями, содержащимися в сточных водах, так и с продуктами деструкции этих соединений озоном с целью определения степени их токсичности и кумулятивности. Так, например, изучение гигиенической эффективности доочистки озоном биологически очищенных сточных вод шпалопропиточных заводов показало, что если для достижения безопасных уровней по санитарно-токсикологическому признаку необходимо разбавление биологически очищенных вод в водоеме не менее чем в 250 раз, то доочистка их озоном позволяет ограничиться 10-кратным разбавлением. Определенный интерес представляет отечественный опыт по изучению эффективности озонирования сточных вод, загрязненных нитросоединениями, которые способны длительное время сохраняться в воде. Многие из этих веществ обладают высокой степенью токсичности. Для разрушения их высоких концентраций (50—300 мг/л) на 90—95% и исчезновения стойкой окраски и привкуса, придаваемых воде этими веществами, требуется 1—2 отстаивание преимущественно в щелочной среде. Продукты глубокого окисления озоном изученных нитросоединений практически нетоксичны и малокумулятивны, а следовательно, менее опасны по сравнению с исходными веществами.

По данным М. В. Богданова, при озонировании воды, загрязненной алкилбензолсульфонатом натрия, наблюдается снижение ее токсичности в 1,5—2 раза. Токсичность воды определяется суммарным воздействием остаточных концентраций алкилбензолсульфоната и продуктов его деструкции озоном на организм теплокровных животных.

Исследования по определению гигиенической эффективности доочистки озоном производственных сточных вод сложного химического состава проводились А. А. Королевым и др. В результате доочистки озоном биологически очищенных сточных вод сложного химического состава практически исчезают запах и окраска, уменьшается в 4-6 раз концентрация органических веществ, контролируемых по БПК и ХПК, а концентрация фенола снижается до уровней, нередко обнаруживаемых в поверхностных водоемах. Однако после озонирования в сточных водах остаются высокостабильные продукты трансформации, химическая природа и степень опасности которых неизвестны. Токсичность продуктов трансформации, содержащихся в озонированных производственных стоках, оценивалась в условиях 6-месячного эксперимента на белых крысах. Результаты опытов позволили отметить, что данные продукты в отличие от продуктов разложения после биологической очистки сточных вод характеризовались слабовыраженной токсичностью и не влияли на репродуктивную функцию организма. Для достижения уровня безопасности озонированные воды нуждаются в 10-кратном разбавлении, что позволяет сбрасывать их в сравнительно небольшие водоемы.

Интересным аспектом и весьма перспективным направлением в области очистки производственных сточных вод является совместное использование методов озонирования и ультразвука, а также озонирования и ультрафиолетового облучения. Проводимые исследования, к сожалению, пока не выходят за рамки лабораторных испытаний, но позволяют предполагать, что возможности озонирования далеко не исчерпаны. Так, например, при ультразвуковой обработке и озонировании родамина, растворенного в сточной, дистиллированной и природной водах, было отмечено увеличение скорости окисления на 55%.

При совместном использовании озонирования и ультразвука повышается эффективность очистки по ХПК, а также усиливается бактерицидный эффект. Ультразвуковая обработка воды позволяет снизить на 70—90% количество требуемого для дезинфекции озона.

Механизм взаимодействия между озоном и ультразвуком, порождающий явления синергизма, довольно сложен, и не все еще в нем понятно. Предполагается, что распространение интенсивных ультразвуковых волн в воде вызывает явление кавитации, которая значительно повышает степень разложения молекул окислителя, стимулируя образование свободных радикалов. Кроме того, вследствие возникновения микротурбулентности, сопровождающей ультразвуковое излучение, ускоряется переход озона из газовой фазы в растворенное состояние.

Ориентировочный подсчет экономической эффективности от совместного использования озона и ультразвука свидетельствует о том, что стоимость такого метода значительно превысит стоимость одного озонирования.

При совместном озонировании и ультрафиолетовом облучении воды ускоряется образование радикалов ОН. Другими словами, наблюдается активация веществ, подлежащих окислению, при введении в среду фотонов. Метод позволяет мгновенно окислять наиболее стойкие компоненты загрязнений, среди которых можно выделить спирты, хлорпроизводные и т. п. При дезинфекции сильно-загрязненных сточных вод совместное применение озонирования и ультрафиолетового облучения позволяет добиться эффективности, в несколько раз превышающей эффективность применения одного озонирования.

Рассмотренные нами примеры показывают, что применение озона для очистки производственных сточных вод возможно в широких масштабах. Однако по экономическим соображениям оно наиболее реально на сегодняшний день лишь в двух случаях: для специфической очистки (обесцвечивание, снижение токсичности и т.д.), когда классическая очистка неприемлема или неэффективна, а также для удаления следов загрязнений перед сбросом сточных вод в водоем.

Озонирование вод на спортивных и других сооружениях культурно-бытового и медицинского назначения

За рубежом в последнее десятилетие заметно увеличилось число плавательных бассейнов различного назначения: спортивных, общественных, частных, медицинских. Для предупреждения отрицательных последствий, которые могут быть вызваны попаданием в бассейн различного рода загрязнений, необходимо уделять постоянное и неослабное внимание качеству обработки воды.

Загрязнения, вносимые в воду бассейна купающимися и попадающие из атмосферы, могут быть разделены на две категории: а) минеральные и органические вещества; б) микроорганизмы. Минеральные и органические загрязнения присутствуют в воде в форме взвешенных веществ (атмосферная пыль, частицы кожного покрова, волосы и пр.), коллоидов (выделения желез внутренней секреции, кремы, помада и другие косметические продукты) и растворенных соединений (пот, моча и т. д.). Микроорганизмы водной среды плавательного бассейна представлены в основном бактериями (например, стафилококками), вирусами и грибами.

Степень загрязненности воды находится в прямой пропорциональной зависимости от числа купающихся. При пользовании бассейном одним человеком вносится около 3 г органических загрязнений, из которых 35—40% приходится на долю органического углерода. Интересно отметить, что загрязнения распределяются неравномерно по глубине бассейна. Например, бактериальное загрязнение на поверхности воды в 2—3 раза выше, чем на глубине 50 см, поэтому при разработке технологических схем очистки циркуляционных вод следует уделять внимание не только выбору методов обработки, но также и вопросам водоотведения и создания наилучших условий перемешивания.

При очистке циркуляционной воды бассейна озон может выполнять одновременно функции окислителя и дезинфектанта. В классической технологической схеме очистки и оборота воды плавательных бассейнов озонирование можно использовать на различных этапах обработки, извлекая те или иные формы загрязнений, присутствующих в различных фазово-дисперсных состояниях. По аналогии с водоподготовкой здесь применяют преозонирование (перед флокуляцией или фильтрацией) или постозонирование (после фильтрации). Когда окислитель вводится совместно с флокулянтom, он способствует наиболее полному удалению взвешенных и коллоидных веществ с одновременной экономией реагентов. При использовании озона перед фильтрами окислитель рассматривается в качестве коагулянта, способствуя формированию флокул, задерживаемых фильтрующей загрузкой (процессы мицеллизации-демицеллизации).

В схемах очистки воды обычно осуществляется многоступенчатая фильтрация, включающая: а) предварительное фильтрование (с периодической и быстрой промывкой для задерживания человеческого волоса и других крупных частиц, наличие которых отрицательно сказывается на работе насосов; б) фильтрование через песчаную или многослойную загрузку для глубокой очистки от растворенных органических загрязнений. При использовании фильтров с загрузкой из активированного угля и при введении перед ними озона улучшается степень извлечения растворенных органических загрязнений путем их биологического окисления в толще загрузки. Озон в данном случае играет роль поставщика кислорода.

Степень дезинфекции озоном зависит от эффективности удаления загрязнений в период физико-химической или биологической очистки. Озон инактивирует бактерии и вирусы в

течение 4 мин при остаточной его дозе в воде 0,4 мг/л. Для сравнения отметим, что для достижения подобного эффекта при обеззараживании воды хлором требуется доза 0,5 мг/л и продолжительность контакта 30 мин. Необходимая дезинфицирующая доза озона и продолжительность обработки воды установлены на основе экспериментов, поставленных для определения эффективности воздействия окислителя на вирусы полиомиелита.

Бактерицидная и вирулицидная обработка озонem позволяет получить качество воды, удовлетворяющее санитарным нормам. Более того, после озонирования повышается прозрачность воды. Озонирование не вызывает раздражения слизистых оболочек глаз при длительном пребывании купающихся в воде.

За рубежом в большом числе плавательных бассейнов применяется озонирование как способ очистки и дезинфекции рециркуляционных вод. В качестве примера можно назвать наиболее крупные спортивные бассейны в Ване, Туре, Ливри, Белфорте, Киршиде, медицинский бассейн в Барселоне.

Вода, вытекающая из верхних бортовых отводов бассейна (30% общего расхода), поступает на предварительную фильтрацию. Основная часть воды (70% общего расхода) смешивается с подпиточной водой, подаваемой в количестве 29,6 м³/сут. Затем оба потока сливаются в один и в него в незначительных дозах вводится коагулянт. Иногда для регулирования рН в поток обрабатываемой воды добавляют некоторое количество разбавленных HCl или Na₂CO₃. Следующим этапом является фильтрация на трехслойном фильтре (песок, антрацит, активированный уголь). Дезинфекция осуществляется в контактной камере из нержавеющей стали, состоящей из трех отсеков. В первом отсеке вода циркулирует с озонem противотоком. В течение 2 мин осуществляется реакция окисления минеральных и органических загрязнений озонem в таких дозах, чтобы концентрация остаточного растворенного озона составляла не менее 0,5 мг/л. Второй отсек служит для поддержания остаточной концентрации озона в течение 4 мин (основной этап дезинфекции), а третий отсек — для удаления (дегазации) остаточного озона. Перед поступлением в бассейн воду подогревают до температуры 22°C, пропуская часть ее через теплообменник. Нагрев воды осуществляется после озонирования, так как в противном случае возможно термическое разложение диспергируемого в воду озона.

Медицинский бассейн Барселоны с объемом воды 33,5 м³ и расходом 10,5 м³/ч предназначен для лечения больных параплегией методом гидротерапии. Как известно, больной параплегией является носителем инфекционных микробов, способных к активному размножению в водной среде, т. е. к ее заражению. После каждого сеанса лечения больным вносится в воду (на 1 мл) до 40 000 колоний жизнеспособных микробов, в частности бактерий Coli, пиоциановых бацилл и даже стафилококков.

Для очистки и обеззараживания подобных вод приняты фильтрация на песчаной загрузке, озонирование, фильтрация на активированном угле, обеззараживание хлораминами. Прежде чем остановиться на такой схеме очистки, были проведены серии экспериментов по искусственному заражению воды бактериями трех указанных типов. Пробы отбирались в трех различных точках: на выходе из песчаного фильтра, после контактной камеры озонирования, а также непосредственно в бассейне. Параметры озонирования были следующими: доза озона 1,4 мг/л, продолжительность контакта 6 мин, концентрация остаточного озона 0,4 мг/л, количество растворенного озона 96,3% от инжектируемого с помощью гидравлических эмульсаторов. Результаты экспериментов показали, что озонирование оборотной воды весьма эффективно в бактериологическом отношении: после озонирования в воде отсутствовали бактерии Coli, стафилококки и пиоциановые бациллы, тогда как после фильтрации их количество снижалось лишь на 18—26%.

Рассмотренные примеры использования озона для обеззараживания циркуляционных вод бассейнов, предназначенных для различных целей, говорят о широких возможностях и целесообразности этого метода.

Принципиальные технологические схемы озонирования

Для получения озона, идущего на нужды водоподготовки, используются генераторы двух типов — пластинчатые и трубчатые.

Пластинчатые генераторы представляют собой совокупность диэлектриков и плоских металлических электродов, помещенных в закрытую емкость, снабженную системой охлаждения. Электроды чередуются в определенной последовательности: электрод высокого напряжения, диэлектрик, электрод низкого напряжения и т. д.

Трубчатые генераторы состоят из concentрических электродов и трубчатых диэлектриков, установленных в герметичной емкости, оборудованной системой водяного охлаждения. Конструкции трубчатых озонаторов отличаются друг от друга расположением электродов (вертикальное или горизонтальное), а также положением диэлектрика по отношению к системе подачи охлаждающей воды. В настоящее время наибольшее распространение в зарубежной практике водоподготовки нашли трубчатые озонаторы с электродами в горизонтальном исполнении, зарекомендовавшие себя как высокоэффективные и экономичные.

Трубчатыми озонаторами оборудованы практически все новые средние и большие станции озонирования природных и сточных вод, а также установки по дезинфекции вод плавательных бассейнов. Пластинчатые генераторы используются в основном на небольших давно построенных станциях (например, Бофор) пропускной способностью 200 м³/сут в г. Сен-Мало (Франция).

Для синтеза озона через генераторы пропускается кислород или воздух в зависимости от возможности поставки чистого кислорода на рассматриваемый объект. Применение кислорода предпочтительней, так как при этом удваивается производительность генераторов, а также снижаются стоимость оборудования поста озонирования и потребление электроэнергии.

В промышленных масштабах при использовании для синтеза озона воздуха оптимальная производительность генераторов по озону составляет 1—1,5% (по весу) количества обработанного воздуха. До поступления в генератор воздух подвергается тщательной обработке, включающей обеспыливание, удаление масел, обезвоживание. Температура воздуха на входе в озонаторы составляет около 20°C.

При эксплуатации озонаторов на чистом кислороде оптимальная производительность их по озону может быть увеличена до 2% (по весу) количества проходящего через электроды газа. Требования к кислороду те же, что и для воздуха.

Производительность современных трубчатых генераторов по озону составляет до 200 г/ч на 1 м² площади диэлектрика при частоте тока 50 Гц и температуре охлаждающей воды 15°C. В 1 м³ озонированного воздуха в среднем содержится 12—20 г озона. Энергозатраты поста озонирования в среднем составляют 20—30 Вт/ч на 1 г вырабатываемого озона. Каждый генератор потребляет в среднем 13—18 Вт/ч на 1 г озона.

Производительность генератора прямо пропорциональна потребляемой мощности, однако на их коэффициент полезного действия оказывают значительное влияние физические свойства используемых для синтеза озона кислорода или воздуха (влажность, температура, давление), а также температура охлаждающей электроды воды.

Присутствие влаги в межэлектродном пространстве существенным образом влияет на производительность и срок использования генераторов. Это объясняется тем, что находящиеся в воздухе окислы азота, реагируя с водой, образуют азотную кислоту, которая в свою очередь взаимодействует с металлом электрода, выводя последний из строя. Наличие влаги приводит также к искрению электродов, ускоряющему их разрушение. Для предотвращения этого воздух подвергается либо прямой сушке при высоком давлении, либо обезвоживанию в две стадии при низком давлении.

В первом случае воздух под давлением 0,4 — 0,7 МПа пропускается через теплообменник и влагопоглощающие фильтры, представляющие собой колонны, заполненные мелкой крошкой активированной окиси алюминия, являющейся эффективным сорбентом. Такой метод обезвоживания позволяет относительно легко и быстро получить точку росы 50°С. Перед влагопоглощающими колоннами (одна эксплуатируется, а другая находится в стадии регенерации) установлены воздушный и масляный фильтры, которые позволяют задержать 99,9% частиц размером 1 мкм и 98% частиц средним диаметром 0,4 мкм. Давление газа на входе в генератор поддерживается в оптимальных пределах для обеспечения наивысшей производительности озонаторов — 0,055 и 0,08 МПа соответственно для генераторов с частотой тока 50 и 600 Гц. Температура газа на входе в генератор не должна превышать 35°С. Электроды охлаждаются водой с температурой 15°С. Такая температура является наиболее оптимальной. Увеличение температуры охлаждающей воды ведет к снижению номинальной производительности озонаторов. Преимущество системы сушки при высоком давлении состоит в относительной простоте технологической схемы обработки воздуха. К недостатку следует отнести значительное потребление энергии на компримирование воздуха.

При сушке воздуха в две стадии с давлением газовой смеси 0,08—0,1 МПа достигается высокая стабильность физических характеристик поступающего в озонатор воздуха независимо от изменения качества забираемого компрессорами атмосферного воздуха. В данной схеме обработки воздух обычно проходит две ступени охлаждения — водяные теплообменники и фреоновую холодильную установку. По завершении процесса охлаждения воздух пропускается через влагопоглощающие фильтры, идентичные упомянутым выше. Для задержки частиц сорбента, попавших в воздух при прохождении им влагопоглощающих колонн, устанавливаются дополнительные воздушные фильтры.

Озонаторные установки питаются током частотой 50/60 или 600 Гц. При использовании переменного тока частотой 50/60 Гц производительность генераторов регулируется изменением приложенного напряжения, например, через автотрансформатор. Величина $\cos \varphi$ при питании генераторов током 50/60 Гц не превышает 0,4. Преимущества использования переменного тока с частотой 600 Гц состоят в следующем: а) возрастает мощность аппаратов, что позволяет уменьшить их габариты (сократить число или размеры трубчатых диэлектриков); б) достигается повышение $\cos \varphi$ до 0,9, т. е. увеличивается активная мощность; в) упрощается обслуживание и регулирование аппаратов; г) обеспечивается возможность эксплуатации озонаторов при более низком напряжении с одновременным повышением их коэффициента полезного действия.

Опыт долголетней эксплуатации различных систем электропитания озонаторных установок показывает, что по экономическим соображениям для станций малой производительности (до 7 кг/ч по озону) более выгодно использовать напряжение с частотой тока 50/60 Гц, а для больших станций — 600 Гц.

Типы генераторов озона

Озонаторы фирмы «Трелигаз». Промышленный трубчатый генератор фирмы «Трелигаз» состоит из герметичного корпуса и цилиндрических концентрических электродов, снабженных механизмом центровки для достижения точного регулируемого пространства между цилиндрами. Металлические части озонатора выполнены из нержавеющей стали, а диэлектрик — из однородного специального стекла, выдерживающего высокое напряжение в течение длительного времени. Стекланный диэлектрик облицован с внутренней стороны теплостойким металлом. Электроды и все металлические части заземлены, что исключает возможность поражения током обслуживающего персонала. Фирмой «Трелигаз» выпускаются генераторы различных конструкций, производящие от нескольких граммов до десятков килограммов озона в 1 ч, что удовлетворяет практически всем типам установок, использующих озонирование для обработки воды.

Кроме генераторов озона фирмой разработаны и выпускаются аппаратура для автоматического контроля работы генераторов и оборудование для проведения экспериментов по озонированию на пилотных установках для расхода воды 0,5—2,5 м³/ч. Для этой цели фирма поставляет: а) аппарат «Ozotest Eau», который включает генератор озона марки LABO, две четырехметровые контактные колонны, компрессор и два прибора для контроля производительности генератора и замера концентрации растворенного озона; б) аппарат «Ozotest Effluent», в состав которого входят генератор озона марки MINIBLOC, четыре контактные колонны высотой по 4 м, компрессор и приборы, такие как в комплекте «Ozotest Eau».

Озонаторы фирмы «Трелигаз» нашли широкое применение в технике водоподготовки и очистке сточных вод многих стран мира. Ими обслуживается свыше 20 самых крупных станций, среди которых Восточная водопроводная станция Москвы (производительность по озону 200 кг/ч), озонаторная станция Монреаля (150 кг/ч), ряд станций парижского района: Шуази-ле-Руа (120 кг/ч), Мери-сюр-Уаз (77 кг/ч), Нейли-сюр-Марн (120 кг/ч) и т. д.

Озонаторы фирмы «Дегремон» представляют собой цилиндрические горизонтальные резервуары из нержавеющей стали, внутри которых размещаются трубчатые генераторы озона. Генераторы озона выпускаются в большом количестве и различных размеров, отличаясь в основном числом и расположением трубчатых электродов. Фирмой производятся озонаторы двух основных типов — CL и GL. В генераторе типа CL элементарная трубка-электрод содержит единственный диэлектрик, а в генераторе типа GL каждый цилиндрический электрод включает два диэлектрика с закатанными торцами, размещенные друг против друга по длине электрода.

В зависимости от производительности генераторы классифицируются следующим образом:

- а) лабораторные портативные производительностью 0 — 1 г озона в 1 ч;
- б) лабораторные OZOLAB, имеющие четыре модификации, производительностью 0—11 г озона в 1 ч; указанная производительность зависит от количества пропускаемого через электроды воздуха; при использовании кислорода она увеличивается почти в 2 раза;
- в) генераторы озона OZONAZUR-A производительностью 6—210 г озона в 1 ч; эти озонаторы характерны тем, что электрод массы каждой элементарной ячейки имеет

собственную систему охлаждения; габариты аппарата, включая размещенное на единой платформе с генераторами подсобное оборудование (систему обезвоживания воздуха, трансформатор, приборы для замера физических характеристик воздуха и охлаждающей воды и т. д.), составляют 1,8 X 1,05 X 2 м;

г) генераторы озона OZONAZUR-MB производительностью 150—2900 г озона в 1 ч; в отличие от OZONAZUR-A эти генераторы снабжены единой системой охлаждения электродов массы; укомплектованы анализаторами остаточного в воде озона AMPERAZUR и детекторами утечек озона в воздухе, смонтированными на единой платформе с озонаторами.

Принципиальных конструктивных отличий между трубчатыми генераторами озона фирмы «Дегремон» и фирмы «Трелигаз» не имеется. Стоимость аппаратов «Дегремон» несколько выше, что объясняется использованием в качестве диэлектриков более дорогого высококачественного стекла 1720 (SD-21).

Фирмой «Дегремон» установлено около 140 озонаторных установок различной производительности во Франции и свыше 20 установок в других странах. Крупнейшими станциями водоподготовки, оборудованными генераторами фирмы «Дегремон», являются станции во Флоренции (39 кг/ч, Италия), в Нанте и в Лилле (соответственно 30 и 17 кг/ч, Франция).

Озонаторы LITHA и CAPENHURST. Для научных исследований на пилотных установках нашли широкое применение озонаторы бельгийской фирмы LITHA, использующие однофазный переменный ток напряжением 220 В и частотой 50 Гц.

Номинальная производительность единичного генератора составляет 0,1 г озона в 1 ч при использовании воздуха и 0,25 г/ч при замене его кислородом. Полная производительность озонатора зависит от числа и производительности каждого генератора. Так, например, наиболее ходовая модель для использования в лаборатории (тип 256) включает 12 ячеек генераторов, размещенных двумя группами по шесть элементов, подключенных параллельно. В зависимости от числа единичных генераторов производительность может меняться от 0,1 до 2,2 г/ч при использовании воздуха.

Озонаторы CAPENHURST фирмы «Mather Piatt» отличаются системой охлаждения электродов. Если в рассмотренных нами выше конструкциях генераторов только электрод массы подвергался непосредственному охлаждению водой, то в озонаторах CAPENHURST охлаждаются оба электрода, что позволяет увеличить частоту тока до 3 кГц без перегрева электродов и, следовательно, без снижения эффективности работы генератора. Прямое охлаждение двух электродов увеличивает до максимума потребление количества теплоты, выделенной при электрическом разряде, что "приводит к уменьшению до минимума потребления мощности. Немаловажное значение имеет и то, что эксплуатация озонатора CAPENHURST на частоте тока 50 Гц благодаря охлаждению второго электрода позволяет исключить из работы более половины единичных генераторов. Это обстоятельство существенным образом может повлиять на уменьшение размеров проектируемых единичных генераторов и габаритов озонатора в целом, а также снизить капитальные затраты на строительство помещений под озонаторы.

Генераторы «Вельсбах». На некоторых станциях озонирования (в основном в США) применяются генераторы «Вельсбах», которые почти не отличаются от известных озонаторов фирм «Трелигаз» и «Дегремон».

Отечественные озонаторы «Курганармхиммаш». Курганским производственным объединением Курганармхиммаш разработаны и серийно выпускаются с 1982 г. усовершенствованные конструкции однофазных (ОП-121) и трехфазных (ОП-315, ОПТ-510) трубчатых озонаторов с электродами в горизонтальном исполнении.

Отечественные генераторы озона, работающие на частоте тока 50 Гц, могут применяться в различных отраслях народного хозяйства (химическая, микробиологическая, целлюлозно-бумажная, пищевая, легкая промышленность и др.). Озонаторы снабжаются необходимыми средствами автоматики и укомплектовываются вспомогательным оборудованием. В качестве вспомогательного оборудования производственным объединением Курганармхиммаш выпускаются автоматический блок компримирования воздуха АБК-630, осушители воздуха механические ОВМ-0,63, водоотделитель МО-3ОН, автоматические блоки осушки воздуха адсорбционные (производительностью по воздуху 100 — 6000 м³/ч), фильтр патронный ФП-08, различные типы контактных аппаратов (аппараты контактные механические — АКМ, контактные пенные — КП, аппараты контактные колонные — АКК). Подробные технические характеристики перечисленного оборудования представлены в каталоге Курганармхиммаша.

В нашей стране, как и за рубежом, ведутся интенсивные совместные работы научно-исследовательских и проектных организаций по созданию озонаторов, работающих на повышенных частотах (до 1000 Гц), благодаря чему достигается более высокая производительность на единицу объема по сравнению с низкочастотными. Для питания таких озонаторов применяются электромагнитные преобразователи, однако ряд существенных недостатков, свойственных этим преобразователям, ограничивает их использование. Перспективным направлением является применение полупроводниковых статических преобразователей на основе параллельных и последовательных автономных инверторов.

Устройства для диспергирования газовой смеси в воду

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. За рубежом используются различные устройства для диффузии озона в воду, среди которых можно назвать колонны, заполненные гранулированным материалом, позволяющим увеличить площадь контакта газа с водой, механические турбины для диспергирования озона, гидравлические эмульсаторы, контакторы с разбрызгиванием жидкости, фильтросные трубы, пористые диски и т. д.

В нашей стране широкое распространение получили мелкопузырчатые распылители озоновоздушной смеси, выполняемые в виде фильтросных пластин или труб. Лучшие результаты по диспергированию озоновоздушной смеси получены при использовании керамических мелкопористых труб, металлокерамических труб с диаметром пор 100 мкм, а также пористых труб, изготовленных из порошка нержавеющей стали марки 1X18Н9 методом порошковой металлургии. Интенсивность распыления на единицу площади пористых распылителей принимается равной 76—91 м³/(м² • ч) для металлокерамических труб и 15—22 м³/(м² • ч) для фильтров. Загрязняющие вещества в воде окисляются интенсивнее и полнее при концентрации озона около 20 г/м³.

В последнее время для диспергирования озоновоздушных смесей получают распространение центробежные распылительные машины и кавитационные аэраторы. Использование явления кавитации для интенсификации процесса растворения озона в воде рассматривается как наиболее экономичный и перспективный способ, позволяющий достичь 95—99%-ного использования озона. Кавитационные аэраторы отличаются простотой, компактностью и не требуют глубоких контактных камер.

Предпочтение тому или иному способу диспергирования озона в воду обосновывается в каждом конкретном случае экономическими расчетами, а также зависит от предназначения озонирования. Например, для содействия процессам коагуляции (преозонирование) или дезинфекции воды требуются, как известно, разные степень дисперсности, доза озона и продолжительность контакта с водой, что и определяет выбор той или иной системы диспергирования. Добавим к этому, что некоторое влияние на выбор систем диффузии оказывает и качество обрабатываемой воды. При высокой мутности жидкости нежелательно использовать фильтросные пластины, так как при этом не исключена возможность забивания их пор.

Одними из наиболее эффективных устройств для диспергирования озона в обрабатываемую воду зарекомендовали себя пористые диски, идентичные применяемым в аэротенках с пневматической системой аэрации.

В 1975 г. на станции экспериментальных исследований Коломб фирмы «Дегремон» проводились испытания новых моделей пористых дисков DP-230. Эти стеклокерамические диски (диаметром 230 мм, толщиной 19 мм) позволяют получать диаметр пузырьков озонированного воздуха 2—3 мм. Для пузырьков такого размера характерна наименьшая скорость всплывания, способствующая наиболее полному растворению озона. Преимуществом дисков DP-230 является то, что стеклокерамика оказывает сопротивление большому числу агрессивных химических веществ и обладает значительной механической прочностью (выдерживает центральную вертикальную нагрузку около 4 кН). Диск монтируют на поливинилхлоридной опоре с прокладкой из резины, предотвращающей утечки озона в пространство между диском и опорой. Опору

диска крепят непосредственно к трубопроводу с помощью болта и гайки, выполненных из нержавеющей стали. Озонированный воздух поступает в диск через калибровочные отверстия, создающие равномерное распределение потока к порам. При непрерывной длительной эксплуатации поры диска подвергаются кольматации. Регенерация может осуществляться либо обработкой кислотами (в случае кольматации минеральными веществами), либо прокаливанием дисков в печах при определенной температуре (удаление органических веществ.)

Диспергируемый в воду озон независимо от применяемой системы диффузии растворяется не полностью. Коэффициент полезного действия систем, по зарубежным данным, в лучшем случае достигает 97%. На практике диффузию озона осуществляют в контактных камерах, работающих при атмосферном или повышенном давлении. Обычно камеры состоят из нескольких отделений, где с целью повышения степени растворения озона вода может циркулировать попеременно вдоль потока диспергируемого газа и противотоком. Воздух с непрореагировавшим озоном выпускается через стояки, установленные на перекрытии камер озонирования.

Количество оставшегося или непрореагировавшего озона можно контролировать несколькими способами, нашедшими применение: йодометрией в нейтральной среде, спектрофотометрией, калориметрией, люминесценцией и хемилюминесценцией.

Способ йодометрии в нейтральной среде известен под условным названием NBKI (Neutral Buffer Potassium Iodide). Он заключается в том, что озонированный воздух пропускают через водный раствор КД, в который добавлен фосфатный буфер. При реакции взаимодействия озона с йодидом калия образуются йод, кислород и гидрат окиси калия.

Характерным признаком реакции служит появление желтой окраски, вызванной присутствием молекулярного йода. Свободный йод титруется раствором тиосульфата натрия.

Количество израсходованного на титрование тиосульфата натрия соответствует определенной дозе озона в исследуемой пробе воздуха, т. е. количеству озона, пропущенному через раствор в единицу времени. Метод наиболее чувствителен и точен при концентрациях озона в воздухе 2—10 мг/м³. При замере количества окислителя в интервале от 0,1 до 2 мг в 1 м³ воздуха способ йодометрии NBKI дает завышенные результаты. Более точные результаты по определению количества озона в области указанных значений могут быть получены при использовании модифицированного метода йодометрии VKI, где вместо фосфатного буфера применяется боратный. Данный метод дает результаты, полностью соответствующие замерам по способу спектрофотометрии. К недостатку метода йодометрии в нейтральной среде следует отнести то, что он чувствителен к присутствию других (помимо озона) окислителей (NO₂, Cl₂, H₂O₂ и т. д.) и восстановителей (SO₂), которые могут находиться в анализируемой пробе воздуха.

Способ спектрофотометрии в настоящее время является единственным, который позволяет осуществлять селекцию озона в присутствии других окислителей. Он основан на способности озона поглощать ультрафиолетовые лучи с максимумом адсорбции.

Ослабление ультрафиолетового излучения в указанном интервале пропорционально количеству озона и может служить непосредственным индикатором его концентрации в газовой смеси. Приборы, работающие на принципе поглощения озоном ультрафиолетовых лучей, используются на озонаторных станциях для контроля количества производимого генераторами озона и устанавливаются на выходе газа из озонаторов. Нарж. 38 приведена

упрощенная принципиальная схема подобного анализатора. Работа его заключается в следующем. Исследуемая проба подается в кювету, через которую проходит поток ультрафиолетовых лучей. В зависимости от количества находящегося в пробе озона наблюдается изменение величины фототока, который, проходя через усилитель, регистрируется прибором указывающим поглощение (адсорбцию) озоном ультрафиолетовых лучей. Концентрация озона определяется по номограммам, построенным на основе формул, связывающих величины поглощения ультрафиолетовых лучей исследуемой пробой и эталонной пробой. и корректируется в зависимости от температуры и давления газовых смесей в момент опытов.

Спектрофотометрически можно определять достаточно малые концентрации озона. Приборы, работающие на принципе поглощения света в ультрафиолетовой области, позволяют с большой точностью определять концентрацию озона, что делает их практически незаменимыми при исследовании кинетики реакций озона с органическими соединениями. Высокая стоимость таких анализаторов не позволяет широко использовать их на станциях водоподготовки.

Способ калориметрии основан на том, что при деструкции озона его энтальпия составляет величину 144,41 кДж/моль, что позволяет определять концентрацию окислителя в газовой смеси по изменению ее температуры. На практике это осуществляется следующим образом. Исследуемую газовую смесь, содержащую остаточный озон, и контрольную смесь, в которой окислитель отсутствует, подвергают деструкции (например, каталитическим путем). По разности замеряемых в момент опытов температур судят о концентрации озона в исследуемой пробе. Метод калориметрии, несмотря на простоту, не нашел широкого применения на станциях озонирования, так как обычно газовая смесь содержит некоторое количество влаги, что не позволяет точно определить концентрацию остаточного озона.

Способ люминесценции применяют с помощью различных люминесцентных анализаторов озона. В качестве сенсibilизатора чаще всего используется люминол с различными добавками. К преимуществу данного способа замера концентрации озона относится возможность получать результат анализа в виде электрического сигнала. Использование бумаги, пропитанной щелочным раствором люминола или смесью люминола с гематином в качестве чувствительного элемента, позволяет достичь чувствительности 0,3—0,005 мкг/л.

Люминесцентный анализатор представляет собой фотоумножитель, перед фотокатодом которого помещен диск из силикагеля или фильтровальной бумаги, пропитанных раствором (1 г люминола и 6,5 мг гематина в 100 мл 1%-ного раствора соды) и высушенных до постоянного веса. Бумажный диск при непрерывной работе сохраняет интенсивность свечения 1,5—2 ч. Чувствительность метода ($\pm 10\%$) может быть повышена, однако при этом увеличатся габариты и вес прибора. Производственным объединением Аналитприбор (Смоленск) создан универсальный ленточный фотометр типа ФЛ 550 1М.

Способ хемилюминесценции заключается в смешении озона с этиленом и последующем замере интенсивности светового излучения, которое пропорционально концентрации озона, присутствующего в газовой смеси. Этот метод характеризуется высокой чувствительностью и применяется в основном при определении утечек озона в атмосферу. К недостаткам метода относится его чувствительность на наличие в воздухе других окислителей, а также то, что для его применения требуется дополнительный реактив (этилен).

Для постоянного контроля за концентрацией растворенного в воде озона станции водоподготовки снабжаются различного рода анализаторами, в основе действия которых заложен метод вольтам-перметрии, спектрофотометрии или хемилюминесценции. Анализаторы, работающие на принципе вольтамперметрии, состоят из поляризованных гальванопар (например, Cu/Au, Pt/Au, Ni/Ag и т.д.) и работают по принципу сравнения сигналов изменения силы тока при пропускании через электроды воды до и после озонирования. т. е. когда окислитель деполяризует электроды. Одним из таких приборов является анализатор AMPERAZUR фирмы «Дегремон».

Типовой индустриальный анализатор AMPERAZUR представляет собой ячейку замера, в которой установлена пара электродов — поляризованный катод из золота и анод из меди. В отсутствие окислителей гальванический элемент поляризован и пропускает лишь слабый ток. При наличии в воде различного рода окислителей (хлор, бром) происходит деполяризация электродов и, следовательно, пропорциональное увеличение силы тока, регистрируемое амперметром, шкала которого отградуирована в мг/л окислителя. Такой прибор и ему подобные позволяют замерять концентрацию растворенного в воде озона, однако гальваническая пара золото/медь чувствительна на присутствие других окислителей, что отражается на точности результатов растворенного озона.

Усовершенствованная модификация аппарата AMPERAZUR исключает недостатки прежней конструкции, поскольку позволяет осуществить селекцию озона в присутствии хлора, что довольно часто встречается в практике водоподготовки. Анализатор не реагирует на хлор, когда последний находится в виде хлораминов.

Для соблюдения данного условия аппарат обрудован устройством для инъекции в исследуемую воду раствора NH₄Cl.

Анализатор представляет собой ячейку замера, в которой установлена гальваническая пара никель/серебро. В межэлектродное пространство пропускается постоянный расход пробы 60 л/ч, обеспечиваемый напором воды в расходной емкости. К ячейке осуществляется тангенциальный подвод воды для лучшего перемешивания пробы. С этой же целью в межэлектродное пространство помещены стеклянные шарики, одновременно служащие для очистки поверхности катода и анода от налипания взвешенных частиц. Инъекция NH₄Cl в воду осуществляется автоматически благодаря системе устройств: компрессора, капилляра и распределительного сосуда, сообщающегося с расходной емкостью. Совокупность данных устройств создает постоянное давление воздуха, соответствующее глубине погружения трубки в распределительном сосуде и уровню воды в расходной емкости. Капилляр служит для ручного регулирования расхода воздуха.

Работа анализатора состоит в следующем. При наличии в воде окислителя на катоде возрастает потенциал и в цепи образуется ток, о чем свидетельствует отклонение стрелки гальванометра, шкала которого отградуирована в мг/л озона. Задачей терморезистора является корректирование показаний гальванометра в зависимости от температуры воды. Регулирование нуля позволяет избавиться от остаточного тока, а с помощью потенциометров уточняется шкала масштаба. Сигнал о наличии тока передается на внешнее записывающее устройство и на электронный регулятор производительности озона.

В зарубежной практике озонирования находят применение анализаторы CIFEC (фирмы «Компани Эндюстриель дё Филтрасион э д'Экипман Шимик»), позволяющие определять концентрацию нескольких окислителей, присутствующих в воде одновременно. В упрощенном виде анализаторы CIFEC состоят из нескольких ячеек для замера

концентрации окислителей, снабженных парами электродов. Принцип работы таких анализаторов аналогичен работе анализатора AMPERAZUR. Отличие состоит в том, что в каждой ячейке производится «маскировка» одного какого-нибудь компонента из числа окислителей, присутствующих в воде. Поясним работу анализатора на следующем примере. Известно, что в воде присутствуют три окислителя: озон, свободный хлор и диоксид хлора. Анализируемая проба воды подводится к четырем ячейкам анализатора. Перед входом в каждую ячейку, кроме IV, осуществляется инъекция химического вещества, нейтрализующего тот или иной окислитель. В IV ячейке замеряется общая концентрация окислителей, в I—III — концентрация каких-то двух из трех присутствующих. Счетное устройство производит вычитание из общей концентрации окислителей (IV ячейка) величины двух других (I—III ячейки) и выдает данные о наличии окислителя на световом табло, где против I ячейки указывается концентрация озона, против II — хлора, а против III — диоксида хлора. При большем числе окислителей в воде подключаются дополнительные ячейки.

Как указывалось выше, для измерения концентрации озона в воде может быть использован способ спектрофотометрии. Так как озон довольно стабилен в ряде растворителей (фреоны, четыреххлористый углерод и т. д.), то его концентрацию можно измерять в растворах данных веществ. Однако применение этого метода ограничено. Основной недостаток его состоит в подборе способов компенсации поглощения излучения растворителем, которое в условиях опыта может быть велико (т. е. может превышать поглощение, обусловленное наличием озона).

Перечисленные различные способы замера концентрации растворенного озона в воздухе и воде позволяют значительно упростить задачу определения концентрации окислителя в какой-либо среде. Однако, несмотря на это, применение анализаторов ограничено их высокой стоимостью. За рубежом анализаторами оборудуются в основном крупные станции водоподготовки, среди которых можно выделить четыре озонаторные станции парижского пригорода, а также станции в Нанте и во Флоренции. На большинстве других зарубежных установок контроль за растворенным в воде озоном осуществляется практически вручную методом йодометрии в нейтральной среде.

Материалы для оборудования установок озонирования

Существенным недостатком озонирования является разрушение озонем оборудования и трубопроводов. Предотвратить разрушение оборудования или продлить срок его службы можно лишь путем применения материалов, устойчивых к окисляющему действию озона.

Материалы и оборудование, находящиеся в постоянном контакте с озоном, подбираются в зависимости от среды, в которой присутствует окислитель (воздух или вода), и величин возможных концентраций окислителя. Например, в местах контакта с сухим воздухом концентрация озона обычно не превышает 20 г/м^3 газовой смеси, во влажном воздухе после контактных камер она составляет около 1 г/м^3 газовой смеси и в обрабатываемой воде — $0,1\text{—}4 \text{ г/м}^3$.

Основным материалом для оборудования постов озонирования являются металлы, которые (за исключением алюминия) обладают достаточной стойкостью по отношению к окислителю.

Условные обозначения: Д — длительное использование; С — средний срок использования; СМ — средний срок использования при малых концентрациях озона, Б — быстрое разрушение.

Нержавеющие стали высших категорий наиболее хорошо сопротивляются коррозии как во влажной, так и в сухой среде. Поэтому они служат сырьем для изготовления генераторов озона и распределительных трубопроводов, элементов диспергирующих устройств и оборудования по деструкции остаточного озона в воздухе. С другой стороны, нержавеющие стали даже высокого качества подвергаются действию кислот, следовательно, в озонируемом воздухе не должно быть влаги, которая способствует образованию HNO_3 .

Поливинилхлориды имеют довольно высокую степень стойкости к кислотам, но разрушаются под давлением, поэтому их использование ограничено.

Одними из лучших являются гипалоновые и этилен-пропиленовые эластичные прокладки, гарантирующие герметичность генераторов озона и стыков циркуляционных трубопроводов.

Для строительства контактных камер и других крупных резервуаров желательно применение армированного бетона, однако при этом требуется выполнение следующих условий: цемент не должен содержать большого количества алюмината кальция, а металлическую арматуру необходимо закладывать на глубину не менее 4 см от поверхности стенки, контактирующей с озоном.

Керамика и стекло стойки к коррозионному действию озона и находят применение в качестве пористых диффузоров для диспергирования газа.

Для продления срока службы металлического оборудования, применяемого в технике озонирования, используют различные покрытия (лаки, краски, облицовки) на основе органических веществ. Электрохимическими исследованиями установлено, что при отсутствии покрытий глубина коррозии на погруженной в воду стальной поверхности возрастает пропорционально увеличению концентрации присутствующих окислителей. При контакте металлической поверхности с обрабатываемой водой, не содержащей окислителя, глубина коррозии достигает $0,4 \text{ мм/год}$, а в присутствии озона с

концентрацией 2 г/м^3 превышает 2 мм/год . Покрытия защищают стальное оборудование от разрушающего действия озона, снижая или полностью предотвращая возможность окисления металла. Системы органических покрытий имеют различную степень сопротивляемости растворенному в воде озону, которая объясняется их химической структурой, а также зависит от качества предварительной обработки металлических поверхностей (удаление наростов и ржавчины, полировка) и равномерности нанесения защитного слоя. В зависимости от качества подготовки поверхности разрушение антикоррозионного слоя может произойти в период от месяца до года. В связи с этим возникает необходимость в быстрой замене покрытий. Антикоррозионные покрытия должны обладать механической твердостью, быть безопасными в санитарном отношении и иметь толщину не менее 300 мкм , если они находятся в контакте с озонированной водой.

Требования, предъявляемые к увеличению срока службы покрытий, вынуждают искать новые, более эффективные в отношении коррозии покрытия. Определенный интерес проявляется к вулканизированной резине, так как срок ее службы в присутствии окислительных агентов значительно выше, чем у органических веществ. К положительной стороне антикоррозионных резиновых покрытий относится также и то, что они стойки к температуре и по качеству не противоречат условиям контакта с питьевой водой. Срок службы мягкой вулканизированной резины установлен опытным путем в результате воздействия на нее растворенных в воде озона (2 мг/л) и хлора (3 мг/л) в течение 360 ч при температуре $14 \text{ }^\circ\text{C}$ и последующей обработки газообразным озоном с концентрацией окислителя 20 г/м^3 воздуха. Экстраполяцией с использованием экстремальных значений подсчитано, что срок службы мягкой вулканизированной резины может составить $7,2\text{—}10,8$ года. На практике продолжительность использования резины может быть больше расчетной, так как со временем разрушение материала ослабляется.

Токсикология и методы обезвреживания озона

При использовании наиболее совершенных систем диспергирования озона в обрабатываемую воду достигается относительно высокая степень (92—97%) его растворения. Количество непрореагировавшего озона с учетом утечек (5%) составляет, таким образом, 8—13% общей производительности поста озонирования. Учитывая, что озон является токсичным газом, пренебрегать этой величиной недопустимо. Озон оказывает сильное воздействие на легкие человека. По токсичности он приближается к сильным отравляющим веществам (превосходит, например, синильную кислоту). В связи с этим возникает проблема защиты обслуживающего персонала очистных станций от вредного воздействия газа.

На организм человека оказывает влияние не только повышенная доза озона, но и продолжительность нахождения в зоне с относительно невысокими его концентрациями. Например, концентрация озона в воздухе 2 г/м^3 вызывает появление неприятных симптомов (кашель, жжение в гортани, слабость), но не приводит к пагубным последствиям в дальнейшем, если человек пребывал в загазованном помещении в течение нескольких секунд. При продолжительности пребывания в таком помещении от 30 до 60 с возникают расстройства, проходящие лишь через определенный промежуток времени: пребывание в течение 5 мин ведет к отеку легких, а 10 мин — к смертельному исходу. Как уже указывалось, по зарубежным нормам, безопасной для человека, работающего в зоне интенсивного выделения озона, является концентрация, не превышающая $0,2 \text{ мг/м}^3$ при условии 8-часового рабочего дня. Интересно отметить, что средняя концентрация озона в атмосферном воздухе составляет около $0,1 \text{ мг/м}^3$, т. е. в 2 раза меньше установленной зарубежными нормами. Но, по данным американских исследователей, в атмосфере ряда городов США регистрировалось повышенное содержание озона. Например, в Сент-Луисе содержание газа в атмосферном воздухе достигало рекордной величины — $1,7 \text{ мг/м}^3$, в Пасадене — $1,34 \text{ мг/м}^3$, в Лос-Анджелесе — $1,3 \text{ мг/м}^3$.

Согласно американским нормам, концентрация озона $0,2 \text{ мг/м}^3$ воздуха рассматривается как предельно допустимая, и все мероприятия по защите обслуживающего персонала станций базируются исходя из этой величины. В нашей стране санитарная норма содержания озона в атмосфере рабочих помещений составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Мероприятия по сохранению здоровья обслуживающего персонала можно подразделить на два вида: предупредительно-профилактические и мероприятия при аварийной ситуации или несчастных случаях.

Предупредительно-профилактические меры заключаются в периодическом информировании работников о токсичности озона и об опасных последствиях его воздействия на человеческий организм, а также о способах первой помощи в случае ингаляции персоналом повышенной дозы озона.

При аварийной ситуации обслуживающий персонал обязан принимать меры по защите от поражающего действия газа. В зависимости от степени загазованности помещений нормы токсичности предусматривают коллективные или индивидуальные средства защиты. К средствам коллективной защиты относится вентиляция. Индивидуальные меры защиты, применяемые в случае небольших утечек озона, заключаются в использовании обслуживающим персоналом фильтрующих масок, а при значительном скоплении озона в месте аварии — снабжаемых сжатым воздухом респираторных масок, дающих возможность защитить лицо и органы дыхания от раздражающего действия озона в

течение длительного времени. После ликвидации очагов аварии обслуживающий персонал обязан пройти медицинский осмотр.

Остаточный или непрореагировавший озон, содержащийся в воздухе после контактных камер, может представлять серьезную опасность не только для обслуживающего персонала очистных сооружений и близлежащих территорий, но и для окружающей природы (поражение сельскохозяйственных культур), животных (раздражение слизистых оболочек) и строительных конструкций (разрушение металлов). До недавнего времени борьба с остаточным озоном велась в двух направлениях: деструкцией газа или разбавлением до безопасных концентраций и выбросом в атмосферу. Деструкция требует применения множества технологических процессов, что ведет к значительному удорожанию метода озонирования. Разбавление озона при выбросе в атмосферу является наиболее простым и доступным способом, однако, учитывая значительные затраты на производство озона и постоянно растущую стоимость электроэнергии, этот метод также является нерентабельным. В последнее время был выдвинут вопрос об утилизации остаточного озона, образующееся в цикле обработки вод.

Деструкция остаточного озона

Адсорбция. Остаточный озон может быть извлечен из газовой смеси с помощью адсорбции. Принцип удаления состоит в том, что воздух, содержащий остаточный озон, перед выбросом в атмосферу пропускают через фильтрующие адсорбционные колонны. В качестве фильтрующего материала обычно используют гранулированный активированный уголь диаметром зерен 1—6 мм. Уголь, адсорбируя летучие органические загрязнения, подвергается вместе с ними медленному сгоранию при окислении загрязнений содержащимся в воздухе озоном. В среднем количество потребляемого активированного угля составляет 450 г на 1 кг озона, что требует периодической догрузки фильтра углем.

Этот способ достаточно эффективен, если надлежащим образом подобраны качество и гранулометрический состав угля (т. е. параметры, влияющие на степень окисления озоном летучих органических загрязнений). Кроме того, при этом способе почти не затрачивается энергия. Недостатком этого метода является то, что при скоплении озона в загрузке (концентрация озона в воздухе свыше 10%) и применении сухих угольных фильтров, работающих под давлением, необходимо принимать меры предосторожности во избежание взрыва, который может произойти при реакции озона со следами летучих органических загрязнений.

Катализ. Деструкция озона методом катализа применяется относительно недавно. Принцип метода состоит в быстром разложении газа на кислород и атомарный кислород в присутствии катализатора при температуре 60—120°C. Способ эффективен при значительных концентрациях озона в обрабатываемом воздухе (свыше 30 г/м³).

Установки по деструкции озона представляют собой фильтры, заполненные слоями плетеной сетки (размер ячеек 4 X 4 или 4 X 6 мм), которая изготавливается из металлов или из окислов металлов. Продолжительность контакта озона с катализатором составляет 0,5 — 1 с. Активность того или иного катализатора оценивается величиной пространственной скорости, характеризуемой отношением расхода воздуха, который необходимо обработать, к объему катализатора. Оптимальные значения пространственной скорости составляют 2000—6000.

Преимущество этого способа состоит в незначительных затратах энергии. Однако нельзя не учитывать стоимости катализаторов (например, платины), которая может существенным образом увеличить затраты на процесс деструкции озона. К недостаткам метода каталитического разложения следует отнести сложность управления процессом, в частности соблюдение строгого контроля за влажностью газа, так как влага, конденсируясь на сетке, оказывает отрицательное влияние на эффективность деструкции, вступая в реакцию с катализатором. Нежелательным является также присутствие в обрабатываемом воздухе окислов азота, хлора и других окислителей, которые оказывают химическое воздействие на катализатор, выражающееся пассивацией последнего из-за образования металлических солей. Катализаторы регенерируют в специальных печах при температуре 500 °C в течение 6—7 ч.

Пиролиз. Этот способ применяется при незначительных концентрациях озона в воздухе. Термическая деструкция основана на свойстве озона эффективно разлагаться при повышенной температуре. Для достижения безопасной концентрации озона в воздухе (менее 0,2 мг/м³) параметры обработки должны быть следующими: температура 340—350 °C, продолжительность 3 с.

В зарубежной практике озонирования эксплуатируется ряд аппаратов для термического разложения на основе использования тепловой энергии, выделяющейся в электропечах или при сжигании газов и другого топлива. Эти устройства работают как с рекуперацией, так и без рекуперации энергии.

Наибольшее распространение получили электрические термодеструкторы с рекуперацией энергии, выпускаемые фирмой «Трелигаз». Принцип работы этих аппаратов состоит в следующем. Смесь газов проходит через термический теплообменник, где происходит ее нагрев за счет контакта с уже очищенным от озона теплым воздухом, находящимся в трубках теплообменника. Нагреву до температуры 285°C способствует интенсивное перемешивание потока, создаваемое перегородками. Из теплообменника смесь газов направляется в камеру электронагрева, где температура смеси поднимается до 350°C и происходит разложение озона. Скорость движения газовой смеси в камере назначается такой, чтобы контакт происходил в несколько секунд. Очищенный от озона воздух отдает свое тепло поступающим в теплообменник новым порциям газовой смеси и выбрасывается вентилятором в атмосферу. Рекуперация тепловой энергии, осуществляемая в теплообменнике деструктора, позволяет достичь значительной экономии (в 3—4 раза) денежных средств на разложение озона по сравнению с затратами на эксплуатацию подобных аппаратов без теплообменников. Эти аппараты рассчитаны на производительность до 1350 м³/ч, или 27 кг озона в 1 ч. Габариты самых мощных деструкторов составляют 3,2 X 1,8 X 2,3 м, масса 2800 кг. Среднее потребление энергии в установленном режиме работы 35 Вт/ч на 1 м³ обрабатываемого газа.

Термические деструкторы фирмы «Трелигаз» обслуживают большое число озонаторных станций в разных странах Европы, например Шуази-ле-Руа (производительность по озону 120 кг/ч) и Иври-сюр-Сен (22 кг/ч), станции водоподготовки в Хельсинки (63 кг/ч) и в Амстердаме (25 кг/ч).

Автоматизация озонаторных установок и контроль за их работой

Озонаторные установки довольно сложны в эксплуатации, так как требуют регулярного наблюдения и контроля. Станции водоподготовки для упрощения наблюдения за сложным комплексом озонирования оборудуют средствами автоматики и контроля, которые служат для обнаружения и предупреждения отклонений от нормального течения процесса.

Природа и свойства озона таковы, что вызывают необходимость постоянного контроля за процессами его синтеза и взаимодействия с обрабатываемой водой. Создание автоматизированного контроля за многочисленными процессами, сопровождающими озонирование, позволяет: а) судить о бактерицидном и вирулицидном качестве воды путем замера остаточной концентрации озона в воде и продолжительности ее обработки; б) оценивать качество обезвоженного воздуха, поступающего в генераторы озона, и величину Давления газа; в) производить замеры концентрации газа в окружающей атмосфере и оценивать условия безопасного пребывания обслуживающего персонала в помещениях, где возможно наличие хотя бы незначительного количества озона; г) значительно сократить число обслуживающего персонала очистных станции.

Степень автоматизации станций должна зависеть прежде всего от их пропускной способности и числа сопровождающих озонирование процессов, подлежащих оптимизации (например, использование атмосферного воздуха или кислорода, деструкция остаточного озона, выброс в атмосферу или его рециркуляция и т.д.

На станциях небольшой пропускной способности при малом числе озонаторов и незначительной потребности в озоне осуществляется неполная автоматизация с использованием электромагнитных реле различного рода.

На станциях средней и большой пропускной способности применяется автоматизация с программным управлением где операции по синтезу озона, сушке воздуха, диффузии газа в воздухе запрограммированы и выполняются согласно последовательности. Опыт эксплуатации больших станции водоподготовки с многосменным озонированием выявил необходимость применения электронно-вычислительных машин, с помощью которых ведется обработка поступающей информации, составляется систематический учет измеряемых параметров, выдается и реализуется программа оптимизации работы.

Процесс подготовки и сушки воздуха, как известно, включает последовательное охлаждение воздуха водой и фреоном, а также его обезвоживание путем адсорбции. Пуск и остановка цепочки сооружений холодильной установки и адсорбционной колонны, а также выпуск сконденсированной влаги и контроль за температурой охлаждающей воды осуществляются автоматически. Особое внимание обращается на состояние сорбента, который относительно быстро выходит из строя при наличии в воздухе пыли. Эффективность работы адсорбционной колонны достигается при использовании 1 т влагопоглощающего агента для обработки 1000 м³ воздуха в 1 ч. Операции по генерации сорбента запрограммированы и осуществляются по заданному графику. Так как процессы сорбции сопровождаются выделением тепла, наиболее полная и быстрая десорбция загрузки (в период регенерации) наблюдается при ее обработке теплым воздухом, создающим равномерный нагрев. Продолжительность восстановления адсорбционной способности загрузки определяется показаниями электронных термометров. Непрерывный автоматический контроль за степенью сушки воздуха производится влагоанализаторами. В качестве вспомогательного оборудования данной цепочки

сооружений можно назвать насосные агрегаты, компрессоры, электроаппаратуру, которые требуют такого же наблюдения и ухода, как и любые силовые установки.

Автоматический контроль за работой озонаторов сводится к предотвращению попадания в него влаги при пуске генераторов, при случайной остановке, при длительной остановке и при постоянной эксплуатации.

Пуск озонаторов производится полуавтоматически. В первые минуты работы с помощью системы автоматики осуществляется кратковременная продувка электродов увеличенным расходом сухого воздуха. При длительной остановке аппаратов (резервные генераторы) автоматические приборы управляют подачей небольшого количества воздуха в межэлектродное пространство для предотвращения конденсации влаги. При остановке озонаторов (случайной или преднамеренной) автоматически закрываются задвижки выпуска воздуха из озонатора, чтобы не допустить попадания в озонатор испарений с поверхности обрабатываемой воды, которые могут проникнуть в него через трубопровод, соединяющий межэлектродное пространство с устройством для диспергирования. При постоянной эксплуатации озонаторов наличие влаги регистрируется влаго-анализаторами. При прекращении подачи воздуха или охлаждающей воды автоматически отключаются электропитание и аппараты. Контроль за оборудованием для инъекции газа состоит в автоматическом замере расходов воздуха на входе в контактные камеры и на выходе из них и содержания окислителя в диспергируемом воздухе и газовой смеси после контактных камер с целью сведения к минимуму утечек озона в атмосферу. Утечки газа, неизбежно возникающие при эксплуатации комплекса озонирования, можно классифицировать следующим образом: а) случайные кратковременные, которые вызывают резкое возрастание концентрации газа в окружающей атмосфере; б) перманентные, являющиеся результатом нарушения мер предосторожности при монтаже и эксплуатации систем диспергирования либо неудовлетворительной работы установок по деструкции остаточного озона, находящегося в воздухе после контактных камер озонирования. В зависимости от вида утечек озона наблюдается различная степень заражения окружающей атмосферы. Случайные утечки озона в основном быстро обнаруживаются аппаратурой по контролю расхода и давления озонируемого воздуха и локализуются с помощью обслуживающего персонала станции. Эти утечки относительно легко обнаруживаются детекторами утечек, широко применяемыми в практике озонирования. Детекторы устанавливаются в зале озонаторов, в местах скопления трубопроводов озонированного воздуха и в галерее обслуживания контактных камер. Если концентрация озона превышает установленную норму ($0,2 \text{ мг/м}^3$), детекторы утечек издадут звуковой сигнал. При перманентных (незначительных) утечках количество выделяющегося в атмосферу озона довольно слабо подлежит учету и обнаруживается лишь впоследствии по возросшей концентрации газа в воздухе и его пагубному влиянию на природу в прилегающей местности. В данной ситуации наиболее реальным мероприятием по обнаружению утечек озона может быть периодическая проверка степени загазованности атмосферы озоном в близко расположенных к станции местах.

За рубежом большинство станций водоподготовки, использующих озонирование, имеют достаточно высокий уровень автоматизации. Во Франции в первую очередь это относится к станциям парижского пригорода Мери-сюр-Уаз, Нейли-сюр-Марн и Анне-сюр-Марн. Последняя на сегодняшний день является единственной в Европе, где автоматизация озонирования и других процессов водоочистки осуществлена полностью с использованием электронно-вычислительных машин.

Технико-экономические показатели озонирования

За рубежом на водоочистных станциях озонирование используется уже почти 80 лет, но стоимость метода остается одной из самых высоких среди классических способов обработки воды. Стоимость озонирования в основном обусловлена затратами на подготовку и сушку воздуха, на синтез озона, на смешение озона с очищаемой водой, на деструкцию избыточного озона или его рекуперацию, а также на другие сопутствующие процессы, которые подчас трудно поддаются прямому учету, но оказывают существенное влияние на капитальные и эксплуатационные затраты.

Подготовка и сушка воздуха. На стоимость процесс а подготовки и сушки газа влияет в основном его природа. Для получения озона используется кислород, поставляемый в баллонах, или атмосферный воздух. Надо отметить, что большинство станций производит озон из атмосферного воздуха, что и дает преимущество методу озонирования перед реагентными методами обработки воды. Независимо от производительности станций озонирования капитальные затраты на подготовку поступающего в генератор воздуха складываются из стоимости холодильных агрегатов, масляных и пылевых фильтров, адсорберов и влагопоглощающей загрузки. На станциях водоподготовки возможны два вида сушки воздуха: при высоком давлении с применением компрессоров на 0,5—0,7 МПа и при низком, когда используют компрессоры с давлением ниже 0,08 МПа. При эксплуатации озонаторных установок станций различной пропускной способности определено, что при использовании компрессоров высокого давления затраты энергии составляют 0,1 кВт/ч на 1 м³ воздуха, а при низких давлениях — 0,06 кВт/ч, т. е. почти в 2 раза меньше. Однако сушка при высоком давлении благодаря простоте конструктивного исполнения и эксплуатации аппаратов, а также их компактности более предпочтительна на малых и средних станциях озонирования.

Производство озона. В зарубежной практике озонирования используются генераторы, вырабатывающие озон в количестве 12—20 г на 1 м³ воздуха. Потребление энергии при этом составляет соответственно 13—18 кВт/ч на 1 кг озона. Таким образом, концентрация генерируемого из газовой смеси озона оказывает некоторое влияние на потребление электроэнергии. По результатам последних исследований, проведенных в центре научных разработок фирмы «Дегремон», минимальное потребление энергии достигается при концентрации озона в газовой смеси около 18 г/м³. На практике чаще используются более высокие концентрации (20 г/м³), несмотря на увеличение стоимости процесса, так как при повышенных дозах озона полнее и интенсивнее протекают реакции окисления загрязнений обрабатываемой воды. Увеличение стоимости синтеза озона может быть компенсировано экономией электроэнергии на процессах обезвоживания воздуха вследствие снижения потребности в нем.