

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Войно Денис Александрович

ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО РЕАКТОРА

Специальность 05.17.08 – процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Коршунов Андрей Владимирович

Томск – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДЫ ИХ УДАЛЕНИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД	10
1.1. Физико-химические свойства гуминовых веществ	10
1.2. Способы удаления гуминовых веществ из воды.....	13
1.3. Использование электроразрядных методов в технологиях очистки воды от гуминовых веществ	20
1.4. Постановка цели и задач исследования	32
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1. Методики приготовления модельных растворов	34
2.1.1. Методика приготовления модельного раствора гуминовых веществ.....	34
2.1.2. Приготовление модельных растворов органических веществ: метиленового голубого, фурацилина и эозина	35
2.2. Методика электроразрядной обработки воды и растворов.....	36
2.3. Приборы и методы, используемые при выполнении исследований	37
2.4. Определение показателей качества воды	41
2.4.1. Определение железа, связанного с гуминовыми веществами	43
2.5. Расчет погрешности эксперимента.....	43
ГЛАВА 3. ДЕЙСТВИЕ ИСКРОВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В СЛОЕ ГРАНУЛ ЖЕЛЕЗА НА МОДЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И НА ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА	44
3.1. Содержание гуминовых веществ в подземных водах Западной Сибири	44
3.2. Воздействие искровых электрических разрядов в слое гранул железа на растворы	51
3.2.1. Обработка дистиллированной воды.....	51
3.2.2. Обработка растворов метиленового голубого, фурацилина и эозина	57
3.2.3. Обработка растворов гумата натрия	65
3.2.4. Обработка подземных вод северных регионов Западной Сибири	72
3.3. Стадии процесса удаления гуминовых веществ из природных вод при действии искрового электрического разряда в слое гранул железа.....	80
Выводы по главе 3	82

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО РЕАКТОРА	84
4.1. Методика расчета реактора	84
4.1.1. Расчет электрических и энергетических характеристик процесса	85
4.1.2. Расчет массы металлической загрузки реактора	91
4.1.3. Расчёт газовыделения	92
4.1.4. Расчет гидродинамических характеристик и конструктивный расчет аппарата.....	93
4.2. Расчет отстойника	100
4.3. Выбор фильтра.....	103
4.4. Описание аппаратурно-технологической схемы для удаления гуминовых веществ из природных вод	106
Выводы по главе 4	108
ВЫВОДЫ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	112
ПРИЛОЖЕНИЯ. Акты об использовании результатов	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Для обеспечения населения качественной питьевой водой требуется разработка новых, оригинальных водных технологий, способных эффективно получать воду, соответствующую СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». По данным Федеральной службы государственной статистики Роспотребнадзора за 2010 г. к централизованному водоснабжению не имеют доступа каждый десятый городской житель (11 %) и половина (53 %) жителей сельских населенных пунктов [1]. Например, в Западной Сибири, активно развивающейся в промышленном отношении благодаря газо- и нефтедобывающей отрасли, создаются вахтовые поселки, не имеющие централизованного водоснабжения.

Основным источником питьевого водоснабжения на территории Западной Сибири являются подземные воды. Поверхностные воды Западной Сибири, в достаточном количестве имеющиеся на территории, в связи с заболоченностью невозможно использовать для питьевых целей. Содержание гуминовых веществ, придающих воде повышенную цветность, делает воду непригодной не только для питьевых целей, но и для хозяйственного применения.

Использование подземных вод для питьевого водоснабжения ограничено повышенным содержанием железа, что характерно для Западно-Сибирского региона. Подземные воды, наряду с высокой концентрацией железа, содержат органические вещества гумусового происхождения. Одновременное присутствие указанных примесей приводит к образованию коллоидной системы, обладающей устойчивостью к физико-химическим воздействиям, реализуемым в настоящее время в водоподготовке [1, 2]. При очистке вод такого состава эффективность водоочистных установок снижается, что приводит к снижению качества питьевой воды.

В настоящее время существуют различные технологии, такие как аэрация [3], озонирование [4], обработка импульсным электрическим разрядом [5], использование специальных фильтрующих загрузок [6] для очистки подземных

вод, содержащих железо и растворенные гуминовые вещества. Но эти методы малоэффективны для вод, содержащих примеси гуминовых веществ и железа. Использование ультра- и нанофильтрационных мембран является эффективным для вод такого состава, но приводит к увеличению стоимости технологии водоподготовки. Для повышения эффективности очистки подземных вод Западно-Сибирского региона, содержащих примеси железа и гуминовых веществ, необходим поиск новых способов, которые можно реализовать в технологиях водоподготовки.

Работа выполнена в рамках госзадания «Наука» (ГЗ 3.3734.2011 от 01.01.1012 г.), проект «Разработка научных основ физико-химических процессов водоочистки, протекающих на границе раздела фаз».

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных источников показал, что систематического изучения процессов безреагентного удаления растворенных гуминовых веществ из природных вод не проводилось. Принятые технологии очистки воды с использованием озонирования, мембранного разделения, сорбции, электрокоагуляции, ультрафильтрации и др. малоэффективны для удаления гуминовых веществ из воды вследствие образования с другими примесями коллоидных систем, обладающих повышенной устойчивостью к физико-химическим воздействиям. Закономерности окисления, деструкции и осаждения гуминовых веществ при очистке высокоцветных вод в полной мере не изучены.

Цель работы – разработка технологической схемы очистки природных вод от гуминовых веществ с использованием искровых электрических разрядов.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Определение условий формирования устойчивых искровых электрических разрядов в слое гранул железа в воде при подведении импульсного напряжения.
2. Исследование физико-химических процессов, протекающих в воде и растворах при воздействии искровых разрядов с использованием модельных веществ (гумат натрия, метиленовый голубой, фурацилин, эозин) и природных вод.

3. Определение условий удаления растворенных гуминовых веществ и железа при их совместном присутствии до уровня ПДК из модельных растворов и природных вод.

4. Расчет электрических, энергетических и гидродинамических параметров процесса очистки воды от гуминовых веществ под действием искровых разрядов в слое гранул железа.

5. Разработка реактора и аппаратурно-технологической схемы очистки природных вод от растворённых гуминовых веществ с использованием искровых электрических разрядов.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Установлены две основные стадии процесса удаления растворенных гуминовых веществ из природных вод при обработке воды искровыми электрическими разрядами в слое гранул (3–5 мм) Fe: при воздействии разряда ($\tau_1=10\text{--}20$ с) происходит окислительная деструкция 30–40 % мас. органических примесей от содержащегося в воде количества; после прекращения действия разряда в присутствии продуктов электроэрозии железа происходит совместная коагуляция и осаждение гуминовых веществ и оксигидроксидов железа ($\tau_2 \approx 1$ ч). Остаточное содержание гуминовых веществ и железа в воде не превышает ПДК (5 и 0,3 мг/л, соответственно).

2. Установлено массовое соотношение между содержанием растворенных гуминовых веществ в природных водах (рН=6–8) и содержанием общего железа, равное 1:5, при котором происходит формирование и коагуляция коллоидных частиц за счет взаимодействия продуктов гидролиза ионов железа с гуминовыми веществами. Причина образования и коагуляции дисперсной фазы заключается в различном зарядовом состоянии коллоидных частиц (дзета-потенциалы $\zeta(\text{Fe}(\text{OH})_3) = +8$ мВ, $\zeta(\text{ГВ}) = -70$ мВ).

3. Определена зависимость скорости электроэрозии железа в свободнонасыпном слое гранул в воде под действием искровых разрядов, равномерно распределенных между гранулами по объему металлической загрузки, от времени обработки (усреднённые параметры электроэрозионного процесса: $E=50$ В/см, $I=180$ А, $f=700$ с⁻¹, $\tau_{\text{имп}}=20$ мкс), предложено эмпирическое уравнение

скорости процесса. В результате электроэрозии образуется дисперсная система, содержащая частицы дисперсной фазы размерами 0,13–2,7 мкм, состоящие на ~85 мас.% из металлического Fe, остальное – железо в окисленной форме.

Теоретическая значимость работы. В результате выполнения работы получены новые данные о взаимном влиянии примесей гуминовых веществ и железа в природных водах. Расширены представления о закономерностях формирования коллоидных систем в природных водах, позволяющие прогнозировать их устойчивость, обосновать условия роста и коагуляции частиц дисперсной фазы, что имеет существенное значение при разработке технологий очистки высокоцветных вод.

Практическая значимость работы:

1. Проведен расчет параметров (энергетических, гидродинамических, массообменных) работы проточного электроразрядного реактора со слоем гранул Fe для электроискровой обработки воды, разработана аппаратурно-технологическая схема для очистки природных вод от гуминовых веществ.

2. Результаты работы использованы при техническом перевооружении станции водоподготовки воды «Аэрозон-5» на производственной площадке компрессорной станции «Вертикос» Александровского ЛПУМГ, ООО «Газпром трансгаз Томск» (акт № 0121/1010-ф от 01.02.2016).

3. Результаты работы внедрены в учебный процесс Томского политехнического университета: чтение курса лекций по дисциплине «Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования» для магистров и бакалавров; учебно-методическое пособие: Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Мачехина К.И., Войно Д.А. Коллоидно-химические свойства природных вод и особенности водоподготовки: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 132 с.

Методология и методы исследования. Методология диссертационного исследования заключалась в выборе способа обработки природных вод электрическими разрядами, обеспечивающего деструкцию и окисление гуминовых веществ; определении условий наиболее полного совместного осаждения гуминовых веществ и соединений железа до уровня ПДК. Исследования проведены

с использованием современных физических и физико-химических методов на базе аккредитованной лаборатории: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, спектрофотометрия, атомная эмиссионная спектрометрия, ИК-спектроскопия, анализ углерода, анализ состава воды в соответствии с действующими СанПиН и ГОСТ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о закономерностях изменения состава природной воды и водных растворов модельных органических веществ (гумата натрия, метиленового голубого, фурацилина, эозина) при воздействии электроискровых разрядов в слое гранул железа.

2. Положение о стадиях процесса удаления гуминовых веществ из природных вод при электроразрядной обработке, включающих окислительную деструкцию, сорбцию, совместную коагуляцию и осаждение гуминовых веществ и продуктов электроэрозии железа.

3. Положение о критическом соотношении концентраций гуминовых веществ и общего железа в растворах, равном 1:5, при котором происходит формирование и коагуляция коллоидных частиц.

Достоверность полученных результатов определяется применением современного поверенного оборудования и аттестованных методик, использованием независимых методов исследования, использованием стандартных образцов, проведением параллельных измерений, статистической обработкой экспериментальных данных, сравнением полученных результатов с литературными данными.

Апробация результатов работы. Основные результаты по теме диссертационной работы доложены и обсуждены на VII Международном форуме по стратегическим технологиям «The 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012)» (г. Томск), VII Международной научно-практической конференции «Теоретические и прикладные аспекты современной науки – 2015» (г. Белгород), III Международной конференции «Radiation and Applications in Various Fields of Research – 2015» (г. Будва, Черногория).

Личный вклад автора заключается в самостоятельном анализе литературных источников по теме диссертации, постановке цели и задач исследования, участии в проведении экспериментов и обработке полученных данных, формулировании положений и выводов диссертационной работы совместно с научным руководителем, участии в написании научных публикаций, выступлении с устными докладами на конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 6 тезисов докладов в материалах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитированной литературы, включающего 140 источников, приложений. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 48 рисунков.

Автор выражает благодарность к.т.н., зав. лабораторией №12 ИФВТ ТПУ Яворовскому Н.А.; д.т.н., профессору Коробочкину В.В.; к.ф.-м.н., доценту Шиян Л.Н.; к.х.н., доценту Юрмазовой Т.А.; к.х.н. Лобановой Г.Л. за интерес к исследованию, ценные дискуссии и рекомендации.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДЫ ИХ УДАЛЕНИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Гуминовые вещества (ГВ) входят в состав органического вещества природных вод, почв и твердых горючих ископаемых. Макромолекулы с гуминовыми веществами содержат большое число функциональных групп, из которых преобладают кислородсодержащие карбоксильные и гидроксильные группы. Это определяет взаимодействие ГВ с различными типами органических и неорганических загрязняющих веществ, например тяжелыми металлами, и позволяет рассматривать ГВ как сорбенты [7–9].

В подземных водах, содержащих растворенные гуминовые вещества, силикаты и ионы тяжелых металлов, происходит образование устойчивых коллоидных систем. В работах [10–12] показано, что при молярном соотношении ионов железа, силикатов и гуминовых веществ, равном 1:7:2, соответственно, образуется коллоидный раствор, устойчивый к физико-химическим воздействиям.

1.1. Физико-химические свойства гуминовых веществ

Сложность химического состава и структуры гуминовых веществ вызывает трудности в систематизации этих соединений. В работах [13–15] в основу классификации ГВ положена их различная растворимость в кислотах и щелочах. По этой классификации в ГВ выделяют три фракции: гумин – неизвлекаемый остаток, не растворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты – растворимы в щелочах и не растворимы в кислотах; фульвокислоты – растворимы в щелочах и кислотах. Основным активным компонентом гуминовых веществ являются гуминовые кислоты, представляющие комплекс органических соединений темно-бурого, а в сухом виде – черного цвета. Основу структуры ГВ составляют ароматические кольца типа бензола, нафталина или гетероциклические – типа фурана, пиридина и др. Структурные фрагменты соединены между собой различными группами (-O-, -N-, -CH₂-, -C-C-). Боковые цепи содержат преимущественно карбоксильные (-COOH) и фенолгидроксильные (-OH) с участием метоксильных, карбонильных, амидных групп. На рисунке 1.1

представлен структурный фрагмент гумусовых кислот почв [14]. Значения молекулярных масс могут изменяться в интервале от 20 тыс. до 150 тыс. а.е.м.

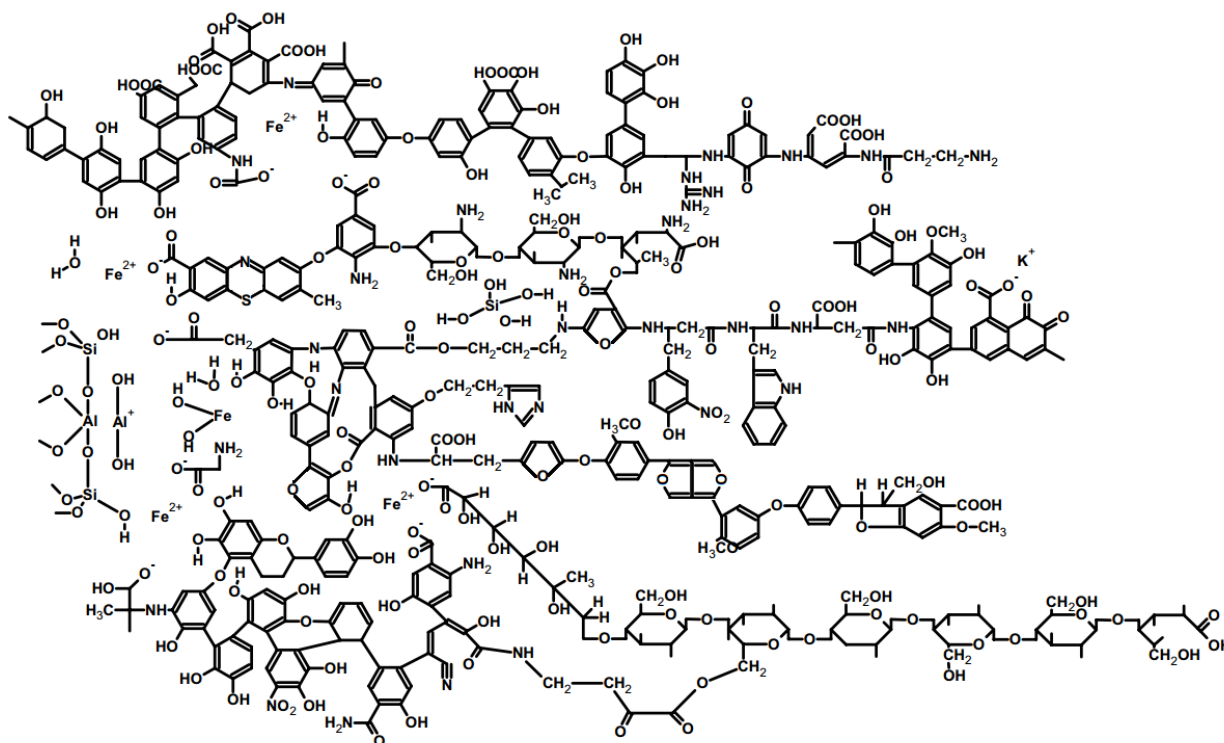


Рис. 1.1. Фрагмент структуры гуминовых веществ [14]

В работах [14–20] показано, что разнообразие физико-химических свойств ГВ обусловлено наличием всевозможных функциональных групп (карбоксильных, фенольных, метоксильных, аминных, карбонильных, спиртовых гидроксидов и хиноидных). Кислотные свойства ГВ обеспечивают высокую обменную емкость, зависящую от рН среды. Вследствие взаимодействия заряженных частиц (ионов металлов, органических молекул) с активными группами ГВ происходит образование прочных комплексов.

Согласно работам [14, 24, 25], способность ГВ участвовать в окислительно-восстановительных реакциях объясняется наличием в их структуре различных функциональных групп: карбоксильных $-\text{COOH}$, фенольных $-\text{OH}$, хинонных $=\text{C}=\text{O}$, аминных $-\text{NH}_2$ и др. ГВ способны быть как окислителями, так и восстановителями. Они окисляют элементы в низких степенях окисления Fe(II) , Sn(II) [21] и восстанавливают элементы из высоких степеней окисления Fe(III) , Mn(IV) , Hg(II) , Cr(VI) , и др. [21–23]. Двойственность свойств обусловлена не только различием функциональных групп, но и их распределением в макромолекулах ГВ.

Методы определения окислительно-восстановительных свойств ГВ основаны на прямом или косвенном измерении скорости реакций [26]:

- взаимодействие с кислородом;
- образование продуктов окисления;
- связывание свободных радикалов.

Например, авторами работ [27–29] была предпринята попытка оценить реакционную способность ГВ по взаимодействию с кислородом. Для этих целей использовался метод катодной вольтамперометрии электровосстановления кислорода. Генерация активных кислородных радикалов происходила на поверхности рабочего электрода по схеме:



Процесс электровосстановления O_2 протекает за счет окисления ГВ с образованием H_2O_2 в кислой и нейтральной средах и HO_2^{\bullet} в щелочной среде [30–34]. По результатам этих исследований было установлено, что фракции ГВ проявляют восстановительные свойства. В работах [47, 48] показано, что ГВ могут восстанавливать тяжелые металлы из высоких степеней окисления, присутствующие в анионной форме, переводя их в катионную форму, которая затем прочно связывается с ГВ за счет комплексообразования.

В литературных источниках приводятся значения электродного потенциала (E_{H}^0) для ГВ, которые изменяются в интервале от +0,15 В [35] до +0,70 В [36, 37, 38]. Значения электродного потенциала зависят от природы ГВ [37, 39]: ГВ торфа – 0,794 В, почвенных ГВ – 0,780 В, речных ГВ – 0,760 В; для фульвокислот – 0,5 В (рН 5,0). Продуктами окисления ГВ являются алифатические соединения преимущественно с кислородными функциональными группами, такими как карбоксильные (–COOH), гидроксильные (–OH), альдегидные (–CHO).

В работах [14, 16, 40] показано, что функциональный состав ГВ определяет их способность к связыванию ионов металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и др.). Анализ работ [14, 16, 41, 42] позволил классифицировать взаимодействие ГВ с ионами металлов по характеру связи:

- 1) образование солей с ионным типом связи, где ГВ являются анионами, а

металлы – катионами (гуматы и фульваты щелочных и щелочноземельных металлов);

2) образование соединений с ковалентным типом связи ГВ–металл; ГВ связываются с поливалентными катионами (Al^{3+} , Fe^{3+});

3) образование комплексных соединений с координационной связью ГВ–металл. Данный тип связывания с ГВ характерен для переходных металлов.

Связь ГВ с металлами носит смешанный характер в зависимости от природы катиона [42]. Основываясь на исследованиях функционального состава ГВ, а также ИК- и ЭПР-спектров комплексов тяжелых металлов с ГВ, полагают [43], что взаимодействие гуминовых веществ с ионами тяжелых металлов происходит за счет карбоксильных групп [21, 43].

Авторами работ [44–46] показано, что сорбционная емкость ГВ гораздо выше для минеральных компонентов почвы. Авторами работы [14] установлен ряд уменьшения сорбируемости катионов металлов гуминовыми веществами: $Fe^{+3} > Al^{+3} > Cu^{+2} \gg Zn^{+2} > Co^{+2} \gg Mn^{+2}$, который совпадает с рядом произведений растворимости соответствующих гидроксидов: чем меньше произведение растворимости, тем большее количество металла сорбируется на ГВ.

Таким образом, обзор литературных данных о свойствах гуминовых веществ показал, что они участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, сопровождающихся процессами деструкции, и взаимодействуют с ионами тяжелых металлов, что может быть использовано при создании технологий очистки воды от ГВ.

1.2. Способы удаления гуминовых веществ из воды

Для очистки воды, содержащей ГВ, наиболее часто используют корректировку рН, мембранное разделение, озонирование, сорбцию и электроразрядные технологии.

В работе [49] исследована устойчивость гуминовых соединений к изменению рН растворов в диапазоне от 2 до 12. Исследования выполнены с использованием модельного раствора гумата натрия и подземной воды п. Белый Яр Томской области. Изменение значений рН производили путем введения в раствор кислоты и

щелочи, а содержание ГВ определяли по интегральным показателям количества ГВ, таким как перманганатная окисляемость (ПО) и общий органический углерод (ТОС). На рис. 1.2 приведена зависимость ПО модельного раствора гумата натрия (кривая 1) и подземной воды п. Белый Яр (кривая 2) от рН среды. Исходное значение рН раствора составляло 7,5.

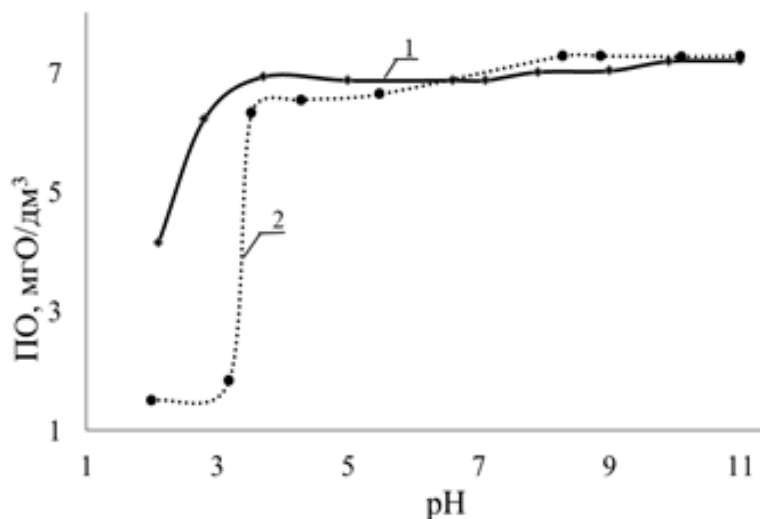


Рис. 1.2. Влияние pH растворов гумата натрия на перманганатную окисляемость:
1 – модельный раствор гумата натрия;
2 – подземная вода п. Белый Яр Томской области

Из рис. 1.2 следует, что исследуемые образцы устойчивы в диапазоне pH, равном 4–11. При уменьшении pH до pH=2 происходит осаждение гуминовых веществ. Таким образом, при pH>4 увеличивается растворимость ГВ и уменьшается их способность к коагуляции [50].

Имеющиеся данные о влиянии pH среды на устойчивость ГВ [10, 49, 50, 51] были использованы для создания способа очистки воды от железа, связанного с гуминовыми веществами [12], заключающегося в применении углекислого газа для создания pH = 4,5–5,0 до стадии фильтрования. Дальнейшее восстановление pH происходит самопроизвольно за счет декарбонизации обрабатываемой воды. Удаление ГВ из подземных вод с применением диоксида углерода можно проводить после полного окисления железа и формирования устойчивых соединений с гуминовыми веществами в коллоидной форме. Авторы работы приводят технологическую схему установки (рис. 1.3) для удаления коллоидных соединений железа. Представленная схема позволила снизить концентрацию железа в растворе с 7,0 до 0,25 мг/л при ПДК, равном 0,3 мг/л, и концентрацию гуминовых веществ в интервале ПО 6,5–1,5 мгО/л при ПДК 5,0 мгО/л.

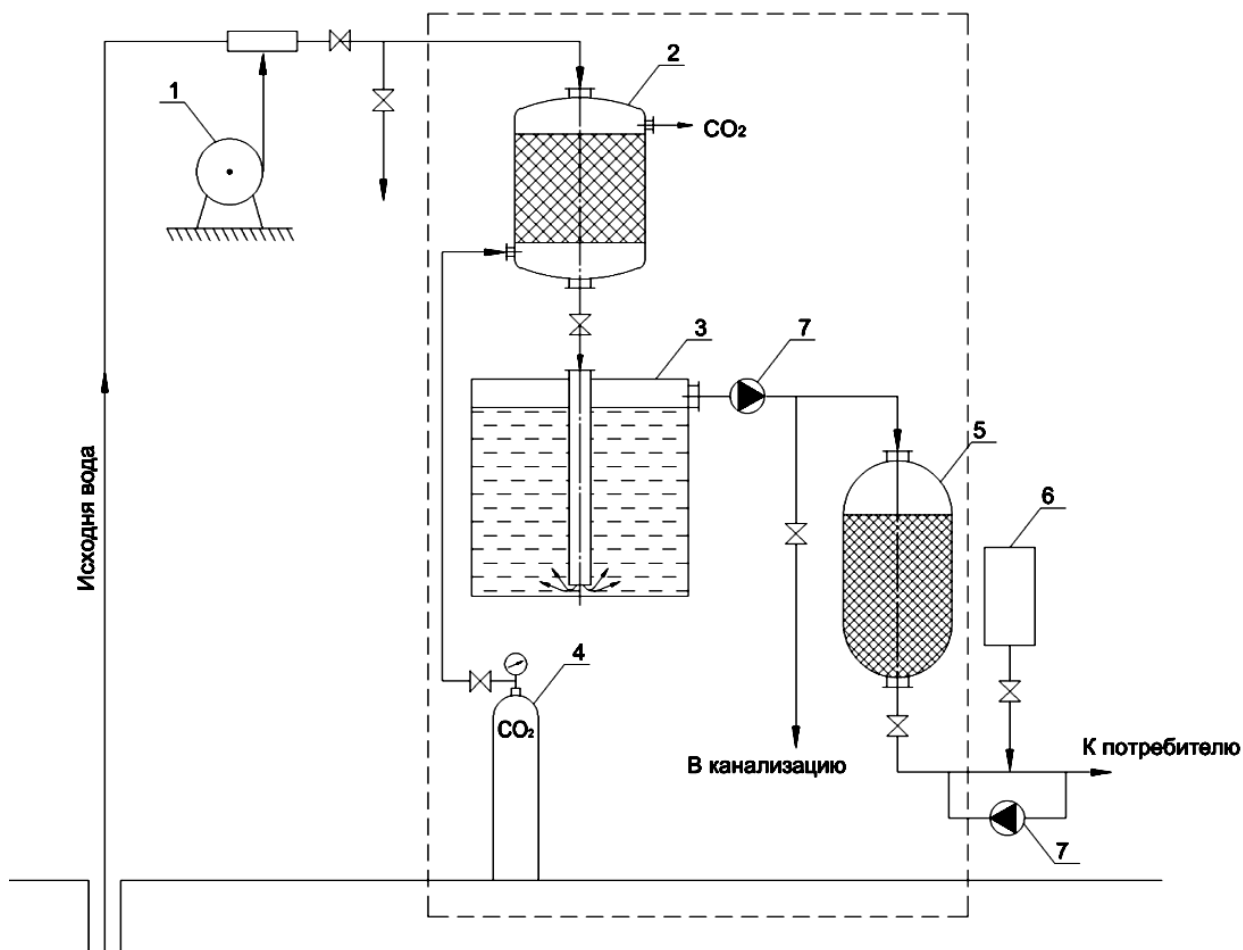


Рис. 1.3. Аппаратурно-технологическая схема установки для удаления коллоидных соединений железа: 1 – воздуходувка; 2 – абсорбер; 3 – отстойник; 4 – баллон с диоксидом углерода; 5 – фильтр; 6 – установка для обеззараживания; 7 – насос

В работе [52] описан способ очистки воды от ГВ и железа, который заключается в регулировании рН очищаемой воды при последовательном пропускании ее в две стадии через фильтрующую загрузку. На первой стадии фильтрации корректируют рН воды до значений 3,0–4,0 для извлечения ГВ. На второй стадии фильтрации для извлечения железа рН доводят до 6,5–9,0. Требуемое значение рН очищаемой воды устанавливают путем добавления кислоты и щелочи, или пропуская воду через анодную и катодную камеры электролизера [53]. Недостатком способа является необходимость использования реагентов (кислот и щелочей) и коррозионно-стойкого оборудования.

Известно, что для окисления растворимых органических веществ в природных водах применяют озон [54–56]. В работе [49] представлены результаты экспериментов с использованием подземной воды г. Нижневартовска. Содержание общего железа составляло 4,3 мг/л, ПО – 4,6 мгО/л. Скорость подачи озон-воздушной смеси – 1 л/мин, производительность озонатора – 1 г/ч. Из результатов,

приведенных в работе [57], следует, что при озонировании воды в течение 600 с концентрация железа, связанного с ГВ, снизилась от 4,30 до 2,85 мг/л, что составляет 66 %. В течение этого времени происходит деструкция части защитного гуминового слоя, после чего соединения железа способны осаждаться. Дальнейшее воздействие озона не приводит к изменениям в исследуемой системе. Результаты, приведенные в работах [58, 59], подтверждают невысокую эффективность удаления ГВ с использованием озона, не превышающую 20–40 %. Для полной деструкции ГВ требуются более высокие концентрации озона, использование которых делает применение этого метода малоэффективным.

В работе [57] использована схема озонирования, дополненная электрохимическим блоком, выполняющим роль корректора pH. Схема установки приведена на рис. 1.4. Установка состоит из 3-х основных аппаратов: озонатора, электрокоагулятора и фильтра. Продукты окисления, образующиеся на стадии озонирования, взаимодействуют с коагулянтом в виде нерастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, изменяя равновесие в системе Fe–ГВ, и тем самым способствуя образованию нерастворимых соединений ГВ с $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Использование установки позволяет снизить содержание железа в растворе с 8,6 до 0,20 мг/л и ПО с 7,5 до 3,7 мгО/л. Несмотря на то, что представленная схема снижает содержание железа и ГВ до нормативных значений, используемое оборудование является достаточно энергозатратным и трудоемким в изготовлении. С течением времени происходит кольматация катода и требуются профилактические работы по его восстановлению.

Из мембранных методов для разделения ГВ и воды, содержащей железо и растворимые силикаты, наиболее приемлемы ультрафильтрация и нанофильтрация [60–62]. В работах использованы стандартные ультрафильтрационные мембраны марок GR81PP, GR95PP и нанофильтрационные – марок NF90 и NF270. Показано, что ультрафильтрационные мембраны не задерживают растворимые силикаты. Для нанофильтрационной мембраны NF90 наблюдается самая высокая селективность по отношению ко всем компонентам раствора.

Использование мембранных модулей в технологических схемах водоподготовки возможно на стадии тонкой очистки воды. В работе [63] рассмотрена технологическая схема очистки воды Юго-Западной водопроводной станции (г. Москва) производительностью 250 тыс. м³/сут.

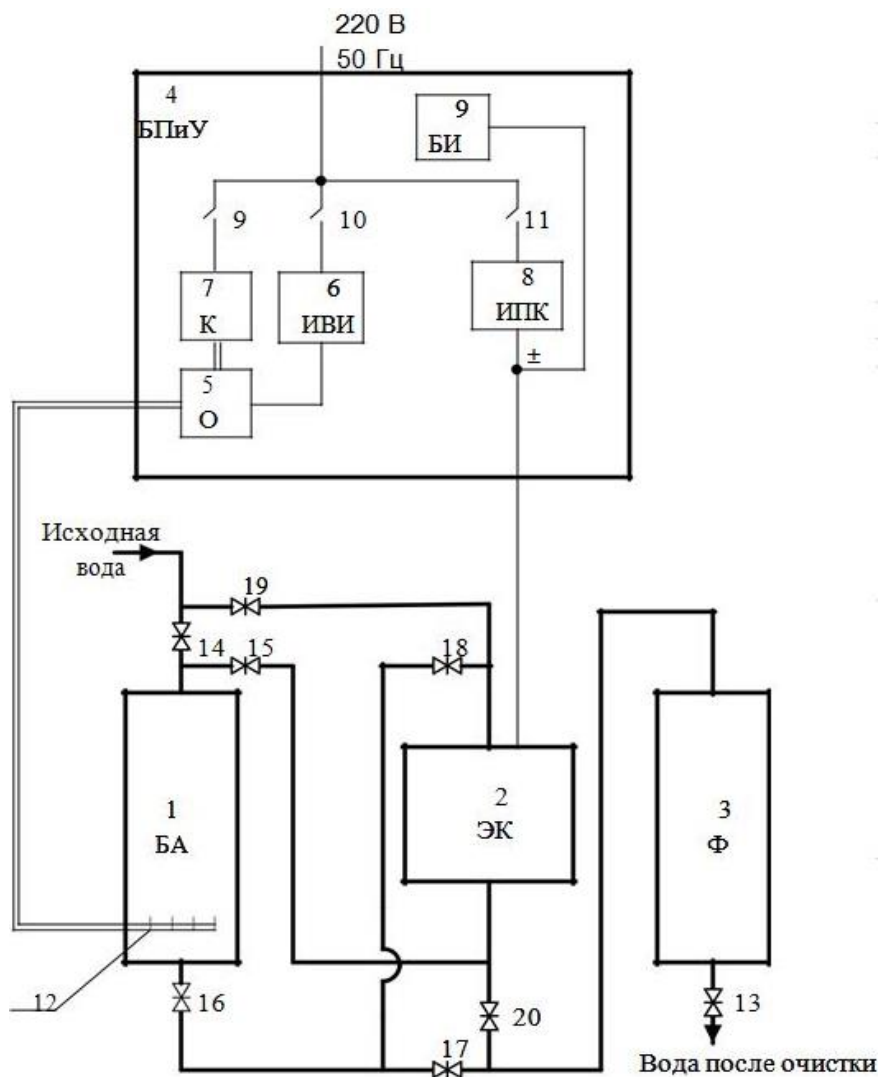


Рис. 1.4. Схема установки для очистки воды с использованием озонирования и электрокоагуляции: 1 – блок озонирования; 2 – электрокоагулятор; 3 – фильтр; 4 – блок питания и управления; 5 – озонатор; 6 – источник высоковольтных импульсов; 7 – компрессор; 8 – источник питания коагулятора; 9 – блок измерения; 10, 11, 12 – ключи

Схема включает следующие этапы: первичное озонирование, коагулирование, корректировку рН, флокулирование, отстаивание, вторичное озонирование, обработку порошкообразным активированным углем, фильтрование через двухслойную загрузку антрацит-песок, вторичную обработку порошкообразным активированным углем, ультрафильтрацию, хлораммонизацию. При необходимости может производиться обеззараживание гипохлоритом натрия. Технологическая схема представлена на рис. 1.5.

Схема включает 8 основных аппаратов, осуществляющих предварительную очистку воды, и ультрафильтрационный модуль, который установлен непосредственно перед резервуаром чистой воды. Применение данной схемы позволяет получить воду, соответствующую нормативным требованиям.

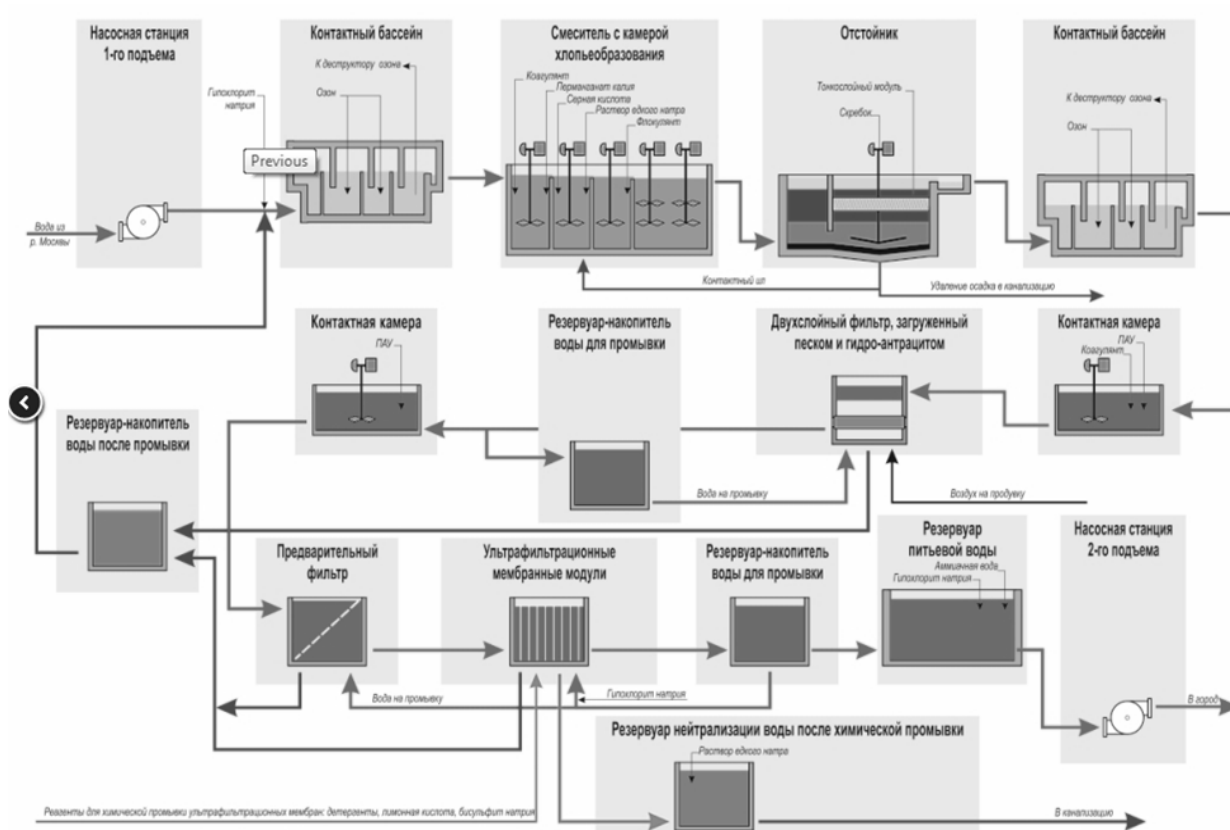


Рис. 1.5. Технологическая схема очистки воды на Юго-Западной водопроводной станции г. Москва

Для обслуживания станции требуется квалифицированный персонал, наличие реагентного хозяйства и технологии для утилизации отходов процесса водоподготовки.

В работе [49] приведены результаты исследования процесса адсорбции ГВ на активированном угле. Исследования выполнены с использованием модельных растворов и подземных вод Западно-Сибирского региона, содержащих растворенные силикаты. В качестве сорбента использовали активированный уголь (РАС) производства фирмы Norit. Экспериментально установлено, что соединения кремния и железа практически не сорбируются на активированном угле. Концентрация ГВ, измеренная по значению ТОС, снижается в 4 раза. Значение максимальной сорбционной емкости активированного угля по отношению к ГВ составило $q_m = 0,25$ мг/мг. Практическая реализация сорбционной способности активированного угля в технологиях водоочистки представлена в патенте [64]. Авторами разработан фильтр с активированным углем, схема которого приведена на рис. 1.6. Фильтр на основе активированного угля состоит из корпуса (4), соединённого с патрубками для подвода (1) и отвода очищенной воды (2), а также

для обратной промывки фильтра (6). Внутри корпуса расположен индуктор (9), представляющий собой катушку индуктивности, соединенную с генератором (10) токов высокой частоты. Наружная поверхность корпуса теплоизолирована. Регенерацию фильтра проводят путем бесконтактного нагрева активированного угля в высокочастотном электромагнитном поле.

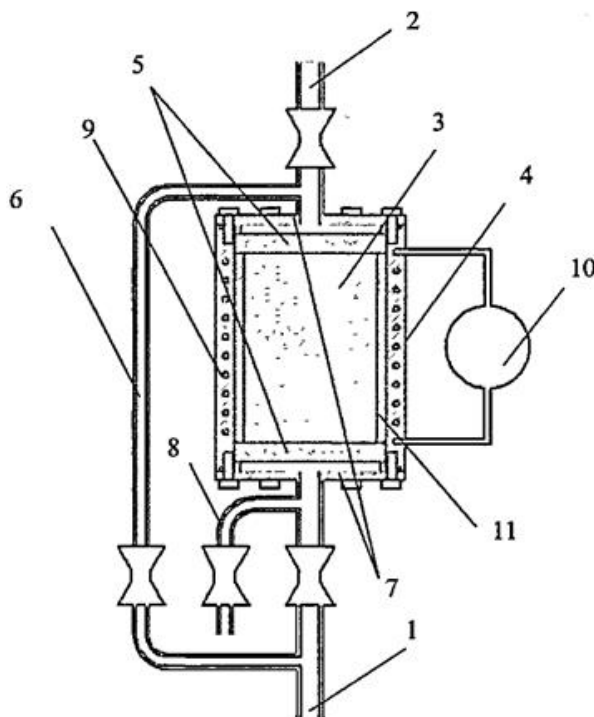


Рис. 1.6. Схема фильтра на основе активированного угля: 1 – патрубок для подвода очищаемой воды; 2 – патрубок для отвода очищаемой воды; 3 – фильтр; 4 – корпус фильтра; 5 – удерживающие керамические решетки; 6 – патрубок для обратной промывки фильтра; 7 – крышки фильтра; 8 – сливной патрубок; 9 – индуктор; 10 – генератор токов высокой частоты; 11 – блок управления подачей воды в режиме очистки и обратной промывки

При использовании загрузки из активированного угля в системе фильтрации для установок большой производительности возникают дополнительные затраты на регенерацию и замену. В схеме фильтра (рис. 1.6) предусмотрена регенерация фильтра бесконтактным нагреванием активированного угля в высокочастотном электромагнитном поле. Конструкция фильтра становится технически сложной для реализации, фильтр является нестандартным и требует специальных материалов, которые бы выдерживали температуру регенерации сорбента.

Среди методов, позволяющих повысить эффективность водоочистки, в последнее время получила технология глубокого окисления (Advanced Oxidation Processes – AOP) [65]. К числу методов AOP относятся технологии фотокаталитического окисления, обработки воды импульсными электрическими

разрядами и ионизирующим излучением. В северных и восточных регионах страны, где отмечается высокая загрязненность воды органическими веществами гуминового происхождения и нефтепродуктами, хорошо зарекомендовали себя комбинированные методы очистки, включающие электроразрядные и фильтрационные (мембранные) методы очистки [65]. Использование технологий с участием разрядной обработки позволяет проводить водоочистку, не внося дополнительных загрязнений, при минимальном воздействии на водные среды. Эффективность электроразрядных методов обусловлена многофакторным воздействием на воду за счет реализации широкого спектра физико-химических процессов. При электроразрядной обработке воды протекают окислительно-восстановительные процессы, что обусловлено образованием активных продуктов $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ и O_3 , которые переходят в раствор и реагируют с растворенными веществами. УФ-излучение способствует уничтожению бактериальной микрофлоры.

1.3. Использование электроразрядных методов в технологиях очистки воды от гуминовых веществ

В работах [66–69] рассмотрены процессы, протекающие при формировании разряда в жидкости. Использование электрического разряда для очистки воды обусловлено его способностью инициировать процессы образования озона и короткоживущих активных частиц (радикалов и ионов), под действием которых происходит деструкция и окисление содержащихся в воде примесей.

В зависимости от типа разряда и класса растворенного вещества в литературе обсуждаются различные механизмы взаимодействия. В работах [70–73] изучено воздействие разряда на растворенные органические вещества, механизм активации воды и взаимодействие активных частиц с органическими молекулами. Установлено, что при действии разряда на органические молекулы происходит их деструкция с образованием летучих соединений и карбоновых кислот. Не менее важным фактором воздействия является обеззараживание обрабатываемой воды.

Авторы работ [73, 74] исследовали механизм воздействия плазмы СВЧ-разряда на раствор гумата натрия и подземную воду, содержащую ГВ. Для

обработки растворов использовали СВЧ-плазмотрон, разработанный в лаборатории №042 кафедры экспериментальной физики ФТИ ТПУ (рис. 1.7). СВЧ-плазмотрон состоит из прямоугольного волновода (1) и коаксиальной линии, образующих волноводно-коаксиальный переход (2) с укороченным полым внутренним проводником (3), используемым для ввода растворов. Внешний проводник коаксиальной линии (2) переходит в своем продолжении в круглый волновод (4), в конструкции которого выполнены сопло-эжектор (5) и разрядная камера (6). Плазмообразующий газ, воздух или аргон, поступает под давлением через трубопровод (7). В качестве источника питания СВЧ-плазмотрона использовали магнетрон (8), работающий в непрерывном режиме с регулируемой мощностью до 1,5 кВт, с рабочей частотой 2450 ± 50 МГц.

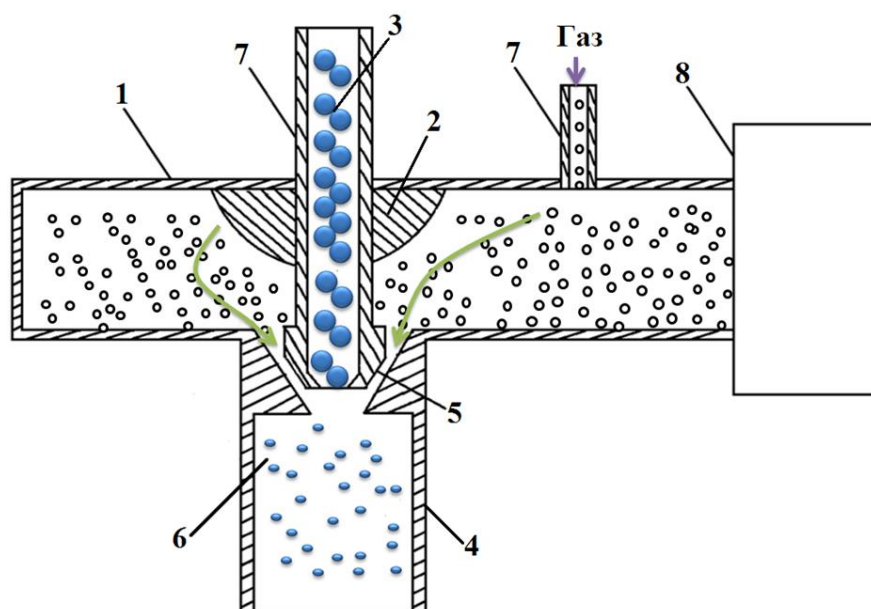


Рис. 1.7. Схема СВЧ-плазмотрона: 1 – прямоугольный волновод; 2 – волноводно-коаксиальный переход; 3 – полый внутренний проводник; 4 – внешний проводник; 5 – сопло-эжектор; 6 – разрядная камера; 7 – трубопровод; 8 – магнетрон

Экспериментальная установка работает следующим образом. По трубопроводу (7) под давлением подается плазмообразующий газ. Затем по полуму внутреннему проводнику (3) через сопло (5) в разрядную камеру (6) подается раствор. Конструкция сопла позволяет распылять поступающий раствор потоком воздуха, подобно эжектору. Далее в разрядную камеру через переход (2) от магнетрона подается энергия потока электромагнитного излучения. В зоне торца проводника (3) из-за падающих и отраженных электромагнитных волн происходит увеличение напряженности электрического поля до пробивного значения, в

результате чего зажигается СВЧ-разряд и образуется неравновесная низкотемпературная плазма. Разряд горит в водно-газовой среде, где все частицы распыленного водного раствора вступают во взаимодействие с активными частицами плазмы. Конструкция установки не позволяет проводить длительные взаимодействия раствора с плазмой СВЧ-разряда, поэтому реализуется циклическое воздействие плазмы. Производительность цикла данной установки составляет 2 л/ч.

При использовании воздуха для создания газо-воздушной среды в плазматроне образуются азотсодержащие соединения типа HNO_3 и HNO_2 , которые приводят к снижению pH раствора [75]. На рис. 1.8 представлена зависимость концентрации нитрат-ионов и pH от количества циклов обработки. Снижение pH раствора происходит синхронно с увеличением концентрации нитрат-ионов, способствующих образованию кислой среды.

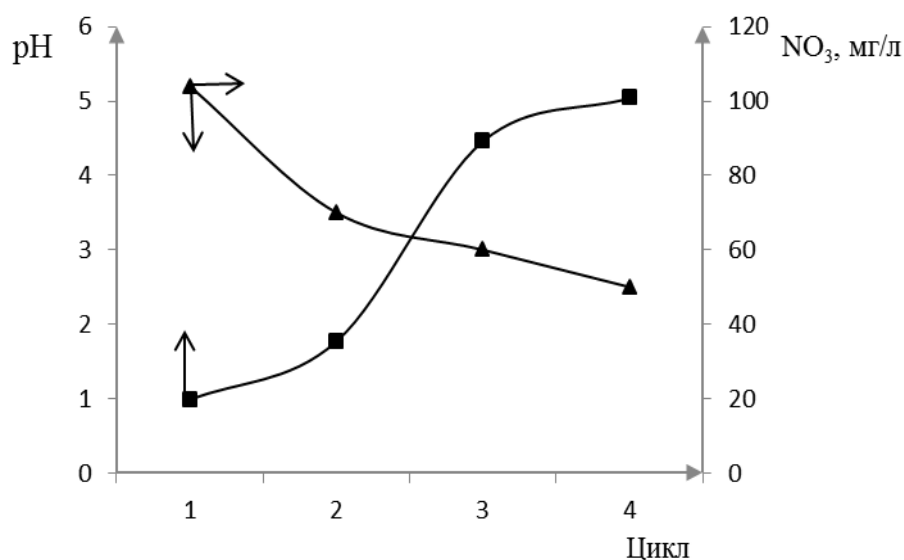


Рис. 1.8. Зависимость pH и концентрации нитрат-ионов в дистиллированной воде от числа циклов обработки в СВЧ-разряде

Для исключения возможности образования азотсодержащих соединений вместо воздуха в качестве плазмообразующего газа был использован аргон. В табл. 1.1 приведен состав дистиллированной воды, обработанной плазмой СВЧ-разряда при использовании в качестве плазмообразующего газа воздуха и аргона.

Как следует из анализа данных табл. 1.1, образование азотсодержащих соединений (19,71 мг/л) и, соответственно, снижение pH раствора обусловлено использованием воздуха в качестве плазмообразующего газа. Окисление

атмосферного азота в плазме с образованием оксидов и кислот является основным фактором снижения содержания ГВ в воде [76].

Использование аргона в качестве плазмообразующего газа для обработки воды в плазме СВЧ-разряда не приводит к существенным изменениям pH, концентрации нитрат-ионов (0,63 мг/л), что ограничивает использование аргона для удаления ГВ из раствора. Дальнейшие эксперименты проводили с использованием плазмообразующего газа воздуха.

Таблица 1.1. Показатели дистиллированной воды, обработанной в плазме СВЧ-разряда при использовании в качестве плазмообразующих газов воздуха и аргона

Показатели обработанного раствора	Плазмообразующий газ	
	Воздух	Аргон
pH	2,8	6,5
NO ₃ ⁻ , мг/л	19,71	0,63
Остаточный озон, мг/л	2,50	0,71

В табл. 1.2 приведены результаты определения состава растворов после воздействия плазмы СВЧ-разряда на модельный раствор гумата натрия и подземную воду п. Белый Яр (1, 2 и 3 цикла обработки).

Таблица 1.2. Результаты анализа состава модельного раствора гумата натрия и подземной воды п. Белый Яр Томской области после обработки в СВЧ-разряде

Контролируемые параметры	Исследуемые пробы	Количество циклов обработки		
		Модельный раствор гумата натрия		
		1	2	3
pH	5,87	2,83	2,56	2,33
ПО, мгО/л	6,5	1,07	0,09	0,06
	Подземная вода п. Белый Яр			
pH	7,10	2,80	2,80	2,80
Fe общ., мг/л	8,57	3,30	3,30	3,30
ПО, мгО/л	7,2	6,8	6,2	6,2
Si, мг/л	11,33	9,40	7,80	6,62
Fe (II), мг/л	≤0,05	3,21	3,17	3,28

Из табл. 1.2 следует, что при обработке раствора гумата натрия происходит снижение pH раствора до значений 2,3 с одновременным снижением показателя ПО. Известно, что при снижении pH раствора до 4,5 ГВ осаждаются [50].

Снижение концентрации гумата натрия в модельном растворе авторы [14, 15] объясняют процессом коагуляции ГВ в кислой среде.

В подземных водах, содержащих ионы железа, изменение содержания ГВ происходит незначительно – от ПО 7,2 до 6,2 мгО/л (табл. 1.2), что ограничивает использование СВЧ-разряда для обработки подземных вод, содержащих наряду с растворенными ГВ ионные формы железа. При обработке в СВЧ-разряде подземной воды п. Белый Яр, содержащей кроме ГВ и ионные формы железа, последние участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, затрудняя коагуляцию ГВ. В кислой среде ионы Fe(III) восстанавливаются до Fe(II) по реакции (1.4), чему способствуют и ГВ [47,48]:



Снижение содержания общего железа в необработанной и обработанной воде (8,6 и 3,3 мг/л соответственно) происходит за счет коагуляции той части ионов, которая не связана с ГВ [49, 75, 77–79].

Авторы работ [57, 80] исследовали влияние импульсного электрического разряда установки «Импульс» (рис. 1.9) производительностью 1м³/ч на модельные растворы ГВ и подземную воду п. Белый Яр.

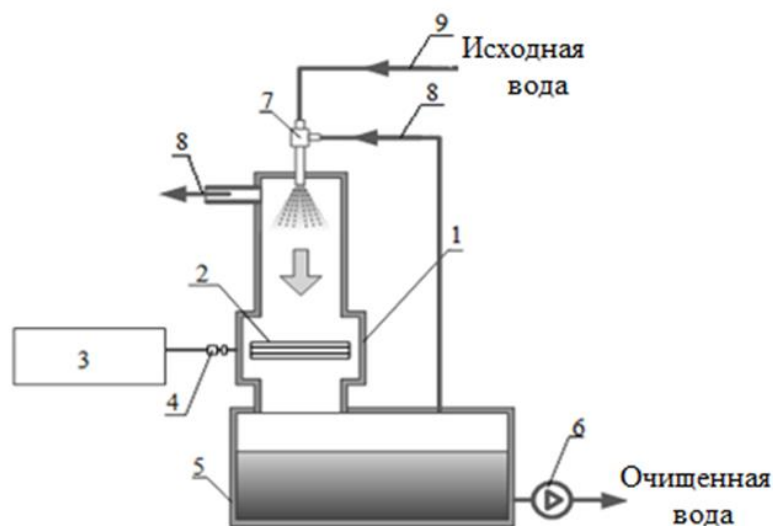


Рис. 1.9. Схема установки «Импульс»: 1 – реактор электроразрядной обработки; 2 – система электродов; 3 – генератор импульсов; 4 – измеритель тока и напряжения; 5 – бак-накопитель; 6 – насос; 7 – эжектор; 8 – воздух; 9 – вода

Установка состоит из реактора электроразрядной обработки воды (1) с системой электродов (2), бака-накопителя объемом 50 л (5), устройства диспергирования воды (7) и генератора высоковольтных импульсов (3). Раствор из

бака-накопителя при помощи насоса (6) подается в верхнюю часть колонны и диспергируется при помощи водо-воздушного эжектора (7). Расход воды составлял 900 л/ч, расход воздуха – 2,5–2,7 м³/ч.

По аналогии с электрофильтрами [79] система электродов импульсного коронного разряда основана на конфигурации «провод–плоскость». Диаметр высоковольтных (коронирующих) электродов, на которые подавалось напряжение положительной полярности, составлял 0,5 мм. Расстояние между коронирующим электродом и заземленной плоскостью составляет 20 мм. Амплитуда импульсного напряжения составляла 20 кВ, амплитуда тока разряда – 150 А, длительность импульсов составляла 250 нс. Обработку раствора проводили в интервале времени от 1 до 60 мин. Удельные энергозатраты на обработку раствора регулировали путем изменения частоты следования импульсов от 100 до 840 с⁻¹. Максимальное значение удельных энергозатрат составило 5,00 кВт ч/м³.

Содержание ГВ в воде определяли по цветности раствора и содержанию общего органического углерода. На рис. 1.10 приведена зависимость цветности раствора гумата натрия от удельной энергии при электроразрядной обработке.

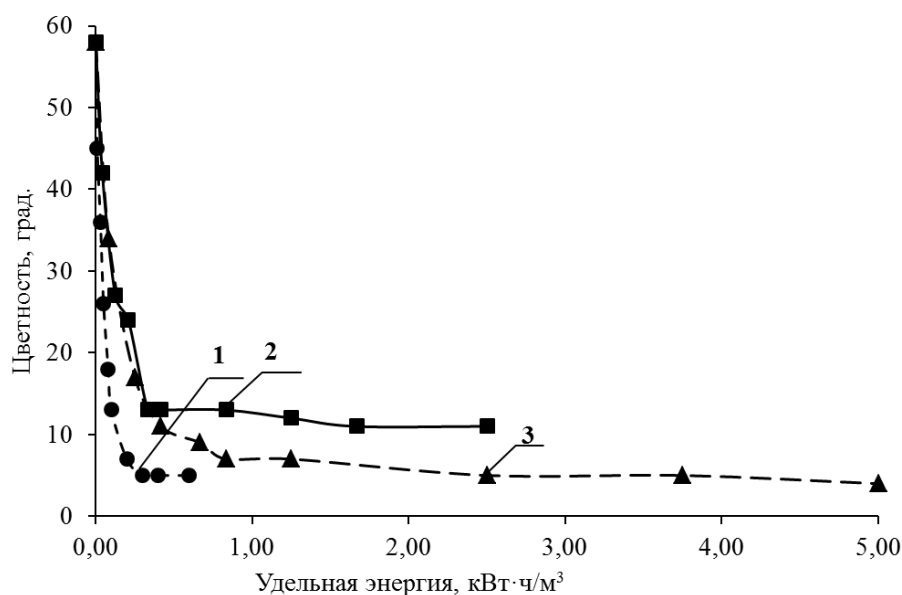


Рис. 1.10. Зависимость цветности раствора гумата натрия от удельной энергии при обработке на установке «Импульс» с частотой следования импульсов:
1 – 100 с⁻¹; 2 – 400 с⁻¹; 3 – 840 с⁻¹

Из рис. 1.10 следует, что при действии коронного разряда цветность раствора ГВ снижается. При относительно низких значениях энергии (частоте следования импульсов 100 с⁻¹) происходит наиболее эффективное снижение цветности раствора. Причиной снижения цветности является взаимодействие озона и

пероксида водорода, образующихся при воздействии разряда, с органическими веществами. При увеличении удельной энергии (частоте следования импульсов 840 с^{-1}) происходит интенсификация релаксационных процессов с участием активных частиц (ионов, радикалов), что приводит к менее эффективному снижению цветности раствора.

Аналогичный характер влияния введенной энергии наблюдается для ТОС (рис. 1.11) раствора гумата натрия и подземной воды п. Белый Яр.

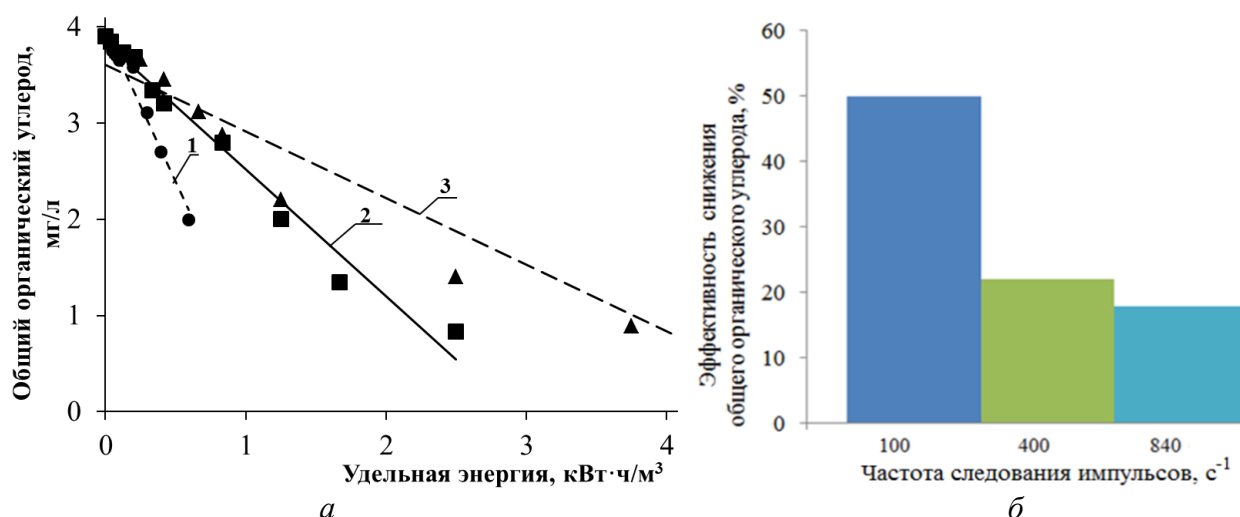


Рис. 1.11. Зависимость содержания общего органического углерода в растворе гумата натрия от энергии разряда (а) при обработке на установке «Импульс» с частотой следования импульсов: 1 – 100 с^{-1} ; 2 – 400 с^{-1} ; 3 – 840 с^{-1} ; (б) - эффективность удаления общего органического углерода при удельной энергии $0,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$

Результаты, представленные на рис. 1.10 и 1.11, авторы [57, 80] объясняют следующим образом. В начальный период обработки раствора ($0,24 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$) происходит деструкция гумата натрия до низкомолекулярных продуктов, что сопровождается снижением цветности раствора (рис. 1.10), содержание ГВ практически не изменялось. Для снижения содержания ГВ увеличивали продолжительность обработки раствора (рис. 1.11).

Эффективность обработки образцов подземной воды оценивали по изменению цветности, содержанию общего органического углерода и общего железа. Обработку подземной воды п. Белый Яр проводили с использованием установки «Импульс», обработку проводили в течение 10 мин, что соответствовало удельной энергии $0,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$.

В табл. 1.3 показано изменение показателей подземной воды п. Белый Яр после обработки на установке «Импульс».

Таблица 1.3. Показатели качества подземной воды п. Белый Яр после электроимпульсной обработки

Показатели	Исх. состав	Удельная энергия, кВт·ч/м ³		
		0,1	0,4	0,8
Железо общее, мг/л	5,8	3,6	3,1	2,6
Общий органический углерод, мг/л	4,8	3,3	3,0	2,4
Цветность, град.	125	59	49	42

Из табл. 1.3 следует, что цветность снижается более эффективно при больших удельных затратах энергии, что согласуется с изменением содержания общего железа. В подземных водах цветность раствора определяется не только наличием гуминовых веществ, но и содержанием железа [78]. Следует отметить, что показатель цветности ни в одном из экспериментов не достиг нормативного значения, равного 20 град.

Анализ приведенных выше литературных данных показал, что для природных вод с высоким содержанием гуминовых веществ (от ПО 8,0 мгО/л и выше) эффективность их удаления при использовании окислительных методов, таких как озонирование и электроразрядная обработка, не превышает 30–40 %.

В табл. 1.4 приведены основные методы очистки воды от железа в присутствии гуминовых веществ, используемые в промышленности и жилищно-коммунальном хозяйстве для получения питьевой воды [54, 81].

Анализ литературных данных, приведенных в табл. 1.4, показал, что гуминовые вещества препятствуют снижению концентрации железа в воде, эффективность очистки составляет не более 30–40 %.

В последнее время появились публикации, посвященные электроразрядному способу очистки сточных вод в реакторах с металлической «загрузкой» в виде гранул или стружек [65, 82, 83]. Некоторые разработки доведены до уровня патента, однако в технологиях водоочистки они пока не получили широкого применения.

Таблица 1.4. Основные методы очистки воды от железа в присутствии гуминовых веществ [54, 81]

Метод	Максимальная концентрация Fe ²⁺ , мг/л	pH	Преимущества	Недостатки
Упрощенная аэрация	5,0	6,0–9,0	Любая производительность, определяемая потребностью воды. Экономичность	Низкая эффективность удаления железа, связанного с гуминовыми веществами
Абсорбция с использованием CO ₂	6,5	4,5–8,0	Возможность удаления железа, органических веществ и соединений кремния	Низкая производительность (1 м ³ /ч). При увеличении производительности необходимость организации производства получения углекислого газа
Усиленная аэрация в обезжелезивателе «КВАРК»	50,0	4,0–9,0	Любая производительность, определяемая потребностью воды. Экономичность. Высокая исходная концентрация Fe ²⁺ . Широкий диапазон pH. Одновременное удаление избыточного CO ₂	Низкая эффективность удаления железа, связанного с гуминовыми веществами
Озонирование	10,0	6,8–8,5	Высокая эффективность. Возможность удаления марганца	Высокая стоимость. Высокие энергозатраты. Коррозионная активность. Токсичность
Адсорбция с использованием активированного угля	5,0	6,5–8,0	Возможность удаления железа, связанного с органическими веществами	Низкая эффективность удаления железа. Низкая производительность

Промышленное осаднение (центрифугирование, электростатическое)	5	6,8–8,0	Большая производительность. Экономичность.	Медленная скорость процесса. Необходимость применения коагулянтов. Низкая эффективность удаления железа, связанного с гуминовыми веществами
Фильтрация через зернистую загрузку	10	6,2–8,5	Большая производительность	Низкая эффективность удаления железа, связанного с гуминовыми веществами
Мембранная фильтрация	0,5	6,8–7,5	Высокая степень очистки. Возможность удаления коллоидного и бактериального Fe	Невысокая исходная концентрация Fe^{2+} . Высокая стоимость. Быстрое зарастание и засорение мембран
Биологическое обезжелезивание	50	6,0–7,5	Одновременное удаление сероводорода	Требуется дальнейшая сорбционная очистка и обеззараживание
Использование СВЧ-плазмотрона	5,0	3,5–7,5	Отсутствие реагентов. Возможность удаления гуминовых веществ в отсутствие ионов железа	Низкая эффективность удаления гуминовых веществ в присутствии соединений железа
Использованием ИЭР установки «Импульс»	5,0	6,5–8,0	Отсутствие реагентов. Возможность удаления железа при отсутствии органических веществ	Низкая эффективность удаления гуминовых веществ (30–40 %)

Комплексное воздействие физико-химических факторов делает электроразрядную обработку воды в слое гранул одним из перспективных методов.

В 1963 г. академиком Б.Р. Лазаренко были начаты исследования способа электроискровой обработки материалов, в частности по изучению электроэрозии в межэлектродном промежутке малых размеров. Дальнейшие исследования физических процессов, протекающих при взаимодействии продуктов электроэрозии материала электродов с каналом разряда, привели к разработке ряда технологических применений [84, 85].

В работах В.У. Ишибаши [86, 87] была предложена новая конфигурация электродов вместо традиционно используемой в электроэрозионных установках конфигурации «электрод–изделие». Данная конструкция электродов нашла применение при изучении электроэрозионных процессов в системах водоподготовки [88, 89] и была положена в основу нового технологического процесса - электроэрозионного диспергирования металлов в водной среде. Явление электрической эрозии под действием искрового разряда существенно отличается от других видов разрядов в водной среде малым микронным расстоянием между электродами. Гранулы металла имеют размер несколько миллиметров и фактически представляют собой электроды, распределенные по объему водного раствора.

Локализация искровых электрических разрядов существенно зависит от межэлектродного расстояния и формы электродов. При микронных межэлектродных промежутках энергия передается электродам, в результате чего происходит их электроэрозия [90–93]. Образование плазмы при пробое межэлектродного промежутка сопровождается локальным нагревом поверхности электродов до температуры ~2000 °С. При увеличении расстояния или введении барьеров между электродами большая доля энергии вводится в раствор (среду) и возрастает роль физико-химических процессов в растворе [85, 86, 94].

Процесс эрозии металлических гранул характеризуется постоянной скоростью при постоянстве электрических параметров и описывается эмпирическим соотношением [85, 96]:

$$[Me] = k_3 t^v, \quad (1.5)$$

где $[Me]$ – содержание продуктов эрозии металла в растворе, мг/л; $v = 1$ – для электроэрозии алюминия; $v < 1$ – для электроэрозии железа; t – время обработки, с; k_3 – эмпирическая константа; для алюминиевых гранул $k_{Al} = 1,82$ мг/(л·с).

Продукты электроэрозии металлической загрузки участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, коагуляционных и адсорбционных процессах, необходимых при очистке воды.

При действии импульсов тока на слой металлических гранул энергия импульса в основном воздействует на металл, при этом происходит нагревание и отрыв его частиц. Механизм отрыва и размеры частиц зависят от величины и скорости подвода энергии. Процесс сопровождается плавлением, разбрызгиванием и испарением металла, механическим отрывом микро- и наночастиц.

Основные стадии процесса электроэрозии можно представить в виде следующей схемы ($Me_{\text{комп}}$ – компактный металл, $Me_{\text{дисп}}$ – частицы металла) [95]:



Образующиеся гидроксиды разлагаются под действием разряда частично (до оксигидроксилов) или полностью (до оксидов). В случае разряда в слое гранул железа продуктами эрозии являются $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и $FeO(OH)$, а в случае гранул алюминия – $Al(OH)_3$, $AlOOH$ и Al_2O_3 .

В работах [89, 96], посвящённых электроэрозии металлических гранул под действием ИЭР в растворах солей, авторы исследуют процессы с точки зрения очистки воды и извлечения примесей. К сожалению, в этих работах конкретные реакции примесей с продуктами электроэрозии металлических гранул не рассматриваются.

В литературе имеются сведения по использованию электрических разрядов в процессах очистки воды от органических примесей. Исследовано влияние ИЭР на органические вещества, такие как фенолы [98, 102], хризофенины, пентахлорфенолы и параклорфенолы [99], пестициды [100], карбоновые кислоты [101], карбамидные смолы, углеводороды предельного, непредельного и ароматического рядов [99] и др.

В работе [102] наиболее подробно исследован механизм воздействия ИЭР на фенолы. Показано, что деструкция фенолов происходит с образованием карбоновых кислот. Первичной реакцией окисления фенола является атака ароматического кольца гидроксильными радикалами, что приводит к окислению фенола до 1,2-дигидроксибензола, который впоследствии переходит в хинон. Раскрытие ароматического кольца сопровождается образованием низкомолекулярных соединений, в основном, альдегидов и карбоновых кислот, которые окисляются до CO_2 и H_2O .

Результаты исследований по удалению ГВ из подземных вод, содержащих ионы железа, показали, что существующие методы не позволяют снизить концентрацию гуминовых веществ более, чем на 30–40 % от исходной концентрации (20 мг/л) и достичь нормативных значений. Но и при содержании гуминовых веществ в пределах нормативных значений обезжелезивание природных вод представляет собой сложную научно-техническую задачу и требует разработки технологии с использованием комплексного физико-химического воздействия на воду. В этом отношении использование искровых электрических разрядов в сочетании с электроэрозией металлов в технологиях водоочистки является перспективным за счет окислительно-восстановительных реакций, стимулирования сорбционных процессов, деструкции органических веществ, обеззараживания воды.

1.4. Постановка цели и задач исследования

На территории Западной Сибири поверхностные и подземные воды характеризуются высоким содержанием гуминовых веществ. Присутствие гуминовых веществ в природных водах ограничивает их использование не только для питьевых целей, но и для хозяйственно-бытового применения ввиду высокой цветности. Из приведенного литературного обзора следует, что в настоящее время проблема удаления гуминовых веществ из подземных вод остается нерешенной. Для решения этой проблемы в настоящей работе предложено использование метода обработки воды искровыми разрядами в слое гранул железа, помещенных в воду.

Перечисленные проблемы удаления гуминовых веществ из подземных вод позволили сформулировать **цель работы**, которая заключалась в разработке технологической схемы очистки природных вод от гуминовых веществ с использованием искровых электрических разрядов.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Определение условий формирования устойчивых искровых электрических разрядов в слое гранул железа в воде при подведении импульсного напряжения.

2. Исследование физико-химических процессов, протекающих в воде и растворах при воздействии искровых разрядов с использованием модельных веществ (гумат натрия, метиленовый голубой, фурацилин, эозин) и природных вод.

3. Определение условий удаления растворенных гуминовых веществ и железа при их совместном присутствии до уровня ПДК из модельных растворов и природных вод.

4. Расчет электрических, энергетических и гидродинамических параметров процесса очистки воды от гуминовых веществ под действием искровых разрядов в слое гранул железа.

5. Разработка реактора и аппаратурно-технологической схемы очистки природных вод от растворённых гуминовых веществ с использованием искровых электрических разрядов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны подземные воды п. Белый Яр и п. Вертикос Томской области, содержащие гуминовые вещества, и модельные растворы метиленового голубого, фурацилина и эозина, а также растворы гумата натрия с концентрациями, близкими к их содержанию в исследуемых природных водах.

Экспериментальная часть работы выполнена в аккредитованной лаборатории Радиационной спектроскопии Томского политехнического университета (Аттестат аккредитации № RA.RU.510653; область аккредитации – «Вода питьевая» и «Вода подземных и поверхностных источников водоснабжения») на оборудовании, имеющем свидетельство о поверке. Лабораторная электроразрядная установка с использованием слоя железных гранул сконструирована в лаборатории № 12 ИФВТ ТПУ. Для определения химического состава природных вод применяли стандартные методики в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГОСТ Р 51232-98 [103].

2.1. Методики приготовления модельных растворов

2.1.1. Методика приготовления модельного раствора гуминовых веществ

Реактивы:

1) раствор гумата натрия, выделенный из торфа болот Томской области, предоставленный ГНУ Сибирский НИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии г. Томска, с концентрацией гумата натрия 4 %, приготовлен на дистиллированной воде;

2) раствор железа (II): железо сернокислое ГОСТ 4148 $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, навеску 0,278 г растворяли в дистиллированной воде, подкисленной 0,4 мл концентрированной серной кислотой и доводили до 100 мл дистиллированной водой. Полученный раствор соответствовал концентрации железа (II) 560 мг/л;

3) раствор метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$): 1 г метасиликата натрия (ГОСТ 4239) растворяли в дистиллированной воде и доводили до 100 мл дистиллированной водой. Полученный раствор соответствовал содержанию кремния 1000 мг/л;

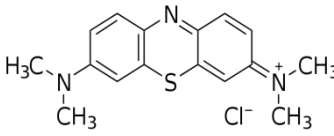
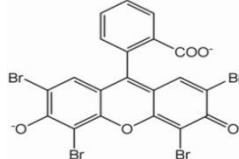
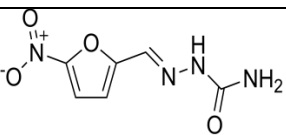
4) гидроксид натрия (NaOH) с концентрацией 0,1 н готовили из стандарт-титра (ТУ 6-09-2540-87).

Порядок введения реагентов при приготовлении модельного раствора: в колбу на 500 мл приливали 450 мл дистиллированной воды → 5 мл раствора гумата натрия → 10 мл раствора метасиликата натрия → 5 мл раствора Fe (II) → 25 мл дистиллированной воды → перемешивали → добавляли раствор NaOH для достижения нужного значения pH. Раствор доводили дистиллированной водой до 500 мл. В результате получается модельный раствор состава Fe–ГВ–Si 5,6 мг/л – 2,2 мг/л – 20 мг/л, соответственно, с заданным значением pH, равным 7,2.

2.1.2. Приготовление модельных растворов органических веществ: метиленового голубого, фурацилина и эозина

В качестве модельных растворов органических соединений, молекулы которых являются фрагментами в структуре гуминовых веществ, использовали растворы: метиленового голубого квалификации ч.д.а., ГОСТ 5801-53, фурацилина квалификации ч.д.а., ГОСТ 0784-81 и эозина квалификации ч.д.а., ГОСТ 609-18375. Исходные концентрации этих веществ были одинаковы и составляли 40 мг/л. В табл. 2.1 приведены химические формулы и свойства этих органических соединений.

Таблица 2.1. Формулы и свойства органических веществ [104]

№	Название	Формула	Свойства
1	Метиленовый голубой	 $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot HCl$	Обратимый окислительно-восстановительный и катионно-адсорбционный индикатор. При диссоциации образует катионную форму в виде $[C_{16}H_{18}ClN_3S]H^+$
2	Эозин	 $[C_{20}H_6O_5Br_4]^{2-}$	Необратимый окислительно-восстановительный и анионно-адсорбционный индикатор. При диссоциации образует анионную форму в виде $[C_{20}H_6O_5Br_4]^{2-}$
3	Фурацилин	 $C_6H_6N_4O_4$	Участвует в окислительно-восстановительных процессах и окисляется с разложением

2.2. Методика электроразрядной обработки воды и растворов

Схема электроразрядного реактора со слоем гранул железа, используемого для обработки природных вод и модельных растворов, представлена на рис. 2.1.

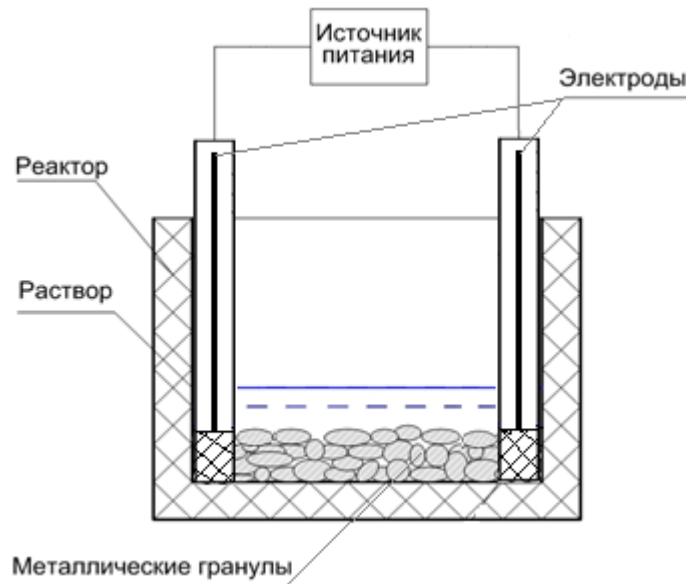


Рис. 2.1. Принципиальная схема электроразрядного реактора со слоем гранул железа

Экспериментальная установка состоит из реактора вместимостью 1,5 л и источника импульсного напряжения. Источник питания высоковольтных импульсов, разработанный в лаборатории №12 ИФВТ ТПУ, подключался к электрической сети (220 В, 50 Гц). Электрические параметры варьировали в следующих интервалах: амплитуда напряжения – 300–600 В, частота следования импульсов – 300–700 с⁻¹, длительность импульса – 10–50 мкс. На дне реактора, изготовленного из диэлектрического материала, помещен слой сферических гранул (дробь) диаметром 3-5 мм. Масса загрузки низколегированной стали марки Ст3 составляла 200-500 г, толщина слоя загрузки – 20-50 мм. Электроды площадью, равной 0,4 м², подводящие напряжение к слою гранул, расположены у противоположных стенок реактора. Межэлектродное расстояние составляло 8-10 см. Перед проведением экспериментов с целью увеличения эффективности электроэрозионного процесса проводили предварительную очистку гранул от оксидов соляной кислотой, щелочью и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

В электроразрядный реактор помещали исследуемые растворы: метиленового голубого, фурацилина, эозина, гумата натрия и природную воду. Объем раствора изменяли от 300 до 900 мл, а время обработки – от 5 до 60 секунд.

Для удаления крупной фракции продуктов эрозии гранул железа с размером частиц от 1,3 до 2,7 мкм растворы отстаивали в течение 10 минут. Для удаления более мелкой фракции с размером частиц от 0,13 до 0,66 мкм обработанные растворы центрифугировали при 20000 оборотов в минуту в течение 10 мин.

2.3 Приборы и методы, используемые при выполнении исследований

Для анализа растворов использовали следующие приборы:

- 1 – спектрофотометр ArelPD-303UV фирмы ArelCo., LTD (Япония);
- 2 – фотоколориметр «КФК-3-01» фирмы «ЗОМЗ» (Россия);
- 3 – автотитратор 848 Titrino plus фирмы Metrohm (Швейцария);
- 4 – флюорат «Флюорат»-02-3М фирмы «Люмэкс-маркетинг» (Россия);
- 5 – анализатор общего органического углерода Sievers 820 (Германия);
- 6 – рН-метр «Эксперт 003» фирмы «ООО “Эконикс-Эксперт”» (Россия);
- 7 – анализатор размера частиц и заряда поверхности Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern Instruments (США);
- 8 – спектрометр катионного состава примесей ICP–OES фирмы Varian (США);
- 9 – дифрактометр XRD-6000 фирмы Shimadzu (Япония);
- 10 – ИК-спектрометр фирмы Nicolet 5700 (США);
- 11 – центрифуга Allegra 54 R фирмы «Beckman-Coulter» (США).

Ниже приведены основные характеристики приборов и методов анализа.

Фотоколориметрия

Измерение оптической плотности растворов проводили с использованием фотоколориметра КФК-3-01. Применение дифракционной решетки и микропроцессорной системы (МПС) обеспечивает широкий и непрерывный спектральный диапазон от 315 до 990 нм. Источник излучения – галогенная лампа. Диапазон оптической плотности составляет 0–2. Для измерения используют

кюветы с длиной поглощающего слоя 1, 2, 3, 5, 10 см. Характеристики методик химического анализа с применением фотокolorиметрии представлены в таблице 2.2.

Спектрофотометрия

Регистрацию спектров оптического поглощения исследуемых растворов проводили в интервале длин волн 190–800 нм на двухлучевом спектрофотометре ApelPD-303UV.

Элементный анализ

Количественный анализ элементного состава водных растворов получали с использованием плазменного оптического эмиссионного спектрометра ICP-OES, спектральный диапазон которого составляет 190–870 нм. Градуировку прибора проводили для каждого элемента с использованием ГСО и рассчитывался диапазон погрешности. Максимальный диапазон погрешности составлял $\pm 42\%$, а минимальный – $\pm 15\%$.

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав продуктов эрозии исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 с CuK_α -излучением. Перед исследованием образцы продуктов эрозии измельчали в агатовой ступке (для исключения загрязнения пробы) до прохождения через сито 10000 отв/см².

По полученным рентгенограммам определяли качественный и количественный состав образцов с помощью баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.4.

ИК - спектроскопия

Для определения химического состава поверхности продуктов эрозии использовали метод ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 5700 в инфракрасной области спектра (4000–400 см⁻¹) на приставке диффузного отражения в KBr (спектральное разрешение 4 см⁻¹). Исследуемый порошок предварительно смешивали с KBr и прессовали в таблетку. Спектр отражения чистого KBr вычитали из спектра отражения смеси. Идентификацию

полос осуществляли сравнением полного ИК-спектра анализируемого вещества со спектрами, имеющимися в электронной библиотеке, атласах, со спектрами эталонов, с использованием таблиц характеристических частот [105, 106].

Определение общего органического углерода

Для определения содержания органических веществ в растворах использовали анализатор общего органического углерода Sievers 820. Общий органический углерод (Total organic carbon – ТОС) – сумма растворенного и нерастворенного углерода, связанного в органические соединения. При определении содержания общего углерода проба (от 20 до 100 мкл) вводится внутрь реакционной трубки, попадает на катализатор, где под действием кислорода происходит окисление всех форм углеродсодержащих соединений с образованием углекислого газа. Окисление пробы для перевода общего углерода в диоксид углерода проводится раствором персульфата натрия в сочетании с УФ-облучением и нагреванием. Поток газа-носителя эти продукты разложения переносятся по газовой магистрали к детектору. Детектор настроен на регистрацию поглощения инфракрасного излучения молекулами углекислого газа. Сигнал поглощения преобразуется в электрический, регистрируется компьютером, в котором происходит расчёт содержания всех форм углерода, находившихся в пробе. Расчёт производится по программе с заранее установленными характеристиками, измеренными в процессе градуировки анализатора по тестовым образцам с известным содержанием общего углерода. Площадь пика диоксида углерода, измеренного методом ИК-детектирования, пропорциональна концентрации общего углерода. Калибровку прибора проводили путем анализа различных концентраций общего углерода и построения математического уравнения калибровки, выражающего отношение между пиковой областью и концентрацией общего углерода [107]. Диапазон возможных концентраций углерода в образцах – от 2 ppb до 30,000 ppm.

Определение химического потребления кислорода

Химическое потребление кислорода (ХПК) определяли с помощью анализатора «Флюорат-02-3М». Определение (ХПК) заключается в обработке

пробы воды серной кислотой и дихроматом калия при температуре 150 °С в присутствии сульфата серебра (катализатора окисления) и сульфата ртути (II), используемого для снижения влияния хлоридов. Определение ХПК проводится путем измерения оптической плотности растворов, содержащих органические вещества, в выбранном диапазоне концентраций. Вычисление значений ХПК производится автоматически при помощи градуировочной зависимости, заложенной в память анализатора. Диапазон измеряемых значений ХПК составляет от 5 до 800 мгО/л.

Измерение рН

Значения водородного показателя (рН) определяли с помощью рН-метра (Эксперт-рН). Диапазон измерений рН составляет от 0 до 14.

Определение ζ-потенциала

Установка для измерения ζ-потенциала состоит из измерительной ячейки, представляющей собой стеклянную U-образную трубку, центральное колено которой имеет в нижней части стеклянный кран с диаметром отверстия, равным внутреннему диаметру трубки. Подробное описание установки приведено в работе [12].

Для вычисления ζ-потенциала требуется измерить напряжение U приложенное к электродам. Кроме этого, необходимо регистрировать в ячейке разницу границ раздела исследуемого раствора и «боковой жидкости», что является обязательным для расчета линейной скорости электрофореза, измеряемой в см/с. По уравнению Гельмгольца-Смолуховского вычисляли значение электрокинетического потенциала:

$$\zeta = \frac{k \cdot \eta \cdot u}{E \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

где ζ – дзета-потенциал, мВ; k – коэффициент, учитывающий форму частиц: для цилиндрических частиц он равен 4, для сферических – 6; η – динамическая вязкость дисперсионной среды, Па·с; u – линейная скорость движения границы раздела, м/с; E – напряженность электрического поля, В/м; ε – диэлектрическая

проницаемость дисперсионной среды; ε_0 – диэлектрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Определение размеров частиц продуктов эрозии железа

Седиментацию частиц проводили под действием центробежной силы на центрифуге ОПН-12. Для этого навеску порошка высушенной суспензии заливали дистиллированной водой, после чего воздействовали ультразвуком. После воздействия УЗ отбирали пробу, определяли содержание общего железа. Далее суспензию центрифугировали в течение 5 минут при 100–10000 об/мин. После центрифугирования пипеткой отбирали пробу и определяли содержание общего железа в суспензии, рассчитывали его содержание в растворенной навеске.

Из полученных данных рассчитывали размер частиц, выпадающих в осадок в зависимости от числа оборотов:

$$\delta = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu \cdot l g \sqrt{\frac{R_2}{R_1}}}{t \cdot w^2 \cdot (p_T - p_{\text{ж}})}}, \quad (2.2)$$

где δ – размер частиц, м; w – угловая скорость, $w = \frac{n}{\tau}$, где n – число оборотов, τ – время центрифугирования, равное 300 с; μ – вязкость среды, равная $1,03 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность воды 1000 кг/м^3 ; ρ_T – плотность порошка железа 7800 кг/м^3 ; h – высота столбца суспензии в гильзе центрифуги, равная 0,04 м; R_1 – расстояние от оси вращения до уровня жидкости в гильзе, равное 0,06 м; R_2 – расстояние от оси вращения до уровня осадка в гильзе, равное 0,1 м.

2.4. Определение показателей качества воды

Для определения состава растворов использовали стандартные методики в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГОСТ Р 51232-98 [103], характеристики которых приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Характеристики методик анализа воды и растворов

Показатели	Единицы измерения	Нормативные документы на методику выполнения аналитических работ				ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01
		Обозначение НД на методику	Наименование метода	Диапазон значений	Характеристика погрешности Δ , %	
Водородный показатель – рН		ГОСТ Р 51232-98	рН-метрия	1–14	0,2	6–9
Железо общее	мг/л	ГОСТ 4011-72	Фотоколориметрический	0,05–2,0	25	0,3
Железо (II)	мг/л	ГОСТ 4011-72 (о-фенантролин)	Фотоколориметрический	0,05–2,0	25	0,3
Цветность	град.	ГОСТ 3351-74	Фотометрический	1–70	20	20
Кремний	мг/л	РД 52.24.433-2005	Фотоколориметрический	0,5–25,0	0,080 + 0,085С	10
Перманганатная окисляемость	мгО/л	ГОСТ 2761-84	Титриметрический	0,4–1,0 Св. 1,0–10,0	35 30	5,0
Жесткость общая	$^{\circ}$ Ж	ГОСТ Р 52407-2005	Титриметрический	0,1–0,4 0,4–12	0,05 0,15С	7,0
Озон	мг/л	ГОСТ 81301-72	Титриметрический	0,05–0,15 Св.0,15–0,3	36 30	0,3
ХПК	% мас.	ГОСТ 14657.9-96	Фотометрический	5–800	15	–
Нитрат-ион	мг/л	ПНДФ 14.1:2:4.4-95	Фотоколориметрический	0,1–3,0 3,0–50	18 12	40

2.4.1. Определение железа, связанного с гуминовыми веществами

Согласно методике [108] в пробе воды определяют общее содержание железа в соответствии с ПНДФ 14.1:2:4.50-96, ГОСТ 4011-72. В другой пробе создают рН = 4–5, добавляют хлороформ до получения соотношения хлороформ : вода 1 : 5. Тщательно перемешивают, отстаивают до разделения пробы на 3 слоя: воду; слой, содержащий железо, связанное с органическими веществами; хлороформ. В воде верхнего слоя определяют содержание общего железа по известной методике. По разнице между содержанием общего железа в первой пробе и в верхнем слое воды второй пробы определяют содержание железа, связанного с гуминовыми веществами.

2.5. Расчет погрешности эксперимента

Для получения достоверных результатов эксперименты повторяли 3–5 раз, получали среднее значение и рассчитывали погрешность измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 с использованием стандартных компьютерных программ. Величины погрешности основных методик приведены в таблице 2.2.

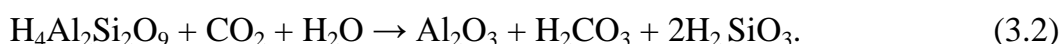
ГЛАВА 3. ДЕЙСТВИЕ ИСКРОВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В СЛОЕ ГРАНУЛ ЖЕЛЕЗА НА МОДЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И НА ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

3.1. Содержание гуминовых веществ в подземных водах Западной Сибири

В Западно-Сибирском регионе для хозяйственно-питьевого водоснабжения используют подземные воды [109, 110], основной примесью в которых является железо [110]. Согласно литературным данным [111], растворение железистых минералов происходит под действием углекислоты и органических кислот, которые содержатся в слабокислых болотных и почвенных водах. Для подземных вод северных районов Томской и Тюменской областей, Ханты-Мансийского автономного округа свойственна насыщенность гуминовыми веществами, источниками которых являются болотные воды [112]. Значение перманганатной окисляемости в этих водах может достигать 30 мгО/л [113] при ПДК 5 мгО/л.

В таблицах 3.1–3.3 представлены экспериментальные результаты изучения состава подземных вод Западно-Сибирского региона, содержащих повышенную концентрацию гуминовых веществ, кремния, ионов железа и марганца. Глубина скважин для отбора проб составляла 25–120 м. Из таблиц видно, что для северных регионов Западной Сибири характерно невысокое значение рН (6,2–6,8) и солей жёсткости (0,4–5,0 °Ж). Перманганатная окисляемость во всех исследуемых водах превышает нормативное значение для питьевой воды, для различных источников ПО изменяется от 5,4 до 9,7 мгО/л.

Железо в природных водах может находиться как в растворимой, так и в нерастворимой коллоидной формах [114]. Кремний в воде находится преимущественно в виде кремниевой кислоты, которая поступает в воду в результате гидролиза алюмосиликатных пород по реакциям (3.1), (3.2):



Углекислота, присутствующая в водах, значительно ускоряет этот процесс, содержание углекислоты в водах достигает 150–220 мг/л.

Таблица 3.1. Результаты анализа состава подземных вод Томской области

Место отбора пробы	рН	Жесткость, °Ж	Fe _{общ} , мг/л	Цветность, град	Si, мг/л	ПО, мгО/л
с. Александровское	6,8	4,3	5,1	85	14,6	5,2
п. Каргасок	6,6	4,8	7,5	120	19,5	5,7
п. Мыльджино	6,6	6,0	11,7	135	18,5	6,5
Северо-Васюганское месторождение	6,5	4,9	16,3	152	19,7	8,8
п.с.п. Соболиное	6,6	6,0	9,4	124	11,0	6,1
с. Подгорное	6,8	4,2	7,55	119	–	5,2
п. Шегарка	6,8	5,8	2,15	45	18,3	5,5
п. Белый Яр	6,5	2,7	9,55	132	16,5	8,5
Средне-Нюрольское месторождение	6,8	5,5	6,7	105	13,1	6,4
п. Могочин	6,6	2,2	2,3	43	12,3	6,7
г. Кедровый	6,7	4,3	5,5	87	9,8	7,8
Лугенецкое месторождение	6,5	3,7	4,5	76	11,2	6,5
с. Тунгусово	6,6	5,6	12,3	113	10,7	5,9
с. Володино	6,8	6,7	7,8	78	11,3	5,8
с. Молчаново	6,7	4,6	5,6	89	10,8	6,7
с. Сулзат	6,9	3,8	4,6	81	9,8	6,9
п. Трубачево	6,4	2,9	3,9	68	12,3	7,3
с. Тахтамышево	6,7	4,8	4,9	84	14,4	6,5
с. Ванюхино	6,8	3,4	4,6	65	15,9	5,8
ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01	6–9	7,0	0,3	20	10,0	5,0

Таблица 3.2. Результаты анализа состава подземных вод Тюменской области

Место отбора пробы	рН	Жесткость, °Ж	Fe _{общ} , мг/л	Цветность, град	Si, мг/л	ПО, мгО/л
п. Аган	6,9	4,3	5,1	112	14,6	5,2
п. Ларьяк	6,7	4,8	7,5	125	19,5	5,7
п. Ваховск	6,5	6,0	11,7	103	18,5	6,5
п. Варьеган	6,4	4,9	16,3	95	19,7	8,8
п. Приобье	6,7	6,0	9,4	67	11,0	6,1
п. Зайцева Речка	6,7	5,2	7,5	105	–	5,2
г. Нижневартовск	6,9	7,0	4,3	108	18,3	4,6
месторождение Западно-Полуденное	6,7	3,9	6,2	116	–	8,5
п. Новоаганск	6,7	0,9	6,4	134	16,2	8,0
п. Причал	6,5	3,3	3,3	92	19,2	6,5
п. Покур	6,5	2,8	3,0	86	17,6	5,7
п. Охтеурое	6,7	3,2	21,9	152	13,7	5,9
п. Михайловка	6,5	5,6	4,2	107	11,0	6,0
п. Радужный	6,7	4,8	3,2	86	10,2	6,3
п. Троица	6,8	4,9	4,8	87	14,1	5,9
с. Сосница	6,8	6,7	6,8	76	10,4	5,5
с. Плотниково	6,7	6,1	4,7	69	11,2	5,7
п. Журавлево	6,9	5,9	5,8	81	13,4	5,9
п. Яшкино	6,8	6,2	3,8	68	14,1	5,4
п. Красный Яр	6,7	6,3	6,9	67	12,0	5,6
п. Шишино	6,7	4,8	1,2	48	11,7	6,7
ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01	6–9	7,0	0,3	20	10,0	5,0

Таблица 3.3. Результаты анализа состава подземных вод
Ханты-Мансийского автономного округа

Место отбора пробы	рН	Жесткость, °Ж	Fe _{общ} , мг/л	Цветность, град	Si, мг/л	ПО, мгО/л
г. Сургут	6,7	1,2	10,6	205	15,8	9,6
г. Югорск	6,8	3,0	20,4	113	12,0	6,8
г. Радужный	6,8	2,8	18,7	115	14,4	5,8
г. Урай	6,6	2,7	19,7	118	15,2	6,9
г. Нефтеюганск	6,9	2,9	16,4	175	13,1	5,7
с. Локосово	6,8	2,7	20,4	145	14,6	7,8
с. Кышик	6,7	2,5	19,9	154	13,4	8,4
с. Лемпино	6,7	3,1	19,8	147	12,7	7,3
с. Болчары	6,5	3,0	17,5	135	11,9	6,4
с. Ваховск	6,8	2,8	16,4	187	10,8	6,5
п. Малый Атлым	6,4	2,9	15,4	171	15,4	6,5
с. Казым	6,8	3,3	13,4	154	13,4	6,8
с. Лямина	6,7	3,4	13,7	158	12,8	6,9
п. Светлый	6,4	3,5	14,5	147	11,7	6,2
п. Сергино	6,5	3,6	13,4	149	16,1	6,4
п. Сибирский	6,8	2,8	12,8	146	14,2	6,9
с. Тундрино	6,7	2,7	17,8	168	12,4	5,9
с. Сытомино	6,7	2,6	5,6	83	11,9	6,4
с. Сосновка	6,9	2,5	10,7	203	10,8	9,7
п. Чеускино	6,9	2,4	9,8	198	13,1	8,6
п. Солнечный	6,8	2,5	8,7	184	14,2	8,4
ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01	6–9	7,0	0,3	20	10,0	5,0

Из таблиц 3.1–3.3 следует, что содержание железа, органических веществ и показатель цветности превышают предельно-допустимые концентрации (ПДК). Обогащение подземных вод ионами железа происходит вследствие выщелачивания

и растворения железистых минералов и пород, запасы которых обнаружены на территории Западной Сибири, а заболоченность территории приводит к повышенному содержанию в подземных водах органических веществ гумусового происхождения в процессе вымывания из почв и торфяников [2].

Основным компонентом гуминовых веществ являются фульво- и гуминовые кислоты. Фульвокислоты, не имеющие окраски, взаимодействуя с катионами кальция или магния, образуют труднорастворимые соединения, снижающие жесткость воды [51]. Поэтому подземные воды Западной Сибири, характеризующиеся повышенной цветностью, содержат преимущественно гуминовые кислоты и являются мягкими. Способность ГВ образовывать с ионами железа устойчивые соединения вызывает сложности при очистке воды.

В табл. 3.4 приведены результаты определения содержания железа в подземных водах Западной Сибири. Содержание общего железа принято за 100 %. Железо, связанное с ГВ, определяли по методике, приведенной в работе [108]. Железо, не связанное с ГВ, рассчитывали по разнице железа общего и железа, связанного с ГВ.

Таблица 3.4. Формы нахождения железа в подземных водах Западной Сибири

Место отбора пробы	Содержание, мг/л Доля формы, %			Место отбора пробы	Содержание, мг/л Доля формы, %		
	Fe _{общ}	Fe, не св. с ГВ	Fe, св. с ГВ		Fe _{общ}	Fe, не св. с ГВ	Fe, св. с ГВ
п. Новоанганск, скв. 2	<u>3,10</u> 100	<u>2,25</u> 73	<u>0,85</u> 27	п. Каргасок	<u>7,50</u> 100	<u>6,15</u> 82	<u>1,35</u> 18
п. Новоанганск, скв. 3	<u>6,50</u> 100	<u>5,25</u> 76	<u>1,25</u> 24	п. Кожевниково	<u>2,45</u> 100	<u>1,70</u> 69	<u>0,75</u> 31
г. Сургут, скв. 1	<u>10,60</u> 100	<u>6,70</u> 63	<u>3,90</u> 37	г. Пионерный	<u>3,05</u> 100	<u>2,55</u> 84	<u>0,50</u> 16
г. Сургут, скв. 2	<u>2,10</u> 100	<u>1,40</u> 67	<u>0,70</u> 33	п. Светлогорье	<u>1,85</u> 100	<u>1,25</u> 68	<u>0,60</u> 32
п. Ларьяк	<u>4,20</u> 100	<u>2,65</u> 63	<u>1,55</u> 37	г. Нефтеюганск	<u>16,40</u> 100	<u>11,10</u> 68	<u>3,30</u> 20
п. Белый Яр	<u>9,55</u> 100	<u>7,75</u> 81	<u>1,80</u> 19	п. Охтеурье	<u>15,25</u> 100	<u>12,90</u> 85	<u>2,35</u> 15

Примечание: Fe_{общ} – суммарное содержание железа, мг/л; Fe, не св. с ГВ – содержание железа, не связанного в комплексы с органическими веществами; Fe, св. с ГВ – содержание железа, связанного в комплексы с гуминовыми веществами.

Как следует из таблицы 3.4, концентрация железа, связанного с ГВ, для каждого водоисточника различна. В зависимости от места отбора пробы она меняется от 0,50 до 3,90 мг/л и составляет 15-39 % от общего железа. Согласно данным [12] при соотношении в подземной воде содержания железа : кремния : органических веществ, равном 1 : 7 : 2, соответственно, образуются устойчивые коллоидные соединения, снижающие производительность установок водоочистки. Железо, концентрация которого превышает указанное соотношение, образует осадок и легко удаляется при фильтровании (в таблице обозначено как железо, не связанное с ГВ). Следовательно, концентрация железа, связанного с ГВ, является важным количественным показателем при выборе технологии водоподготовки.

Качественный состав гуминовых веществ, выделенных из подземной воды г. Сургут (скв. №1), был исследован с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 3.1).

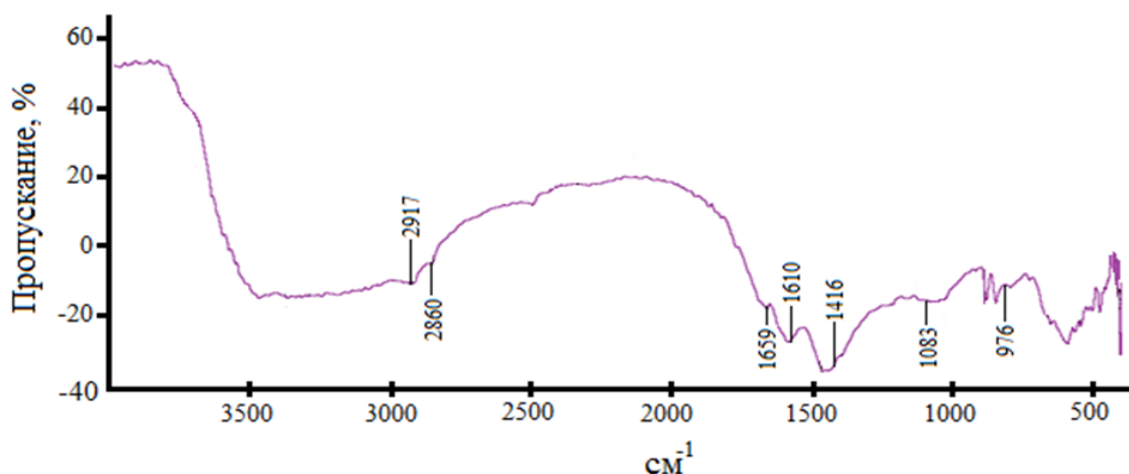


Рис. 3.1. ИК-спектр гуминовых веществ, выделенных из подземной воды г. Сургут

Общий вид полученного ИК-спектра ГВ характерен для спектров, приведенных в литературе [42]. Важнейшие полосы поглощения ГВ представлены в таблице 3.5.

На рис. 3.2. представлен ИК-спектр гуминовых веществ, выделенных из подземной воды п. Белый Яр, расположенного в восточной части Западно-Сибирского региона. Из рисунка 3.2. следует, что в спектре проявляются дополнительные полосы колебаний, обусловленные наличием группы Si–O–C (1020 см⁻¹), С–О фенольных групп (3650 см⁻¹) и полосы свободных изоцианатных групп –N=C=O (2250 см⁻¹).

Таблица 3.5. Важнейшие полосы поглощения в ИК-спектре ГВ [42]

Волновое число, см ⁻¹	Группа
2917 и 2860	-CH ₂ , -CH ₃ , -OH, карбоксилы в димерах карбоновых кислот
1659	-C=C-, -COO ⁻ , амид, гигроскопическая вода
1610	-C=C- (аром.)
1416	карбоксилат (-C-O)
1083	-COO ⁻ , НОН, -NH ₃ ⁺
976	-CH (аром.)

Анализ ИК-спектров проб подземных вод, отобранных в разных районах Западной Сибири, показывает отличия в качественном составе функциональных групп, которые характеризуются различной реакционной способностью.

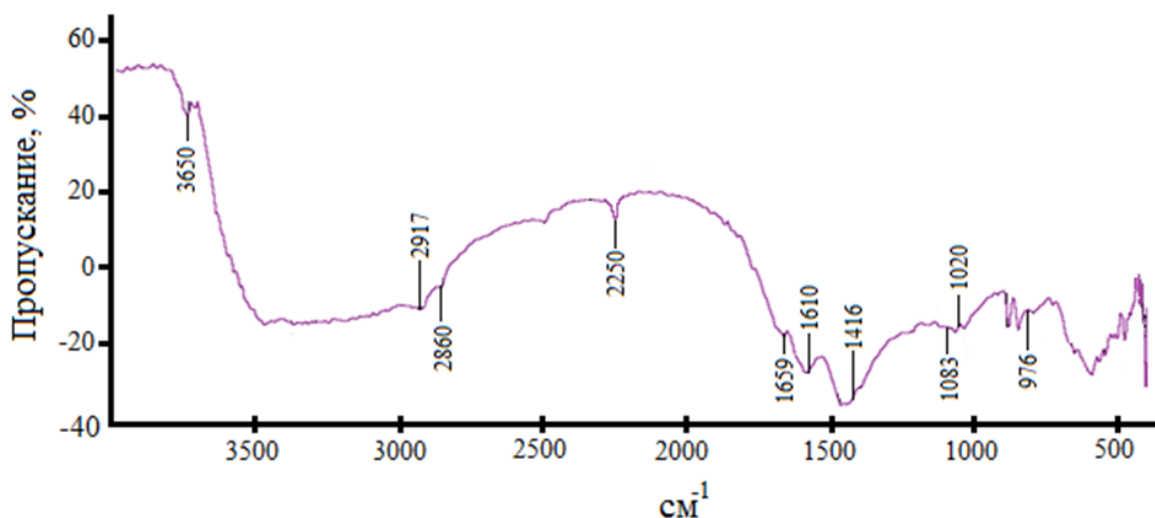


Рис. 3.2. ИК-спектр гуминовых веществ, выделенных из подземной воды п. Белый Яр

Количественное определение содержания гуминовых веществ в природных водах, выполненное с помощью интегральных методов (ПО, ХПК и ТОС), не является характеристикой реакционной способности ГВ. При одинаковых значениях этих показателей эффективность удаления ГВ может отличаться в зависимости от взаимодействия ГВ с другими примесями в воде. Разнообразие состава гуминовых веществ в природных водах ограничивает использование стандартных схем водоподготовки и требует поиска новых решений для их реализации в технологических процессах.

3.2. Воздействие искровых электрических разрядов в слое гранул железа на растворы

Согласно результатам, представленным в п. 3.1., ГВ содержатся во многих подземных водах Западной Сибири, что придает воде повышенную цветность. Присутствие ГВ осложняет процесс удаления железа в железосодержащих подземных водах. Для решения этой проблемы в настоящем разделе исследовано влияние искровых электрических разрядов (ИЭР) в слое железных гранул, помещенных в воду, на содержащиеся в ней растворенные вещества.

3.2.1. Обработка дистиллированной воды

Для исследования динамики изменения состава воды в зависимости от параметров ИЭР применяли физико-химические методы анализа растворов.

Предварительно было исследовано влияние электрических и геометрических параметров реактора на характер распределения искровых разрядов в объеме металлической загрузки и на протекание электроэрозии металлических гранул. Варьирование амплитуды импульсного напряжения в интервале 300–600 В при фиксированных частоте и длительности импульса показало, что в указанном интервале происходит возрастание тока разряда в среднем от 150 до 250 А. При этом энергия импульса при частоте 700 с^{-1} и длительности 50 мкс возрастала от 2,25 до 7,5 Дж. Использование таких относительно высоких значений введенной энергии приводило к локальному перегреву металлической загрузки, спайке гранул между собой и с питающими электродами и к нестабильному разряду в целом. Использование низких частоты 300 с^{-1} и длительности импульса 10 мкс в указанных интервалах амплитуды напряжения и тока приводило к понижению величин введенной энергии до 0,45–1,5 Дж. Низкие значения энергии импульса не позволяли получить искровые разряды во всем объеме металлической загрузки, что снижало эффективность электроразрядной обработки растворов.

Экспериментально определены наиболее эффективные параметры лабораторной электроразрядной установки: напряжение – 500 В, ток разряда – 200 А, частота следования импульсов – 700 с^{-1} , длительность импульса – 20 мкс, толщина слоя гранул железа – 3 см, расстояние между питающими электродами –

10 см. При этих условиях достигалось равномерное распределение искровых разрядов по объему металлической загрузки реактора и протекал устойчивый во времени электроэрозионный процесс. Эти параметры электроразрядной обработки растворов далее использовали во всех экспериментах.

Результаты эксперимента по накоплению железа в различных формах в составе суспензии продуктов электроэрозии представлены на рис. 3.3. Кривая 2 на рисунке 3.3 показывает суммарное содержание Fe^{2+} и Fe^0 , полученное после полного растворения продуктов эрозии в соляной кислоте.

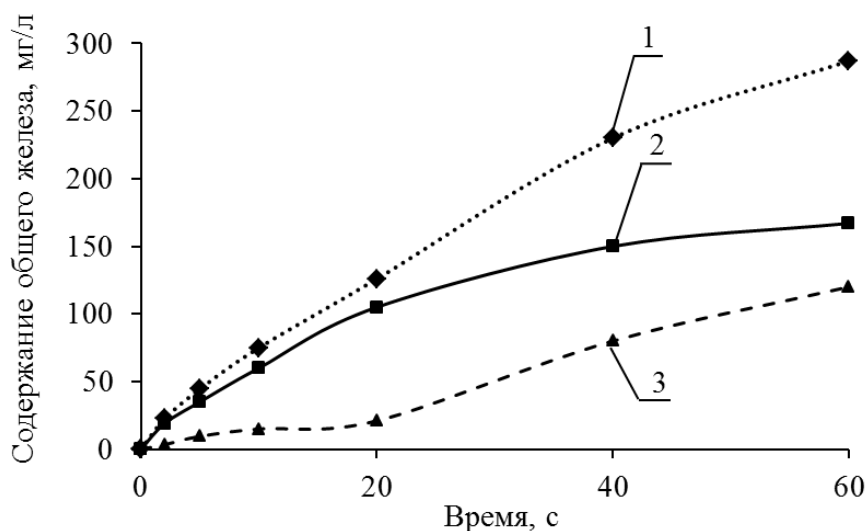


Рис. 3.3. Зависимость содержания форм железа в продуктах эрозии гранул железа в воде от продолжительности воздействия ИЭР: 1 – $\text{Fe}_{\text{общ}}$, 2 – Fe^{2+} и Fe^0 , 3 – Fe^{3+}

Из рис. 3.3 следует, что при продолжительности воздействия ИЭР до ~20 секунд продукты эрозии содержат в основном Fe^0 и Fe^{2+} . Далее при их окислении возрастает доля Fe^{3+} . Содержание металлического железа в суспензии в зависимости от времени ее контакта с воздухом определяли волюметрическим методом. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Зависимость содержания металлического Fe^0 в суспензии от условий хранения при времени ИЭР 20 секунд

Условия хранения	Содержание Fe^0 , %
Свежеполученная суспензия	85 ± 3
Суспензия через три часа	72 ± 5
Порошок после фильтрования суспензии и сушки при $80\text{ }^\circ\text{C}$	58 ± 5

Из табл. 3.6 следует, что после действия ИЭР в полученной суспензии содержится 82-88% Fe^0 , которое уменьшается со временем за счет взаимодействия с кислородом воздуха и водой.

Зависимость накопления $Fe_{общ}$ (кривая 1, рис. 3.3) представлена в логарифмических координатах на рис. 3.4.

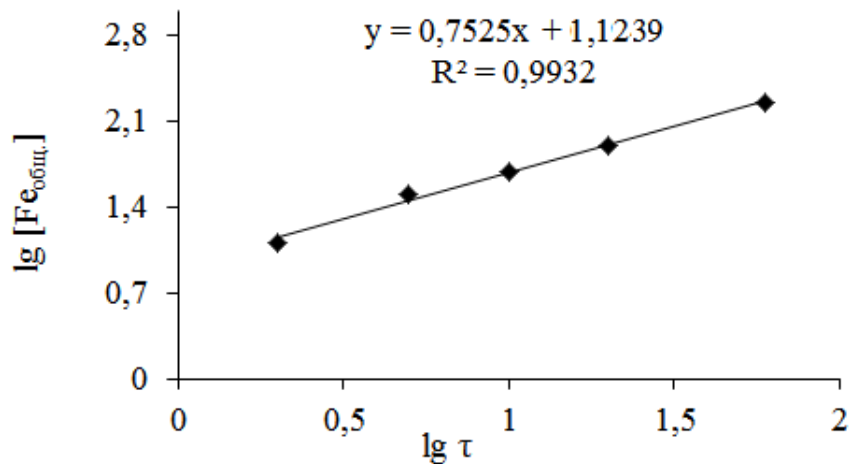


Рис. 3.4. Зависимость содержания $Fe_{общ}$ в продуктах электроэрозии (в суспензии) от времени воздействия ИЭР

Из рис. 3.4 следует, что скорость диспергирования гранул железа описывается эмпирическим уравнением:

$$\lg[Fe_{общ}] = 0,7525 \lg \tau + 1,1239 ,$$

$$[Fe_{общ}] = 13,3 \tau^{0,75} , \text{ или } v = d[Fe_{общ}]/d\tau = 9,975 \cdot \tau^{-0,25} \quad (3.3)$$

где $[Fe_{общ}]$ – содержание железа в продуктах эрозии, мг/л; τ – время обработки искровыми электрическими разрядами, с; v – скорость электроэрозионного процесса, мг/л·с; 13,3 и 9,975 – эмпирические константы. Полученное эмпирическое уравнение описывает связь времени обработки гранул с содержанием железа в суспензии, или среднюю скорость процесса эрозии.

Уравнение 3.3 может быть использовано для расчета времени работы металлической загрузки реактора. Исходная масса гранул железа составляла 300 г. Экспериментально установлено, что за время обработки гранул железа в течение 10 с диспергируется в среднем 300 мг общего железа. Следовательно, потеря массы загрузки за 10 секунд составляет 0,3 г. Существует пороговое значение массы загрузки, равное 50 г при толщине слоя 5 мм. Пороговое значение обусловлено такой массой загрузки, при которой обеспечивается контакт между гранулами железа и электродами. При меньшей массе загрузки контакт нарушается, что

приводит к прекращению процесса электроэрозии. Отсюда расчетный срок службы загрузки до уменьшения толщины слоя от 3 см до 0,5 см составит порядка 138 часов при непрерывной работе установки без корректировки толщины слоя.

С использованием уравнения 3.3 проведен расчет содержания различных форм железа от времени обработки ИЭР в воде и в твердой фазе. Результаты расчетов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Содержание различных форм железа в растворе и в загрузке в зависимости от продолжительности обработки воды искровым электрическим разрядом

Время обработки ИЭР, с	Содержание железа в загрузке, мас. %	Суммарное содержание железа в растворе, мас. %	Содержание металлического железа в растворе (частицы от 1,3 до 2,7 мкм), мас. %	Содержание железа в растворе (частицы от 0,13 до 0,66 мкм), мас. %
0	100	0	0	0
2	99,998	0,0020	0,0010	0,0010
5	99,996	0,0040	0,0022	0,0018
10	99,992	0,0080	0,0040	0,0040
20	99,987	0,0125	0,0063	0,0062
60	99,972	0,0280	0,0140	0,0140

Для определения состава поверхностных слоев продуктов эрозии железных гранул была использована ИК-спектроскопия [116], ИК-спектр представлен на рис. 3.5.

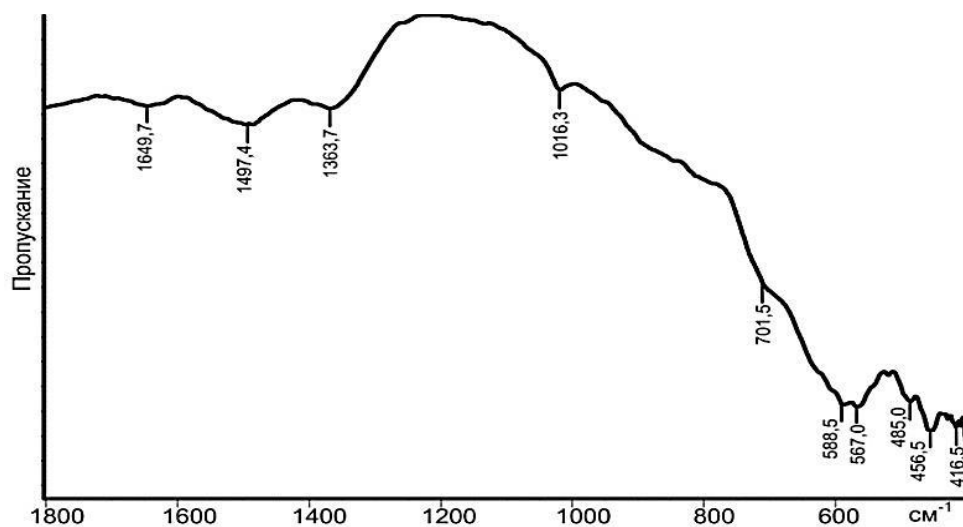


Рис. 3.5. ИК-спектр продуктов эрозии гранул железа при действии ИЭР на дистиллированную воду

Анализ полученных ИК-спектров путем сравнения со спектрами, приведенными в литературе [105, 106], показал, что в поверхностных слоях присутствуют следующие химические связи, колебаниям которых соответствуют волновые числа: $-\text{Fe}-\text{O} - 456 \text{ см}^{-1}$; $-\text{O}-\text{H} - 1649,7 \text{ см}^{-1}$; $-\text{Fe}-\text{OH} - 1016,3 \text{ см}^{-1}$ [106].

Для определения фазового состава продуктов эрозии гранул в воде использовали метод рентгенофазового анализа (рис. 3.6). Основными продуктами эрозии являются фазы $\alpha\text{-Fe}$, FeO , Fe_2O_3 .

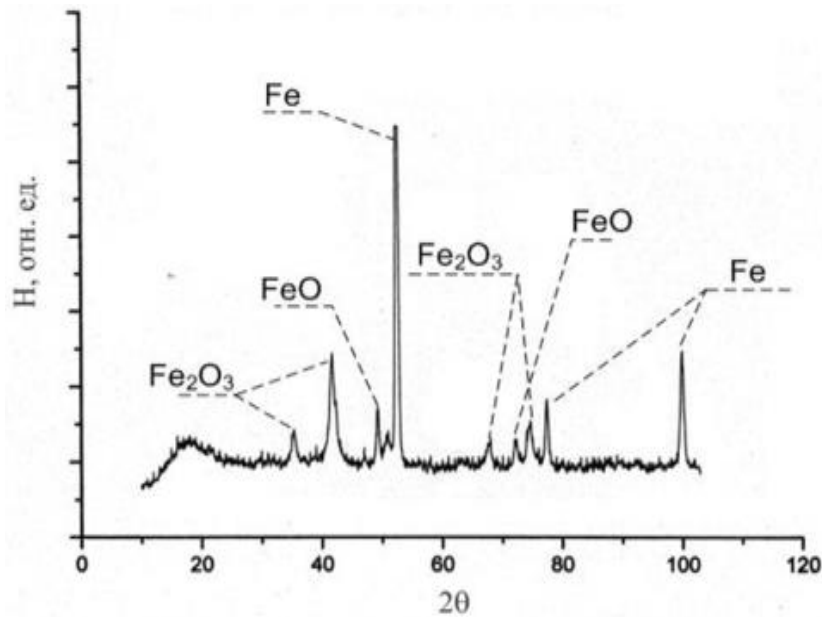


Рис. 3.6. Рентгенограмма прокаленных продуктов электроэрозии гранул железа в дистиллированной воде

На основании анализа результатов РФА определено содержание фаз в сухом продукте эрозии (табл. 3.8). Гидроксиды железа являются рентгеноаморфными, их рефлексы отсутствуют на рентгенограмме.

Таблица 3.8. Фазовый состав прокаленных продуктов электроэрозии гранул железа в дистиллированной воде

Фазовый состав суспензии		Удельная поверхность, $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$
Фаза	Содержание, % мас.	
Fe	58,85	42,2
Fe_2O_3	26,70	
FeO	14,45	

На основании совокупности результатов, полученных методами химического анализа, ИК-спектроскопии и РФА, выявлено, что при действии ИЭР на дистиллированную воду основными твердыми продуктами эрозии являются α -Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeOOH, FeOOH·nH₂O, в растворе содержатся ионы Fe²⁺ и Fe³⁺.

В работах [93, 95, 117] показано, что твердые продукты эрозии характеризуются различным размером частиц, распределение которых приведено на гистограмме, полученной с использованием центрифугирования (рис. 3.7).

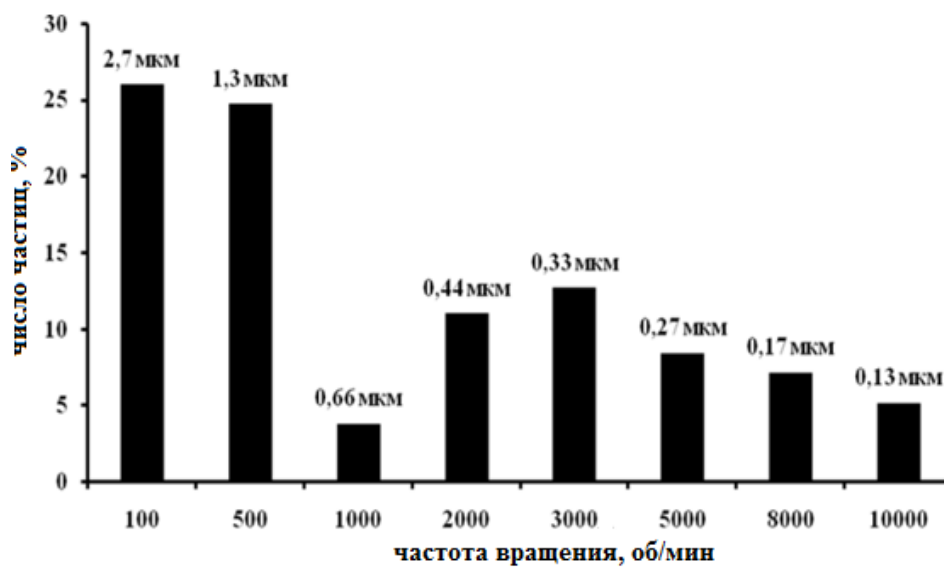
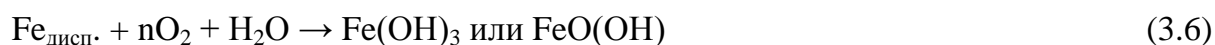


Рис. 3.7. Гистограмма распределения частиц продуктов электроэрозии гранул железа в дистиллированной воде

Из результатов, представленных на рис. 3.7, следует, что 50 % частиц имеют размер от 1,3 до 2,7 мкм, а остальные 50 % – от 0,13 до 0,66 мкм. Активность частиц выделенных фракции была исследованы волнометрическим способом по реакции их взаимодействия с водой. Показано, что наибольшей активностью по отношению к воде обладают мелкие частицы, размер которых меньше 0,66 мкм, они находятся во взвешенном состоянии и не осаждаются на дно реактора за время действия ИЭР.

На основании полученных результатов предложена схема реакций, протекающих при действии ИЭР в слое гранул железа на дистиллированную воду (Fe_{дисп} – частицы диспергированного металла):





Реакция (3.4) протекает в процессе эрозии гранул железа и сопровождается образованием суспензии. Реакция (3.5) протекает при взаимодействии раскаленных продуктов электроэрозии с водой, по результатам определения состава газа с использованием масс-спектрометрии за 10 с из реактора выделяется ~60 мл H_2 . Продукты реакций (3.6), (3.9) являются рентгеноаморфными и не проявляются на рентгенограммах, их образование было показано при помощи ИК-спектроскопии (рис. 3.5). Продукты реакций (3.7, 3.8) определяются при помощи РФА.

3.2.2. Обработка растворов метиленового голубого, фурацилина и эозина

Гуминовые вещества имеют неопределенный химический состав. При изучении химических реакций с участием таких веществ принято использовать низкомолекулярные соединения, воспроизводящие отдельные фрагменты ГВ. В качестве таких соединений в работе использованы водные растворы метиленового голубого, фурацилина и эозина [104, 117]. Эти органические вещества имеют различные функциональные группы, такие как карбоксильные ($-\text{COOH}$), метоксильные ($-\text{CH}_3$), аминогруппы ($-\text{NH}_2$), карбонильные ($=\text{C}=\text{O}$), хиноидные ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), фурановые кольца ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$), а также содержат структуру антрацена ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), которые в различных сочетаниях входят состав макромолекул гуминовых веществ (рис. 3.8). Характеристики метиленового голубого, фурацилина и эозина приведены в табл. 2.1 в главе 2 диссертации.

Воздействие ИЭР на метиленовый голубой, фурацилин и эозин изучали с использованием спектрофотометрии. Характерные полосы поглощения в видимой области спектра: для раствора метиленового голубого – 670 нм, для фурацилина – 370 нм и для эозина – 510 нм. Регистрацию спектров (рис. 3.9–3.11) проводили для исходных растворов (спектр 1), после обработки ИЭР в течение 30 с и центрифугирования (спектр 2), а также выдержки в течение 1 часа после воздействия ИЭР (спектр 3).

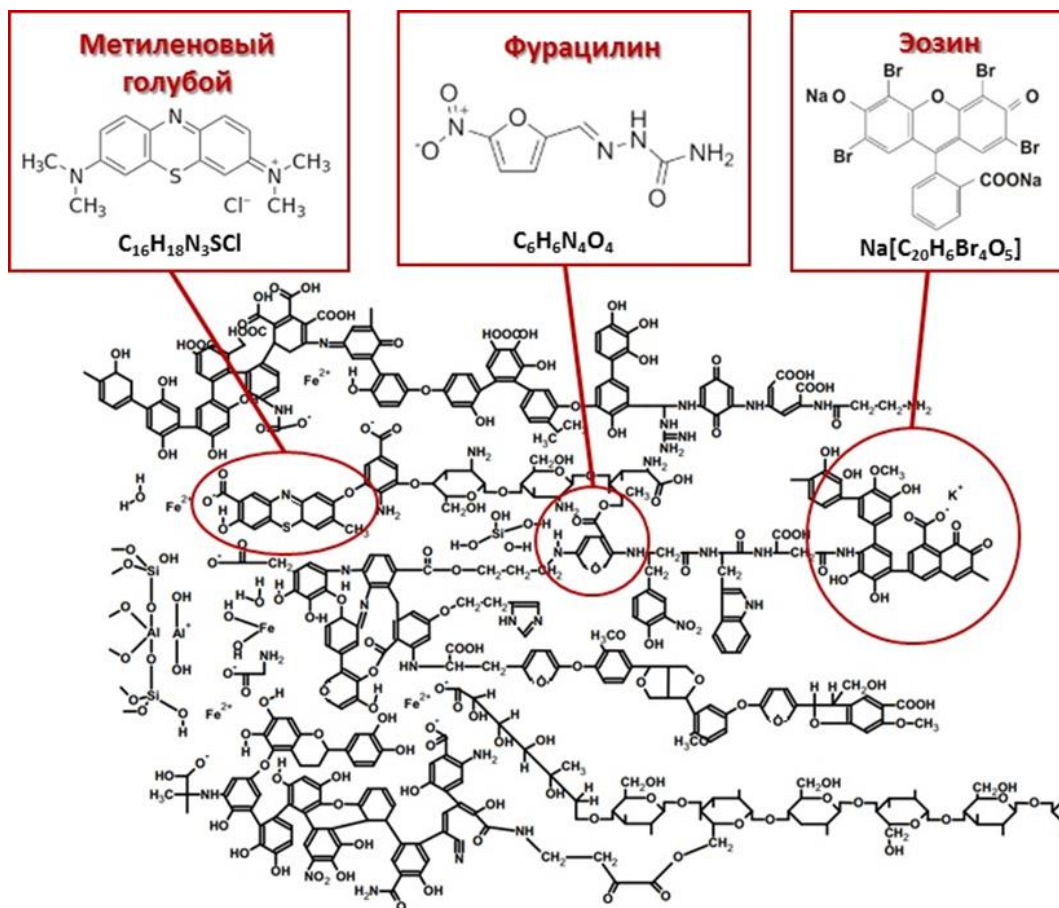


Рис. 3.8. Структурный фрагмент макромолекул гуминовых веществ

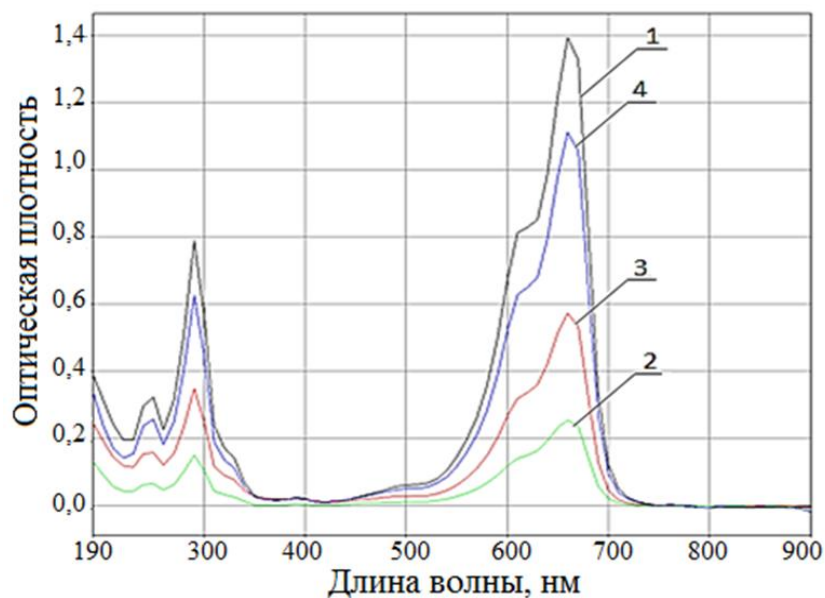


Рис. 3.9. Спектры поглощения водного раствора метиленового голубого: 1 – исходный раствор с концентрацией 20 мг/л; 2 – после воздействия разряда; 3 – после отстаивания в течение 1 часа; 4 – МГ после взаимодействия с суспензией, полученной воздействием ИЭР в слое гранул железа в дистиллированной воде

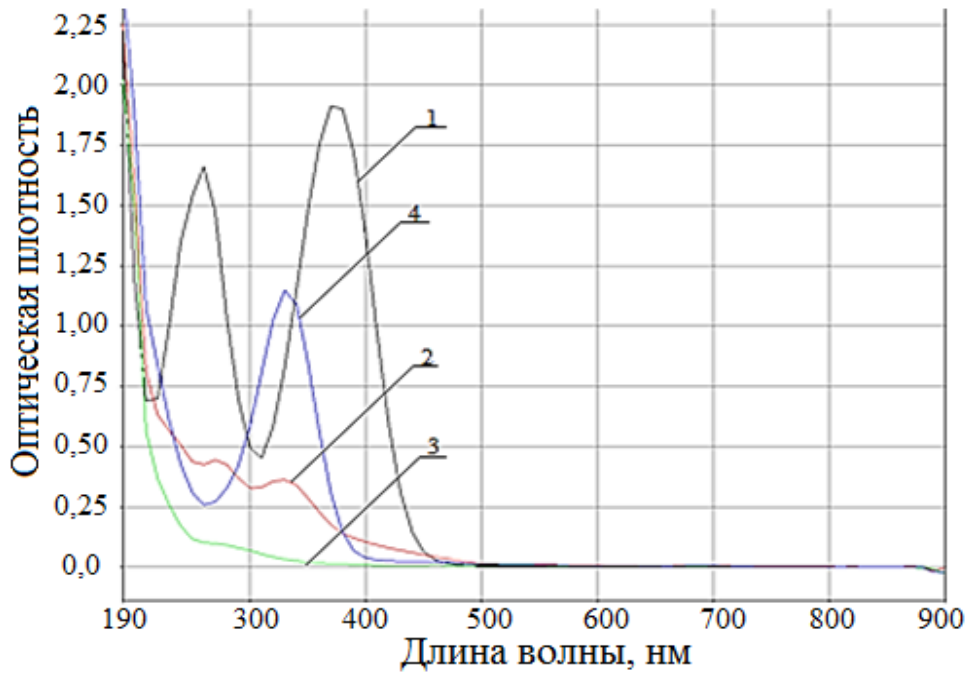


Рис. 3.10. Спектры поглощения водного раствора фурацилина: 1 – исходный раствор с концентрацией 20 мг/л; 2 – после воздействия разряда; 3 – после отстаивания в течение 1 часа; 4 – после взаимодействия с суспензией, полученной воздействием ИЭР на слой гранул железа в дистиллированной воде

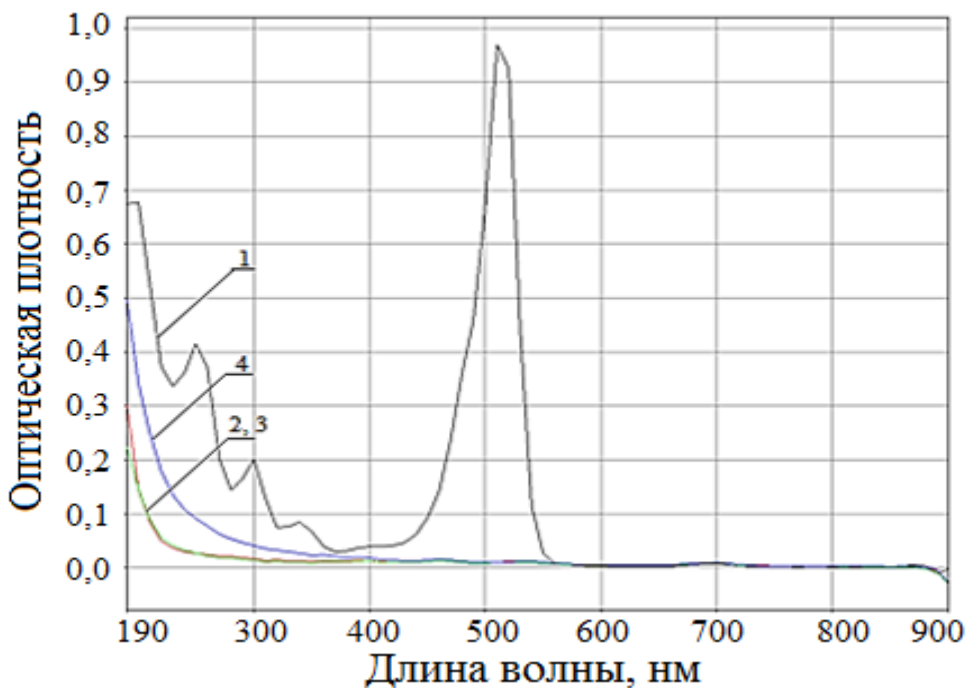
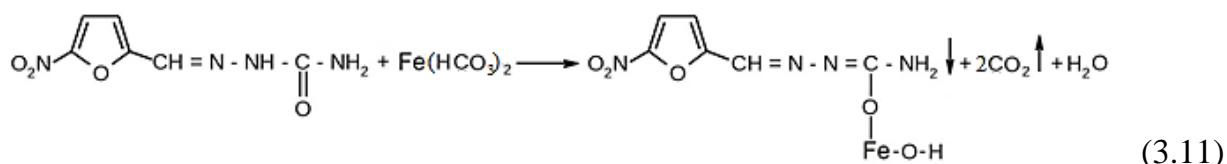
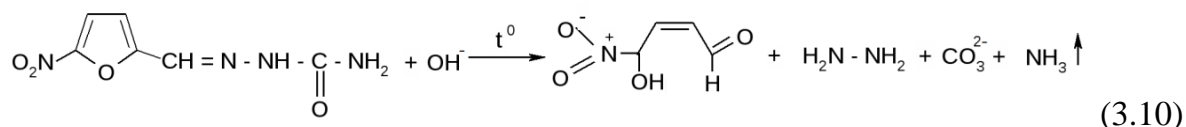


Рис. 3.11. Спектры поглощения водного раствора эозина: 1 – исходный раствор с концентрацией 20 мг/л; 2 – после воздействия разряда; 3 – после отстаивания в течение 1 ч; 4 – после взаимодействия с суспензией, полученной воздействием ИЭР на слой гранул железа в дистиллированной воде

Для сравнения приведены спектры поглощения растворов после взаимодействия с суспензией, предварительно полученной воздействием ИЭР на слой гранул железа в дистиллированной воде (спектр 4).

Из результатов, представленных на рис. 3.9–3.11, следует, что действие ИЭР в слое гранул железа на растворы приводит к снижению оптической плотности по сравнению с исходными растворами (спектр 2, рис. 3.9–3.11). Снижение оптической плотности растворов означает, что при действии ИЭР происходит не только разрушение хромофорных групп, но и фрагментов молекул, поглощающих в УФ-области, которые могут образоваться при деструкции красителей [118].

Обработка раствора фурацилина приводит к смещению полос поглощения в УФ-области спектра вследствие образования промежуточных соединений: производных карбоновых кислот ($C_4H_5NO_4$), гидразина и аммиака (спектр 2, рис. 3.10). Наличие гидроксид-ионов и высоких локальных температур в электроразрядном реакторе может приводить к протеканию реакций, сопровождающихся разрывом фуранового цикла и взаимодействием с ионами железа с образованием нерастворимых соединений [104]. Схемы этих процессов можно представить реакциями (3.10) и (3.11):



Известно, что эозин применяется в качестве сорбционного анионного индикатора [119]. Продукты эрозии железа имеют положительный заряд поверхности [117, 120], поэтому эозин может адсорбироваться на поверхности продуктов эрозии и удаляться из раствора, что приводит к снижению оптической плотности растворов вплоть до исчезновения полосы поглощения.

На рис. 3.12 приведены спектры оптического поглощения водного раствора эозина с концентрацией 200 мг/л (спектр 1), обработанного ИЭР в течение 30 с и отделённого от продуктов эрозии центрифугированием (спектр 2), а также после

взаимодействия с суспензией, полученной воздействием ИЭР на дистиллированную воду (спектр 3).

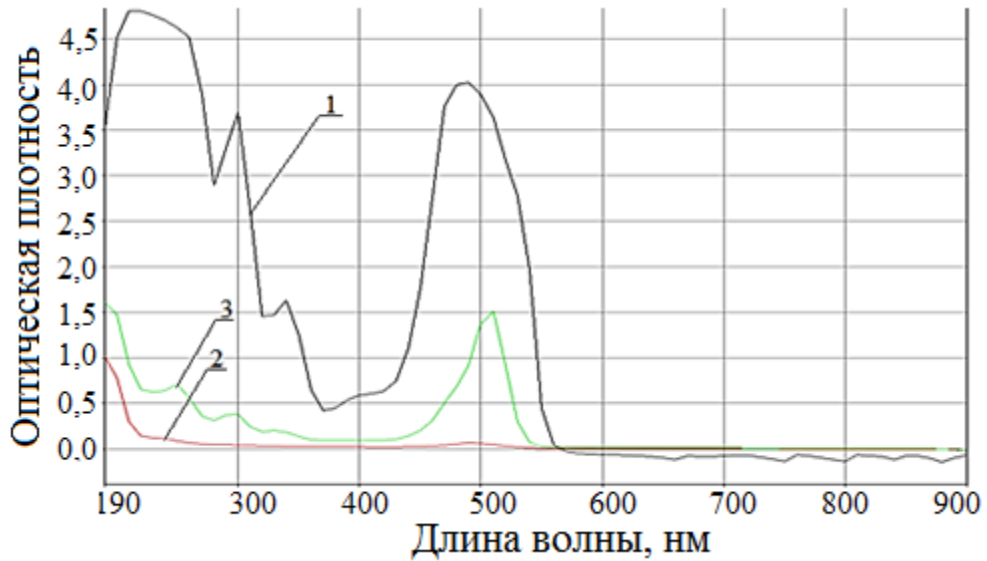


Рис. 3.12. Спектры поглощения водного раствора эозина: 1 – исходный раствор с концентрацией 200 мг/л; 2 – после воздействия разряда; 3 – после взаимодействия с суспензией, полученной воздействием ИЭР на слой гранул железа в дистиллированной воде

Снижение концентрации эозина на 63 %, полученное из сравнения интенсивности полос поглощения спектров 1 и 3 на рис. 3.12, позволило предположить протекание интенсивных адсорбционных процессов. Была построена изотерма адсорбции эозина на продуктах эрозии гранул железа (рис. 3.13).

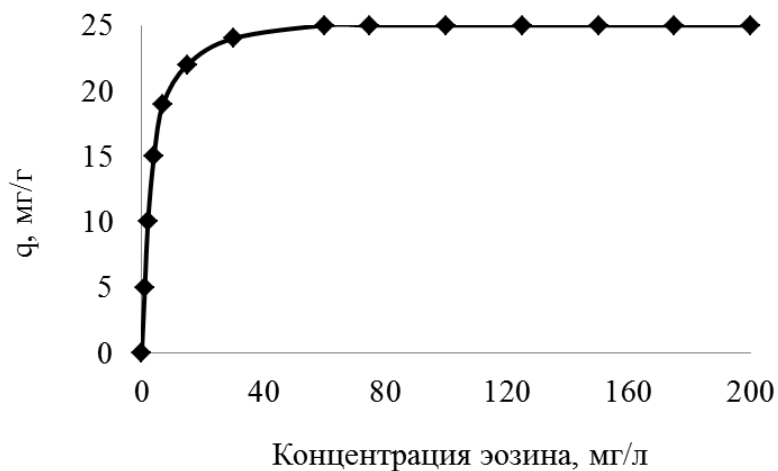


Рис. 3.13. Изотерма адсорбции эозина на продуктах электроэрозии железа в дистиллированной воде (20°C)

Из рисунка 3.13 видно, что на начальном участке происходит заполнение активных центров на поверхности продуктов эрозии, что в соответствии с литературными данными [121] обусловлено образованием связей с полифенольными молекулами.

Деструкция метиленового голубого, фурацилина и эозина при действии тлеющего и диафрагменного разрядов исследована в работе [118]. На примере раствора метиленового голубого, обработанного ИЭР в слое гранул железа, показан процесс деструкции по данным измерения содержания общего органического углерода. В табл. 3.9 приведено содержание общего органического углерода в растворах метиленового голубого (МГ) в зависимости от способа обработки раствора.

Таблица 3.9. Содержание общего органического углерода в растворах метиленового голубого в зависимости от способа обработки раствора

№ п/п	Стадии обработки раствора	Содержание общего органического углерода (ТОС), мг/л
1	Исходный раствор	15,4
2	Обработка ИЭР 30 секунд	9,5
3	Обработка 30 секунд и выдержка в течение 1 часа после обработки	9,5
4	Смесь раствора МГ с суспензией продуктов эрозии железа в воде	12,1

Снижение оптической плотности МГ на 84 % (рис. 3.9) не согласуется с результатами измерения ТОС (табл.3.9.), где обработка ИЭР приводит к снижению ТОС на 38 %, что можно объяснить протеканием процесса деструкции. Ввиду обратимости окраски индикатора МГ восстановление оптической плотности происходит в результате протекания окислительно-восстановительной реакции.

Таким образом, по данным спектрофотометрии (рис. 3.9-3.12) степень превращения красителей при одинаковых параметрах ИЭР и времени воздействия 30 с составила: для метиленового голубого – 84 %, фурацилина – 82 %, эозина ~100 %.

Для определения роли адсорбции органических веществ на продуктах эрозии железа в суспензию добавляли растворы МГ, фурацилина и эозина. Количество

добавляемого органического вещества рассчитывали, чтобы обеспечить равные концентрации с исходными растворами и равное время контакта (30 секунд). Результаты приведены на рис. 3.9–3.11 (спектр 4). Разница в интенсивностях полос поглощения в спектрах 4 и 2 показывает снижение концентрации органических веществ. В табл. 3.10 приведены степени снижения концентрации органических веществ в результате действия ИЭР.

Таблица 3.10. Влияние способа обработки растворов органических веществ на изменение концентрации

№ п/п	Тип процесс	Уменьшение концентрации, %		
		Метиленовый голубой	Фурацилин	Эозин
1	Воздействие разряда	38	44	~36
2	Сорбция на продуктах эрозии железа	-	38	~64
		Суммарное понижение концентрации, %		
		38	82	~ 100
3	Процессы после действия разряда		18	-

Как следует из табл. 3.10, снижение концентрации органических веществ за время воздействия разряда практически не зависит от их природы и составляет порядка 40 %. Понижение концентрации за счет сорбции существенно зависит от свойств этих веществ.

На рис. 3.14 приведена зависимость оптической плотности раствора метиленового голубого от времени после прекращения воздействия ИЭР. Для обратимого окислительно-восстановительного индикатора МГ протекающие процессы отражают окислительно-восстановительные реакции в системе после прекращения действия ИЭР.

Из рис. 3.14 следует, что в момент действия ИЭР происходит обесцвечивание раствора МГ. После прекращения действия ИЭР происходит восстановление окраски, которое определяется временем выдержки раствора. Полного восстановления окраски МГ не происходит даже при больших временах выдержки, что можно объяснить частичной деструкцией МГ при обработке раствора ИЭР.

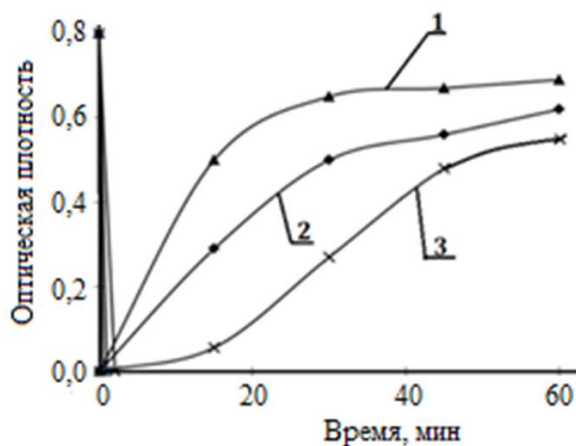
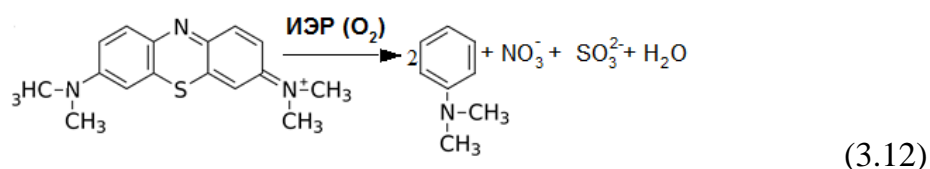
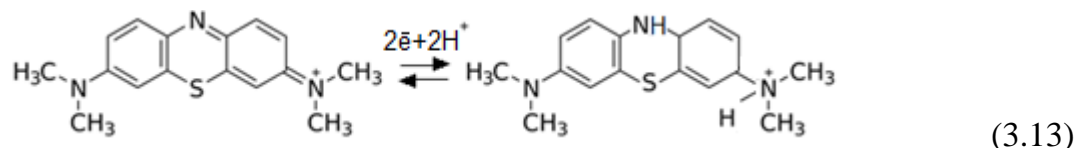


Рис. 3.14. Зависимость оптической плотности раствора метиленового голубого от времени после воздействия ИЭР в слое гранул железа при продолжительности обработки раствора разрядом: 1 – 10 с; 2 – 20 с; 3 – 30 с

По данным работы [118], глубокая деструкция МГ происходит в соответствии со следующей схемой:



Восстановление окраски раствора с течением времени обусловлено переходом метиленового голубого в окисленную форму синего цвета. Согласно данным работы [122] переход окраски МГ из голубой в бесцветную и обратно объясняется протеканием окислительно-восстановительного процесса по схеме (3.13):



Для растворов фурацилина и эозина после воздействия ИЭР восстановление окраски не наблюдается, что свидетельствует об их необратимых превращениях. Снижение оптической плотности растворов фурацилина после воздействия ИЭР может происходить за счет взаимодействия с продуктами эрозии гранул железа (Fe^{2+}) с образованием осадка по реакции (3.11), а для эозина – за счет протекания сорбционных процессов. Процессы, наблюдаемые при регистрации спектров оптического поглощения (рис.3.9 – 3.12), демонстрируют активность системы в течение ~1 часа после прекращения действия разряда.

Таким образом, исследование водных растворов органических веществ показало, что МГ частично разрушается под действием ИЭР (табл.3.9) и участвует

в окислительно-восстановительных реакциях (рис. 3.14). На примере раствора фурацилина показано образование нерастворимых соединений с ионами железа: при исходной концентрации фурацилина, равной 40 мг/л, после обработки ИЭР с последующим центрифугированием концентрация фурацилина в растворе составляла 7,7 мг/л, что соответствует снижению концентрации на 82% (табл.3.10). Снижение содержания эозина в растворе определяется адсорбцией на продуктах эрозии гранул железа, что следует из изотермы адсорбции (рис. 3.13). Исследование характеристик модельных растворов органических веществ в результате действия электрических разрядов в слое гранул железа позволяет прогнозировать пути превращения гуминовых веществ при аналогичных условиях обработки природных вод.

3.2.3. Обработка растворов гумата натрия

Для эффективного удаления гуминовых веществ из природных вод в процессах водоочистки необходимо определить физико-химические параметры процессов, протекающих при действии искрового электрического разряда на растворы, содержащие указанные примеси. К таким параметрам можно отнести соотношение концентраций гуминовых веществ и продуктов эрозии гранул железа, которое определяется временем обработки раствора. Например, в работах [12, 50, 51, 115] показано, что при определенном соотношении гуминовых веществ и ионов железа в растворе образуется нерастворимый осадок, что приводит к снижению концентрации гуминовых веществ и железа.

В эксперименте использовали модельные растворы гумата натрия с концентрацией от 8 до 16 мг/л, что соответствует содержанию ГВ в природных водах (п 3.1, табл. 3.1–3.3). Содержание углерода в растворах и способность к окислению определяли по значениям ПО, ХПК и по содержанию общего органического углерода (ТОС), цветность растворов определяли фотометрическим методом в соответствии с ГОСТ 3351-74.

Для определения соотношения концентраций ГВ и ионов Fe(II), при котором образуются нерастворимые соединения, в модельный раствор ГВ с концентрацией 8 мг/л вводили сульфат Fe(II). Концентрацию Fe(II) изменяли в диапазоне 5–

100 мг/л. Водородный показатель модельного раствора соответствовал значению 6,5. Процесс образования осадка контролировали по изменению цветности и ХПК раствора после 24 часов выдержки и фильтрования проб. Результаты представлены на рис. 3.15.

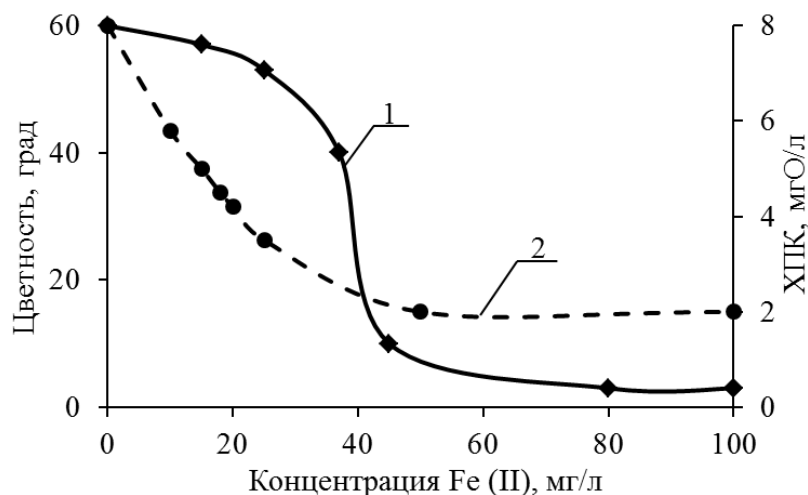


Рис. 3.15. Зависимость цветности (1) и ХПК раствора гумата натрия с концентрацией 8,0 мг/л (2) от концентрации Fe (II), вводимого в раствор

Полученные экспериментальные результаты показали, что при концентрации гумата натрия в растворе 8 мг/л и ионов железа 44 мг/л, что соответствует среднему массовому соотношению 1:5, происходит снижение цветности с 60 до 20 град. и ХПК с 8 до 2 мгО/л. Снижение цветности и ХПК раствора гумата натрия обусловлено совместной коагуляцией гидроксида железа и гумата натрия при pH = 6,5. Полученное массовое соотношение гумата натрия и ионов железа в растворе может быть реализовано при воздействии ИЭР в слое гранул железа на раствор гумата натрия.

На рис. 3.16 приведены зависимости изменения концентрации ионов Fe (II) после растворения соли FeSO₄ в дистиллированной воде (1) и в растворе гумата натрия с концентрацией 8 мг/л (2) от времени при pH = 6,5. Из рис. 3.16 следует, что гидролиз и коагуляция соединений Fe в растворе происходит более интенсивно в присутствии растворенных гуминовых веществ.

При действии искрового электрического разряда на железные гранулы в водных растворах образуются частицы эродированного железа, протекают окислительно-восстановительные реакции перехода $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, эти процессы сопровождаются изменением pH среды в диапазоне 6,5–9,5 (рис. 3.17).

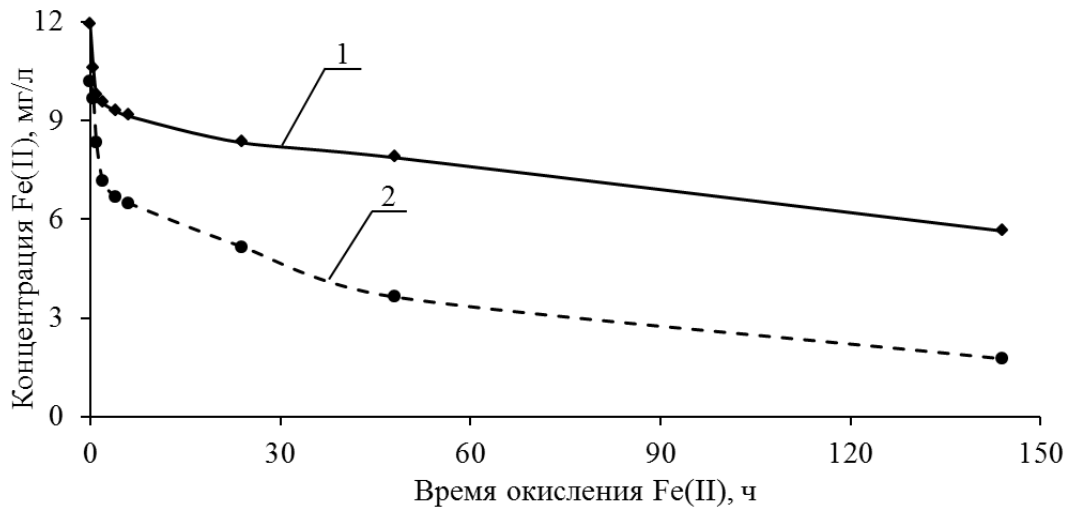


Рис. 3.16. Зависимость изменения концентрации Fe (II) в растворе в дистиллированной воде (1) и в растворе гумата натрия с концентрацией 8 мг/л (2) от времени

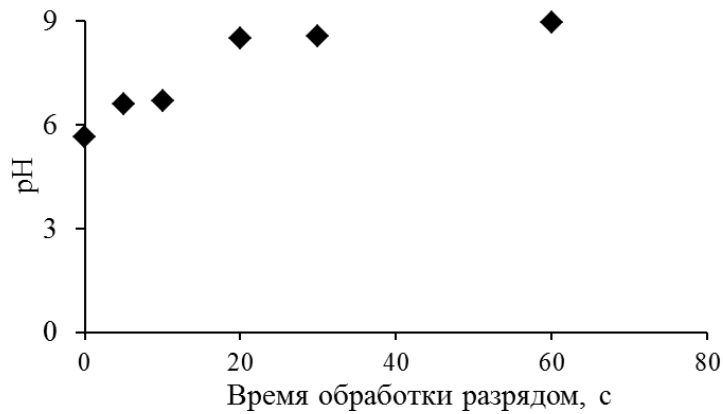


Рис. 3.17. Зависимость pH суспензии продуктов электроэрозии железа от времени обработки импульсным электрическим разрядом

Увеличение pH раствора может быть связано с выделением водорода за счет накопления продуктов эрозии и их взаимодействия с водой, а также частично с электролизом воды.

Для выбора оптимального соотношения объема рабочего раствора и объема металлической загрузки реактора исследовали воздействие ИЭР в течение 10 с на различные объемы растворов гумата натрия с концентрацией 8,0 мг/л (толщина слоя загрузки постоянна и равна 5 см). В табл. 3.11 приведены результаты анализа растворов после выдержки в течение 1 часа и фильтрования.

Из табл. 3.11 следует, что показатели раствора зависят от его начального объема. При объемах 0,45 л и 0,3 л наблюдается повышение pH от 6,5 до 9,1 и 9,7, соответственно. С увеличением объема раствора значение pH стремится к 7,3. При этом цветность раствора изменяется от 114 град. в исходном растворе до 8 град.

для объема 0,3 л. С увеличением объема раствора от 0,3 до 0,9 л значение цветности увеличивается от 8 до 55 град. Аналогичным образом изменяются значения ПО и ХПК. Полученные показатели позволили установить оптимальный объем рабочего раствора, который составил 0,6 л для использованной в работе экспериментальной установки. При этом объёме все показатели модельного раствора гумата натрия после обработки ИЭР не превышают нормативных значений. Дальнейшие эксперименты выполнены при объеме раствора 0,6 л.

Таблица 3.11. Зависимости рН, цветности, $Fe_{общ}$, ПО от объема рабочего раствора в электроразрядной установке

Показатели	Исходный р-р гумата натрия	Объемы обрабатываемого раствора, л				
		0,90	0,75	0,60	0,45	0,30
рН	6,5	7,3	7,5	7,6	9,1	9,7
Цветность, град	114	55	35	20	10	8
$Fe_{общ}$, мг/л	1,26	0,84	0,67	0,29	0,25	0,23
ПО, мгО/л	8,0	5,32	3,13	1,43	1,18	1,18
ХПК, мгО/л	8,1	7,54	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Для изучения коагуляции гуминовых веществ при электроэрозионной обработке растворов исследовали влияние времени обработки на скорость осаждения гуминовых веществ. На рис. 3.18 приведена зависимость цветности раствора гумата натрия (8 мг/л) и содержания $Fe_{общ}$, накапливающегося при эрозии железа, от времени обработки раствора.

Из рис. 3.18 следует, что наиболее интенсивное снижение цветности до значений ПДК происходит при продолжительности обработки около 10 с. При этом времени обработки остаточное содержание ионов $Fe_{общ}$ в растворе составляет 18 мг/л. Следовательно, продолжительность обработки 10 с является достаточной для накопления продуктов эрозии железа в растворе и их совместной коагуляции с гуматом.

Дальнейшее увеличение времени обработки раствора можно считать нецелесообразным. Оценка этого времени по установленной эмпирической зависимости $[Fe_{общ}] = 13,3 \tau^{0,75}$, приведенной п.3.2.1., для концентрации железа

44 мг/л, образующегося в процессе электроэрозии гранул железа, дает близкое к эксперименту значение ~ 5 с.

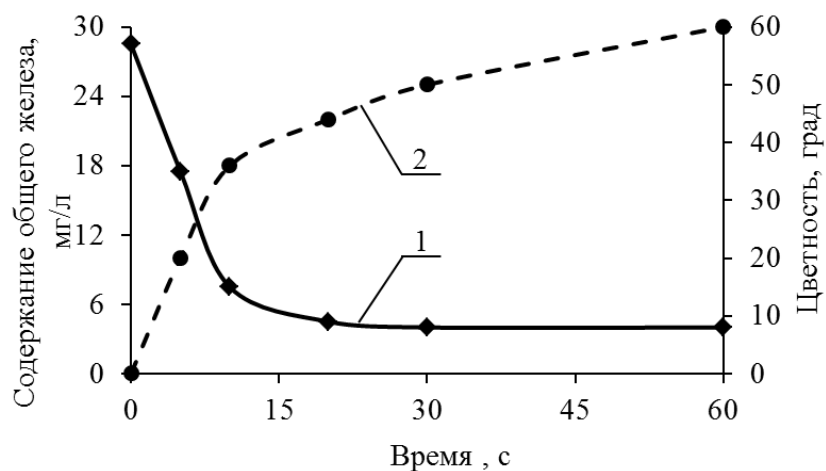


Рис. 3.18. Зависимость цветности раствора гумата натрия (8 мг/л) (1) и содержания $Fe_{\text{общ}}$ (2) от продолжительности обработки ИЭР в слое гранул железа

Снижение содержания гумата натрия за счет коагуляции и осаждения с соединениями Fe было подтверждено измерением ПО, ХПК и концентрации общего органического углерода (ТОС). На рис. 3.18 и в табл. 3.12 показана зависимость изменения этих показателей от времени обработки раствора ИЭР. Из рисунка 3.19 следует, что изменение ХПК и ПО хорошо коррелирует с изменением цветности раствора, максимальное снижение концентрации гуминовых веществ также достигается при времени обработки 10 с.

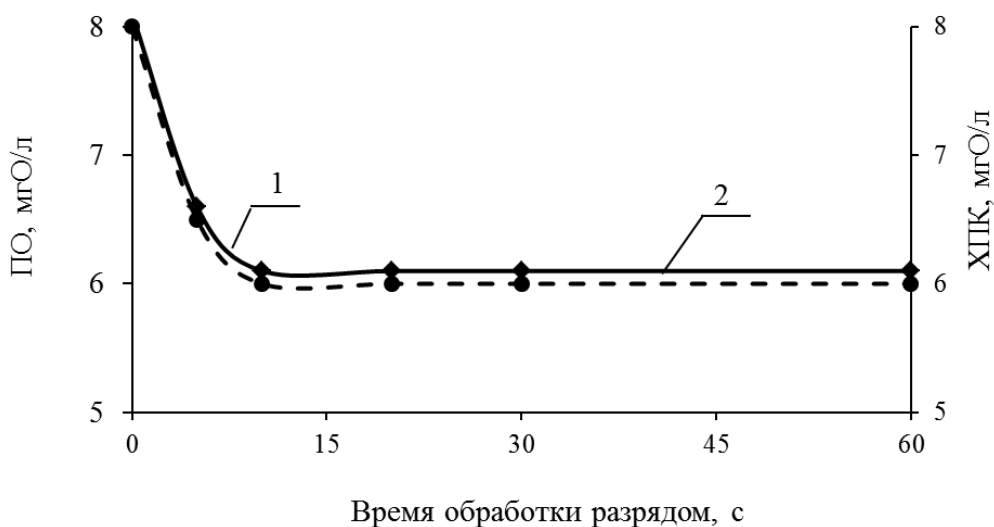


Рис. 3.19. Зависимость значений ХПК (1) и ПО (2) раствора гумата натрия (8 мг/л) от продолжительности обработки ИЭР

Содержание общего, органического и неорганического углерода в исследуемых растворах в процессе обработки ИЭР приведено в табл. 3.12.

Таблица 3.12. Содержание общего, органического и неорганического углерода в растворах гумата натрия (8 мг/л) в процессе обработки ИЭР (время выдержки перед анализом – 1 час)

Содержание, мг/л	Время обработки раствора, с					
	0	5	10	15	20	30
Общий углерод (ТС)	11,7	8,0	6,2	6,2	6,1	6,06
Общий органический углерод (ТОС)	9,2	4,2	1,9	1,9	1,8	1,8
Общий неорганический углерод (ТИС)	2,5	3,8	4,3	4,3	4,3	4,26

Из табл. 3.12 следует, что для снижения концентрации общего органического углерода достаточное время обработки раствора составляет 10 с. Увеличение концентрации общего неорганического углерода свидетельствует о том, что при электроискровом воздействии происходит деструкция гумата натрия с образованием неорганической формы в виде карбонатов и в виде газообразного CO_2 . При этом снижение концентрации общего углерода в исследуемых растворах с 11,7 до 6,2 мг/л ($\Delta\text{C} = 5,5$ мг/л) и увеличение концентрации неорганического углерода с 2,50 до 4,26 мг/л ($\Delta\text{C} = 1,76$ мг/л) свидетельствуют о том, что основным путем удаления ГВ из раствора является их взаимодействие с продуктами эрозии железа с последующей коагуляцией.

Как было показано в работах [123, 124], в процессе электроразрядной обработки растворов с участием металлической загрузки наибольший вклад в снижение концентрации ГВ вносят вторичные процессы, протекающие после отключения разряда. Для изучения вторичных химических реакций подвергали обработке дистиллированную воду в течение 10 с, полученную суспензию добавляли в раствор гумата натрия с $\text{ПО} = 6$ мгО/л. Через определенные промежутки времени (1–6 ч) определяли содержание общего железа и ПО.

На рис. 3.20 приведена зависимость содержания общего железа и перманганатной окисляемости раствора гумата натрия от времени контакта с продуктами эрозии железа.

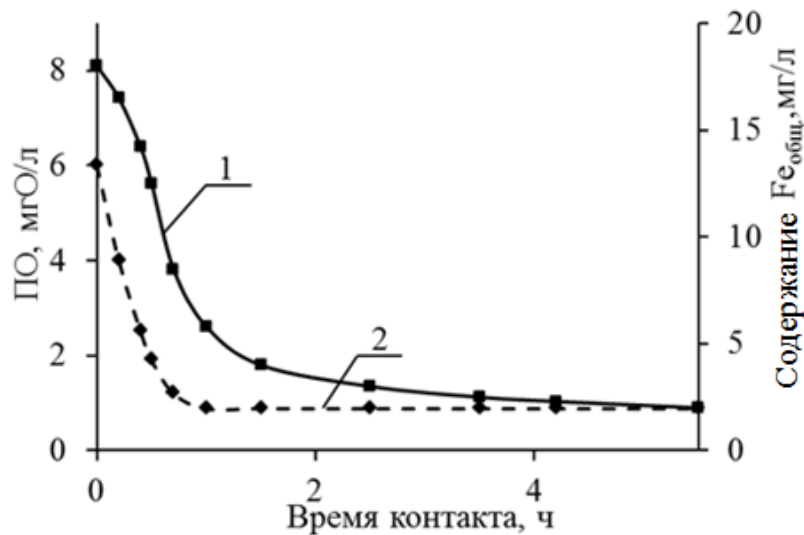


Рис. 3.20. Зависимость содержания $Fe_{общ}$ (1) и ПО раствора гумата натрия (8 мг/л) (2) от времени контакта с продуктами эрозии железа

Из рис. 3.20 следует, что оптимальное время контакта продуктов эрозии железа с гуматом натрия составляет около 1 часа, при котором ПО и содержание общего железа в растворе снижаются до значений ПДК.

Полученные результаты позволили установить необходимые параметры воздействия ИЭР в слое гранул железа на модельные растворы ГВ:

1 – массовое соотношение концентраций гумата натрия и общего железа в растворе составляет 1:5, при котором происходит взаимодействие ГВ с продуктами эрозии железа, приводящее к их осаждению из раствора;

2 – время обработки растворов ИЭР составляет 10 с и является достаточным для достижения массового соотношения гуминовые вещества : железо = 1:5;

3 – оптимальный объем рабочего раствора для данной экспериментальной установки составляет 0,6 л;

4 – оптимальное время контакта продуктов эрозии железа с гуматом натрия в объеме раствора составляет около 1 часа, при этом ПО и содержание общего железа в растворе после фильтрации снижаются до значений ПДК.

Установленные параметры воздействия ИЭР в слое гранул железа на модельные растворы ГВ были использованы для исследования возможности очистки подземных вод северных регионов Западной Сибири.

3.2.4. Обработка подземных вод северных регионов Западной Сибири

В качестве объекта исследования использовали подземную воду п. Белый Яр Томской области. Показатели качества воды по СанПиН 2.1.4.1074-01 приведены в табл. 3.1 главы 3: ПО превышает ПДК и составляет 8,0 мгО/л, цветность равна 144 град. при ПДК 20 град., содержание общего железа составляет 9,55 мг/л при ПДК 0,3 мг/л, содержание кремния – 16,5 мг/л при ПДК 10 мг/л.

На рис. 3.21 приведены зависимости ПО и цветности воды п. Белый Яр от времени воздействия ИЭР в слое гранул железа.

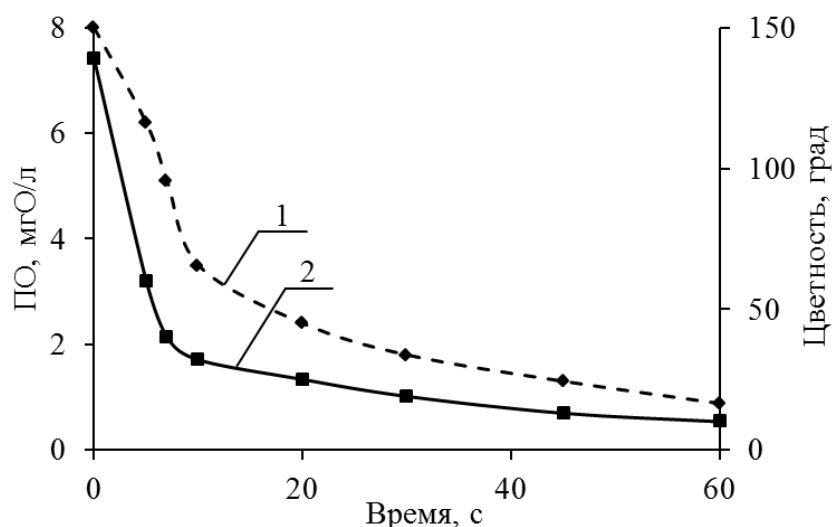


Рис. 3.21. Зависимость ПО (1) и цветности (2) воды п. Белый Яр от времени обработки ИЭР

Из рис. 3.21 следует, что для получения результатов, удовлетворяющих нормативным требованиям по показателю цветности и значению ПО, достаточно времени 10 с, что согласуется с данными для модельных растворов гумата натрия. При этом ПО снижается от 8 мгО/л до 3 мгО/л, цветность от 140 до 20 град. За это время при электроэрозии железа в воду переходит до 35 мг/л $Fe_{\text{общ.}}$, достаточного для взаимодействия с гуминовыми веществами и их совместной коагуляции. Для удаления избыточного железа из раствора после взаимодействия с ГВ проводили фильтрацию. На рис. 3.22 приведены зависимости содержания общего железа и кремния от продолжительности обработки подземной воды ИЭР в слое гранул железа, полученные после фильтрации.

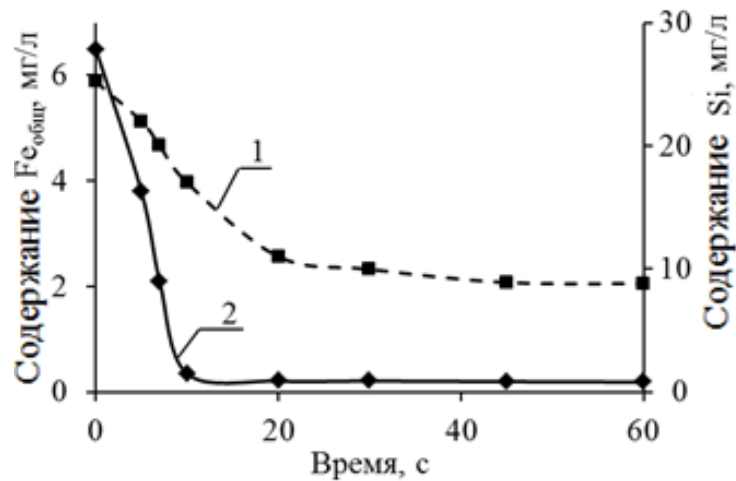


Рис. 3.22. Зависимость содержания кремния (1) и общего железа (2) в подземной воде от продолжительности обработки ИЭР в слое гранул железа

Аналогичные результаты получены и при обработке скважинной воды г. Нижневартовска, исходный состав которой приведен в табл.3.2. Показано, что в результате электроимпульсной обработки в слое гранул железа показатели качества воды изменились следующим образом: ПО уменьшилась с 4,6 до 1,5 мгО/л; содержание общего железа – от 4,3 до 0,28 мг/л, содержание кремния – от 18,3 до 9,5 мг/л.

Для подземной воды п. Вертикос приведены показатели качества для разных скважин, обозначенных 1 и 2 в табл. 3.13.

Таблица 3.13. Показатели качества подземной воды п. Вертикос Томской области

Определяемый показатель	Единицы измерения	Подземная вода п. Вертикос		ПДК
		скв. № 1	скв. № 2	
рН	ед. рН	6,9	6,9	6–9
Цветность	град	39	31	20
Мутность	мг/л	29,3	27,8	1,5
Жёсткость	⁰ Ж	4,8	4,6	7,0
ПО	мгО/л	7,2	7,3	5,0
НСО ₃ ⁻	мг/л	329,5	328,5	не норм.
Железо		6,3	5,9	0,3
Марганец		0,55	0,53	0,1
Кремний		10,8	11,1	10,0

Из табл. 3.13 следует, что основными показателями, превышающими значения ПДК, являются цветность, содержание железа и марганца, перманганатная

окисляемость. Обработка подземной воды п. Вертикос привела к изменению рН, ПО и содержания общего железа. На рис. 3.23 приведены зависимости изменения рН (1) и ПО (2) подземной воды п. Вертикос от времени обработки ИЭР в слое гранул железа.

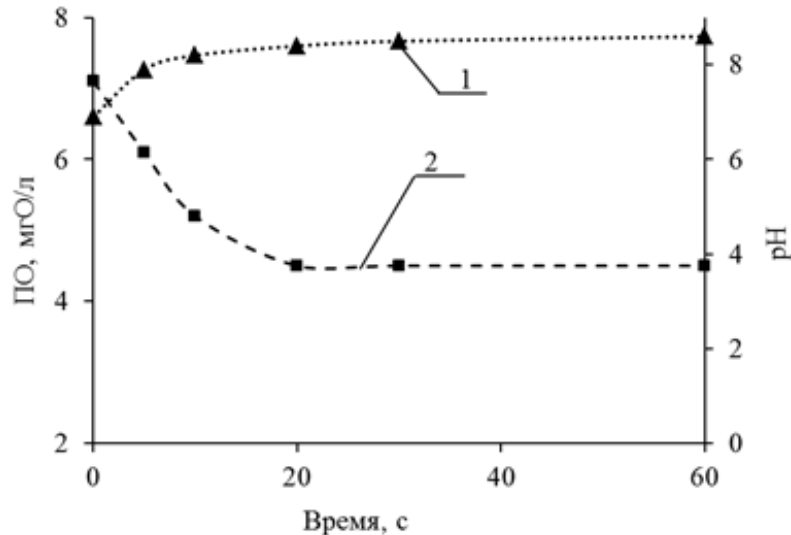


Рис. 3.23. Зависимость рН и ПО от продолжительности обработки ИЭР подземной воды п. Вертикос: 1 – рН; 2 – ПО

На рис. 3.23 показано, что при действии искрового разряда на воду увеличивается рН раствора за счет взаимодействия продуктов эрозии с водой и, частично, за счет разложения воды. Снижение ПО свидетельствует об окислении примесей-восстановителей при действии разряда на воду.

Для определения времени контакта подземной воды п. Вертикос с продуктами эрозии железа при времени обработки ИЭР 10 секунд, обработанную воду выдерживали перед анализом в течение 15–120 мин и измеряли значение перманганатной окисляемости. Результаты для ПО представлены на рис. 3.24.

Из рис. 3.24 следует, что ПО в воде через ~60 мин контакта достигает значение 1,8 мгО/л. Изменение ПО воды после прекращения действия разряда в системе происходит за счет окислительно-восстановительных реакций, процессов адсорбции и коагуляции, которые были показаны при исследовании модельных растворов метиленового голубого, фурацилина и эозина.

Для исследования свойств дисперсной фазы, полученной при действии ИЭР на гранулы железа, проводили седиментационный анализ в слое воды с

фиксированной высотой 120 мм для определения времени полного осаждения. Результаты представлены на рисунке 3.25.

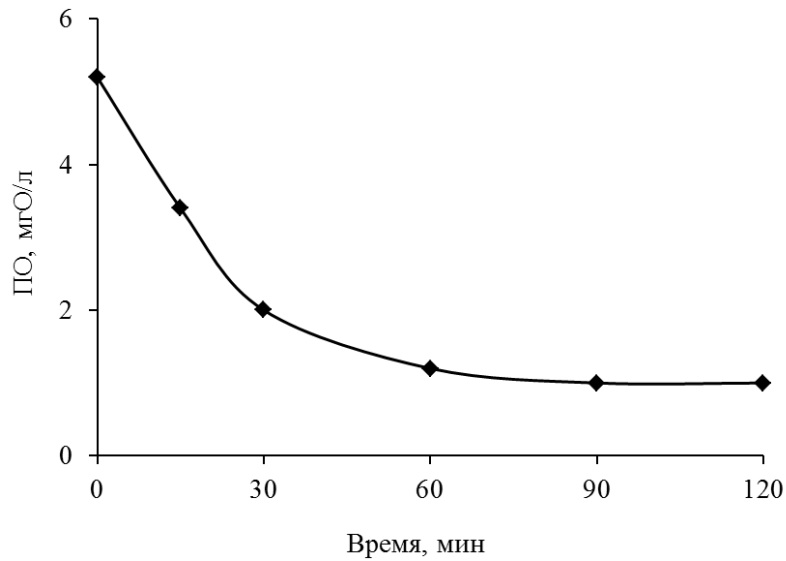


Рис. 3.24. Зависимость ПО от времени контакта продуктов эрозии железа с подземной водой п. Вертикос при обработке ИЭР в течение 10 секунд

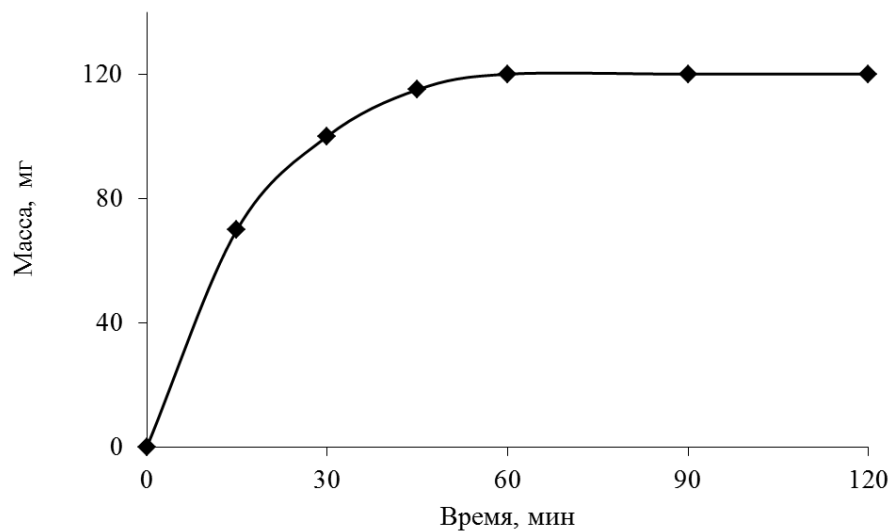


Рис. 3.25. Кривая осаждения дисперсной фазы

Из рисунка 3.25 следует, что полное осаждение дисперсной фазы происходит за время ~60 мин, что хорошо согласуется с ранее полученными результатами при исследовании модельных растворов гумата натрия.

Размер коллоидных частиц гидроксида железа (III) с ГВ, как результата их взаимодействия, определяли для временного интервала 1-120 мин с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano Z. Далее, для каждого времени определяли максимум распределения частиц и строили график зависимости их

размеров от времени коагуляции. Одновременно наблюдали за изменением мутности раствора. Результаты представлены на рисунках 3.26 и 3.27.

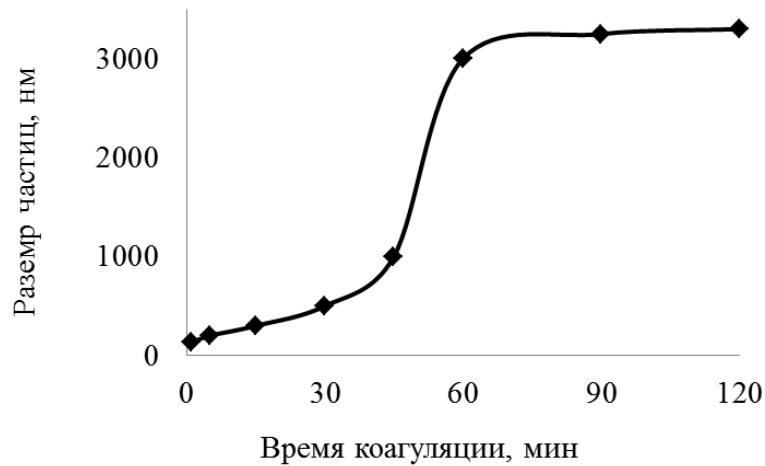


Рис. 3.26. Изменение размеров коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с ГВ от времени коагуляции

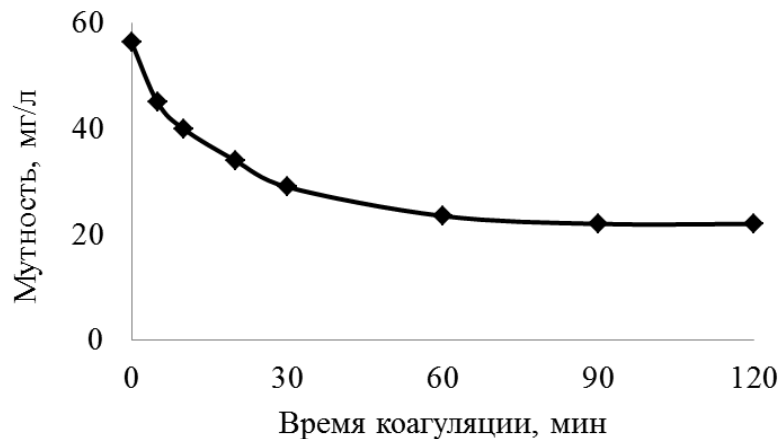


Рис. 3.27. Зависимость мутности раствора, содержащего коллоидные частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и ГВ, от времени коагуляции

Из рисунков 3.26, 3.27 видно, что значительное укрупнение частиц наблюдается после 1 часа коагуляции при достижении размера 3 мкм, что коррелирует со снижением мутности раствора в ~ 3 раза.

Образование и рост коллоидных частиц происходит под действием сил электростатического взаимодействия. В табл. 3.14 приведены значения ζ -потенциалов (мВ) для продуктов эрозии гранул железа, гумата натрия и для продуктов эрозии с адсорбированными ГВ. Из полученных данных следует, что ζ -потенциал частиц продуктов эрозии имеет положительное значение. После взаимодействия продуктов гидролиза соединений железа, имеющих

положительный ζ -потенциал, с ГВ происходит перезарядка поверхности продуктов эрозии и значение ζ -потенциал становится отрицательным (табл. 3.14).

Таблица 3.14. Значения ζ -потенциалов продуктов эрозии гранул железа, ГВ и продуктов эрозии с адсорбированными ГВ

Образец	ζ -потенциал, мВ
Продукты эрозии	+8
Раствор ГВ	-70
Продукты эрозии с ГВ	-27

Качественный состав осадков, полученных после коагуляции продуктов эрозии с ГВ подземной воды п.Вертикос, определяли с помощью ИК-спектроскопии (рис. 3.28). Для сравнения на этом же рисунке приведены ИК-спектры гумата натрия и продуктов эрозии.

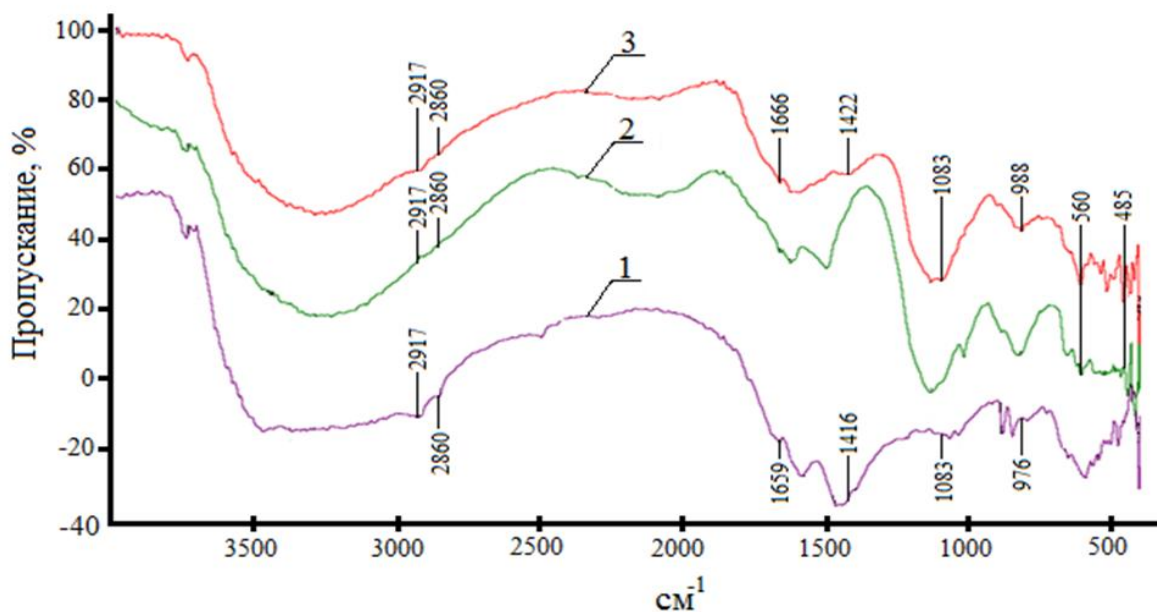


Рис. 3.28. ИК-спектры: 1 – гумат натрия; 2 – продукты эрозии; 3 – гумат натрия с продуктами эрозии

Анализ показал, что на спектре 3 присутствуют полосы: 560 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям Fe_2O_3 , и полоса 485 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям FeOОН . На этом же спектре 3 наблюдаются полосы валентных колебаний 1420 см^{-1} , относящихся к симметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов ($-\text{COO}^-$), характеризующих наличие гуминовых веществ в

составе осадка; валентные колебания при 1650 см^{-1} характеризуют колебания связи (С–Н) в ароматических фрагментах. Полоса при 1083 см^{-1} относится к колебаниям связей –COO^- , НОН , +NH_3 , а полоса при 988 см^{-1} характеризует колебания фрагментов ароматического ядра. Характерные полосы поглощения приведены в табл. 3.15.

Таблица 3.15. Характерные полосы поглощения на ИК-спектрах

Гуминовые вещества [125]	Гумат натрия	Продукты эрозии железных гранул	Гумат натрия, осаждённый на продуктах эрозии	Функциональные группы
2920	2917	2917	2917	–ОН
2860	2867	2867	2853	–ОН
1650	1659	отс.	1666	–С–Н
1400	1416	отс.	1422	–С–О
1063	1083	отс.	1083	COO^- , НОН , +NH_3
980	976	отс.	988	$\text{C}_6\text{H}_5\text{–}$

Дальнейшие эксперименты проводили при времени выдержки воды перед анализом 60 минут, так как этого времени достаточно для снижения концентрации ГВ до значений ПДК.

Подземную воду п. Вертикос обрабатывали ИЭР в слое гранул железа, отстаивали в течение 1 часа, верхний слой анализировали на содержание общего железа и общего органического углерода (рис. 3.29).

Из рис. 3.29 следует, что снижение концентрации гуминовых веществ в зависимости от времени обработки ИЭР сопровождается увеличением содержания железа в растворе до 14 мг/л. Железо, оставшееся после взаимодействия с ГВ, в виде гидроксидов можно удалить фильтрованием. Результаты анализа содержания железа после фильтрования представлены на рис. 3.30.

Анализ рис. 3.30 показал, что после фильтрования воды через фильтры «синяя лента» с размером пор 20–30 мкм концентрация железа в фильтрате не превышает ПДК при времени обработки 10 с и времени контакта с продуктами эрозии в течение 1 часа.

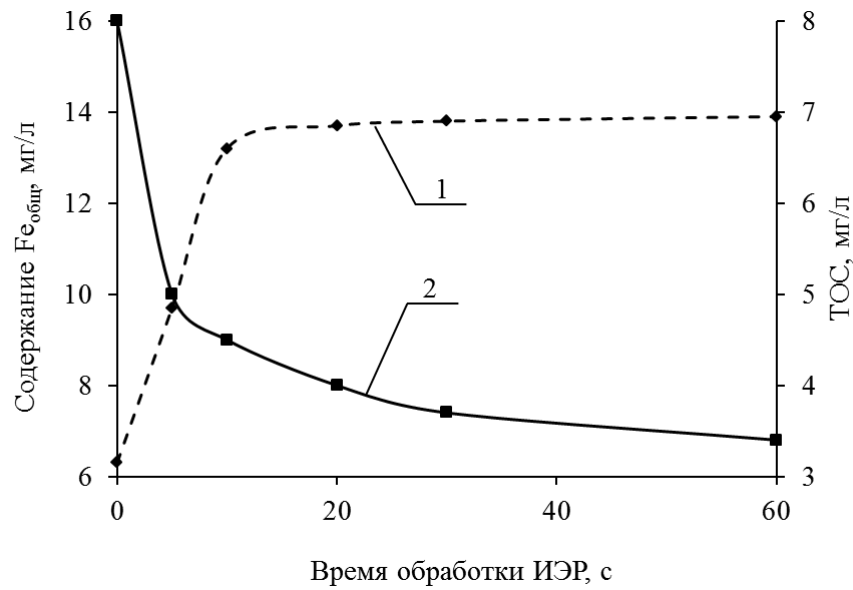


Рис. 3.29. Зависимость содержания общего железа (1) и органического углерода (2) от времени обработки ИЭР подземной воды п. Вертикос при выдержке после прекращения действия разряда в течение 1 ч

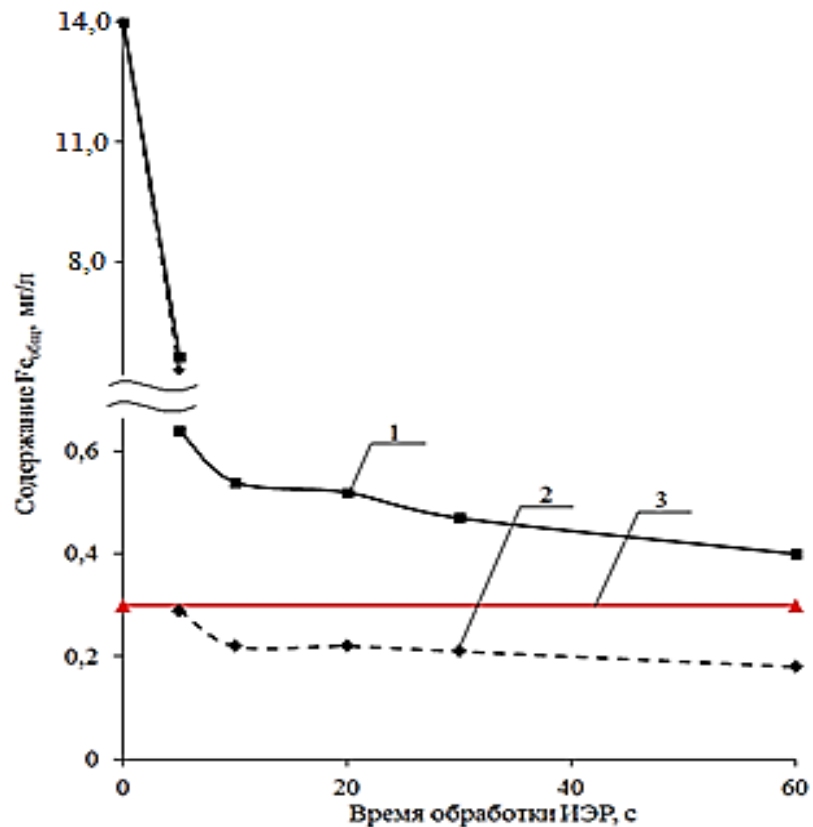


Рис. 3.30. Зависимость содержания общего железа в подземной воде п. Вертикос от времени обработки ИЭР после фильтрации: 1 – фильтр «красная лента»; 2 – фильтр «синяя лента»; 3 – ПДК железа в воде 0,3 мг/л

В таблице 3.16 представлен состав подземной воды п. Вертикос после всех стадий обработки.

Таблица 3.16. Показатели качества подземной воды п. Вертикос
Томской области до и после обработки в электроразрядном реакторе

Определяемый показатель	Единицы измерения	Скважинная вода п. Вертикос				ПДК
		Исх.	После ИЭР в течение 10 с.	После отстаивания 1 час	Фильтр «синяя лента»	
рН	ед. рН	6,9	7,5	7,5	7,5	6–9
Цветность	град	39	7	5	5	20
Мутность	мг/л	29,3	56,3	23,5	1,0	1,5
Жёсткость	⁰ Ж	4,8	4,8	4,8	4,8	7,0
ПО	мгО/л	7,2	5,2	1,0	1,0	5,0
НСО ₃ ⁻	мг/л	329,5	329,5	329,5	329,5	не норм.
Железо		6,3	35,1	14,0	0,2	0,3
Марганец		0,55	0,55	0,1	0,05	0,1
Кремний		10,8	10,7	6,9	6,9	10,0

Из таблицы 3.16 следует, что после стадии фильтрования все основные показатели качества воды не превышают значения ПДК для питьевой воды.

3.3. Стадии процесса удаления гуминовых веществ из природных вод при действии искрового электрического разряда в слое гранул железа

На основании результатов, полученных при действии ИЭР в слое гранул железа, на модельные растворы метиленового голубого, фурацилина, эозина, гумата натрия, а также на реальные подземные воды были установлены две основные стадии протекания процесса. Первая стадия – электроэрозия и деструкция органических веществ, протекает при действии разряда, является кратковременной ($\tau=10$ с); вторая стадия – более длительная, протекает после прекращения действия разряда ($\tau=1$ ч). Последовательность изменения показателей качества природных вод (на примере подземной воды п. Вертикос Томской области) во время воздействия искровых разрядов и после воздействия, а также основные физико-химические процессы, обеспечивающие процесс очистки воды, приведены на рис. 3.31.

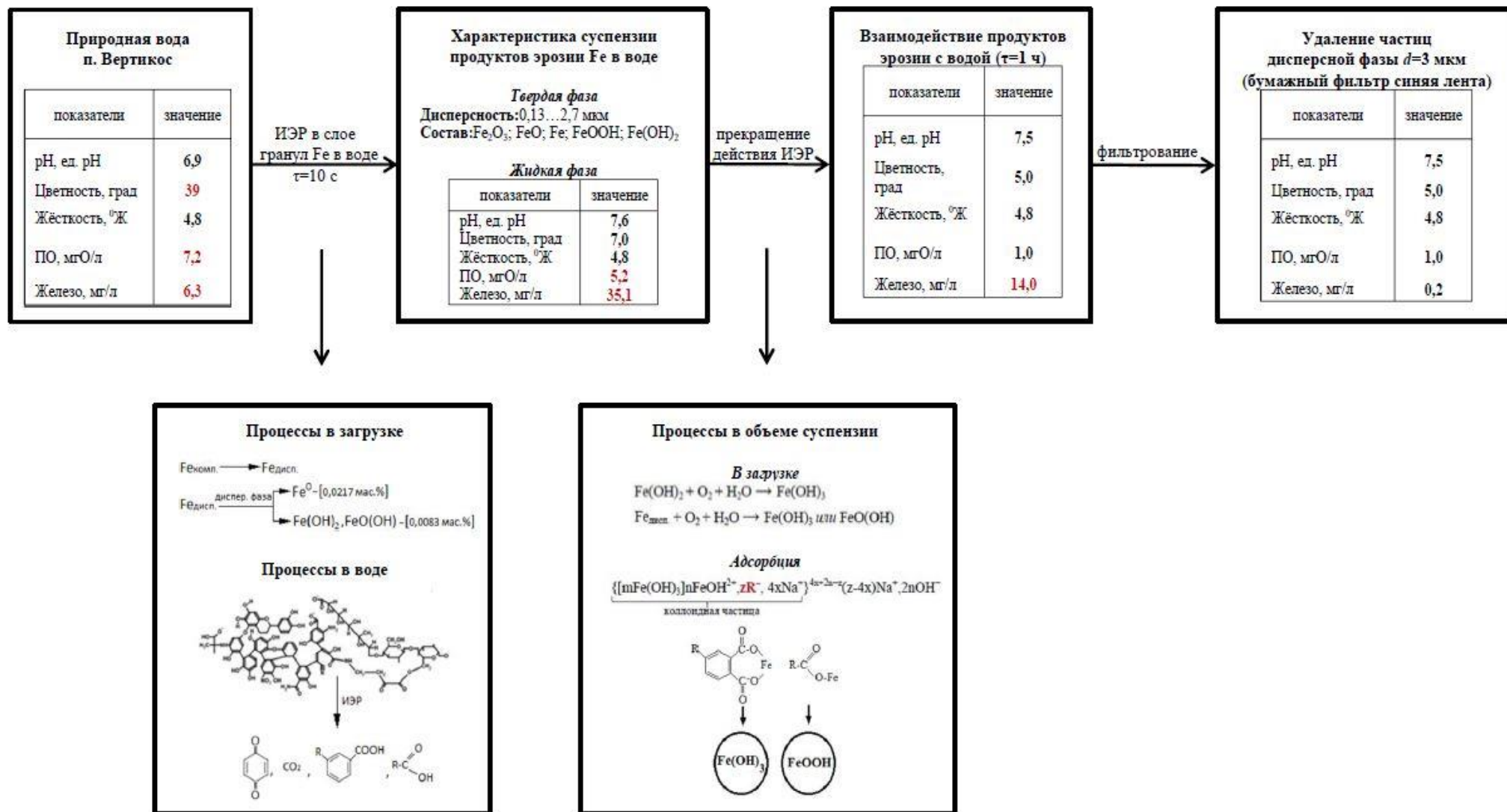


Рис. 3.31. Последовательность физико-химических процессов, протекающих при действии ИЭР в слое гранул железа на природную воду, содержащую гуминовые вещества

Выводы по главе 3

1. Природные воды, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения в населенных пунктах Томской и Тюменской областей, Ханты-Мансийского автономного округа, являются высокоцветными с большим содержанием гуминовых веществ и железа, многократно превышающим ПДК: цветность – в 3–6 раз, перманганатная окисляемость – в 1,5–2 раза, общее железо – в 7–40 раз. Гуминовые вещества в таких водах связывают в устойчивые соединения 15–40 % мас. железа от его общего содержания в воде и обуславливают низкую эффективность технологий очистки.

2. Экспериментально определены эффективные параметры обработки воды и растворов искровыми электрическими разрядами в слое гранул железа в лабораторной электроразрядной установке: амплитуда импульсного напряжения – 500 В, амплитуда тока разряда – 200 А, частота следования импульсов – 700 с^{-1} , длительность импульса – 20 мкс, толщина слоя гранул железа – 3 см, расстояние между питающими электродами – 10 см. При этих условиях достигалось равномерное распределение искровых разрядов по объему металлической загрузки реактора и протекал устойчивый во времени электроэрозионный процесс.

3. По результатам изучения зависимости массы эродированного железа от времени при действии искровых разрядов в слое гранул железа в воде получено эмпирическое уравнение, описывающее связь времени обработки гранул с содержанием железа в суспензии, и среднюю скорость процесса эрозии при заданных эффективных параметрах разряда. Средние размеры частиц, выделяющихся при эрозии гранул железа в раствор: порядка 50 % частиц имеют размеры от 1,3 до 2,7 мкм, а остальные – от 0,13 до 0,66 мкм.

4. На основании экспериментальных данных показано, что степень превращения модельных органических веществ при обработке растворов искровыми электрическими разрядами в слое гранул железа при одинаковых параметрах ИЭР и времени воздействия 30 с составила: для метиленового голубого – 84 %, фурацилина – 82 %, эозина ~100 %. Снижение концентрации модельных веществ происходит за счет окислительной деструкции при воздействии разряда, дальнейшей сорбции, коагуляции и совместного осаждения с соединениями железа.

5. Установлено массовое соотношение между содержанием растворенных гуминовых веществ в природных водах ($\text{pH}=6-8$) и содержанием общего железа, равное 1:5, при котором происходит формирование и коагуляция коллоидных частиц за счет взаимодействия продуктов гидролиза ионов железа с гуминовыми веществами.

6. Предложена схема процессов, протекающих при воздействии искровых разрядов в слое гранул железа на растворы, включающая две основные стадии: первая стадия – электроэрозия и деструкция органических веществ, протекает при действии разряда, является кратковременной ($\tau=10$ с); вторая стадия – более длительная, протекает после прекращения действия разряда ($\tau=1$ ч), включает процессы сорбции, коагуляции, осаждения, в результате которых содержание гуминовых веществ и железа в воде снижается до уровня ПДК и менее.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО РЕАКТОРА

В главе представлены методики расчета технологических параметров электроразрядного реактора, отстойника и фильтров, обеспечивающих очистку природных вод от гуминовых соединений. На основе проведенных расчетов предложена аппаратурно-технологическая схема, использование которой позволяет проводить очистку природных вод от гуминовых веществ до уровня ПДК.

4.1. Методика расчета реактора

Применение ИЭР для проведения процесса очистки воды имеет ряд преимуществ, главным из которых является отсутствие использования химических реагентов. При этом процесс очистки протекает таким образом, что в итоге из воды удаляются гуминовые вещества и железо.

Для проведения процесса очистки с использованием ИЭР необходимо разработать конструкцию проточного реактора, которая обеспечивает заданную производительность и предусматривает установку и замену токоподводящих электродов и металлической загрузки.

В качестве источника питания использовали источник высоковольтных импульсов, разработанный в лаборатория №12 ИФВТ ТПУ:

– импульсное напряжение, В	500
– максимальный ток разряда, А	200
– частота следования импульсов, с ⁻¹	700
– длительность импульса, мкс	20

Источник импульсного питания построен по принципу разряда емкостного накопителя через быстродействующий тиристор и разделительный трансформатор.

Заданной характеристикой процесса очистки воды является производительность установки (1-10 м³/ч). В зависимости от этого показателя варьируется пропускная способность единичных аппаратов, либо проектируется схема с рядом параллельно работающих аппаратов малой производительности.

ИЭР имеет свои особенности, которые необходимо учитывать при разработке методики расчета аппаратов.

1. За счет ИЭР в системе (подземная вода) протекают необратимые процессы деструкции высокомолекулярных гуминовых веществ и окислительно-восстановительные процессы.
2. Первая стадия обработки подземной воды искровым электрическим разрядом протекает быстро (до 10 с). Скорость этой стадии не лимитирует процесс в целом. При малом времени контакта необходимо организовать высокую скорость протекания воды через железную загрузку.
3. Вторая стадия процесса (лимитирующая) осуществляется с медленной скоростью, для её эффективного протекания необходимо время контакта воды с продуктами электроэрозии Fe до 1 часа.
4. Высокие скорости нагрева и последующего охлаждения металлических гранул и продуктов их эрозии в условиях искровых электрических разрядов. Энергия, выделяющаяся в систему в результате множественных искровых разрядов, затрачивается на протекания физико-химических процессов и выделяется в виде теплоты.
5. Эрозия под действием ИЭР на железную загрузку предполагает замену загрузки, корректировки высоты слоя в реакторе и возврат крупных частиц-продуктов эрозии после отстаивания в реактор ИЭР.

Таким образом, расчет реактора на заданную производительность состоит из следующих составляющих:

- расчет электрических и энергетических характеристик процесса;
- расчет гидродинамических характеристик реактора;
- конструктивный расчет аппарата.

4.1.1. Расчет электрических и энергетических характеристик процесса

При подведении высоковольтного импульсного напряжения к металлической загрузке реактора (слой гранул железа диаметром 3-5 мм), находящейся в среде с низкой проводимостью (вода), происходит пробой среды в виде множественных искровых разрядов по всему объему металлической загрузки (рис. 4.1).

Высокие значения введенной энергии обуславливают протекание комплекса физико-химических процессов в реакторе. Плазменные каналы диаметром порядка 50 мкм устанавливаются между металлическими гранулами приблизительно за 10 нс после приложения электрического поля, температура в каналах разряда может достигать 5000 К [126, 127]. Каналы окружены оболочкой парообразной воды с высоким давлением (до 30 МПа), которое является причиной формирования ударных волн и разрушения прилегающих участков металлических гранул (диспергирование). Плотность мощности введенной энергии в приэлектродных областях может достигать 10^4 – 10^5 Вт/мм², за счет чего нагрев материала загрузки происходит с высокой скоростью (10^9 – 10^{10} К/с). Температура локально нагретых участков металлических гранул поднимается выше точки кипения металла. При быстром уменьшении давления в конце импульса напряжения перегретые участки кипят, выбрасывая расплавленные капли металла и пар в воду [128]. При испарении металла происходит выброс разрушенного вещества в окружающую жидкую среду и образование дисперсных частиц.

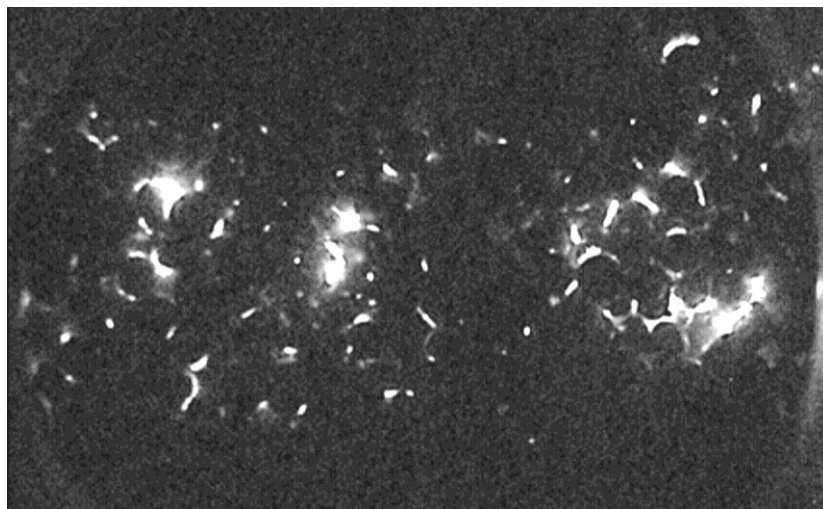


Рис. 4.1. Фотография искровых разрядов в слое гранул Fe в воде при подведении высоковольтного импульсного напряжения

Кроме кипения перегретых участков, эрозии металла также способствуют и другие процессы, включающие электромагнитные, электростатические и гидравлические силы, которые становятся существенными при импульсах тока выше 50 А [103]. Процесс эрозии может сопровождаться гидродинамическими возмущениями в среде, перемещением гранул, потерей проводимости существующих искровых каналов и формированием новых, а также

электромагнитным излучением в широком спектре: от радиоволн до ультрафиолетового излучения, ультразвуковым излучением в упругой среде, гидроударами, кавитацией и электрохимическим действием электрического тока [129, 130].

Таким образом, формирование искрового разряда в слое гранул Fe в воде является причиной протекания комплекса высокоэнергетических процессов, которые характеризуются:

- высокой скоростью локального нагрева материала загрузки в канале искрового разряда и последующего быстрого охлаждения в прилегающей воде;
- формированием многофазной системы, включающей твердое, жидкое, газообразное состояния и плазму, что обуславливает развитие быстропротекающих физико-химических процессов с участием материала гранул и воды;
- протеканием окислительно-восстановительных реакций с участием материала металлической загрузки и воды под действием потока электронов и ионов в разряде, включающих электрическое и термическое разложение воды, взаимодействие раскаленного Fe с жидкой и парообразной водой, окисление, деструкцию и гидролиз содержащихся в воде примесей;
- переносом материала железной загрузки реактора в воду и образованием суспензии продуктов эрозии Fe в воде, в которой частицы дисперсной фазы активно взаимодействуют с водой и содержащимися в ней примесями в течение определенного времени после прекращения разряда.

Проведем оценку энерговклада и энергозатрат перечисленных выше процессов, протекающих в условиях искрового разряда. Для расчетов использованы осциллограммы напряжения и тока, полученные при работе реактора (рис. 4.2). Электрические параметры приведены в табл. 4.1. При расчетах полагаем, что импульсы имеют прямоугольную форму.

Таблица 4.1. Параметры работы электроразрядного реактора с железной загрузкой

Напряжение при максимуме тока U_{cp} , В	Средний ток I_{cp} , А	Частота следования импульсов f , c^{-1}	Период $T=1/f$, с	Длительность импульса $t_{и}$, с	Длительность паузы $t_{п}$, с	Скважность $q=T/t_{и}$
500	180	700	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	71,5

С использованием данных табл. 4.1 можно определить среднюю развиваемую мощность P_{cp} при работе электроразрядного реактора по формуле [131]:

$$P_{\text{cp}} = U_{\text{cp}} \cdot I_{\text{cp}} / q = 500 \cdot 180 / 71,5 = 1258,7 \text{ Вт.}$$

Энергия одного импульса $W_{\text{и}}$ определяется соотношением [131]:

$$W_{\text{и}} = I_{\text{cp}} \cdot U_{\text{cp}} \cdot t_{\text{и}},$$

где I_{cp} и U_{cp} – средние значения силы тока и напряжения; $t_{\text{и}}$ – длительность импульса.

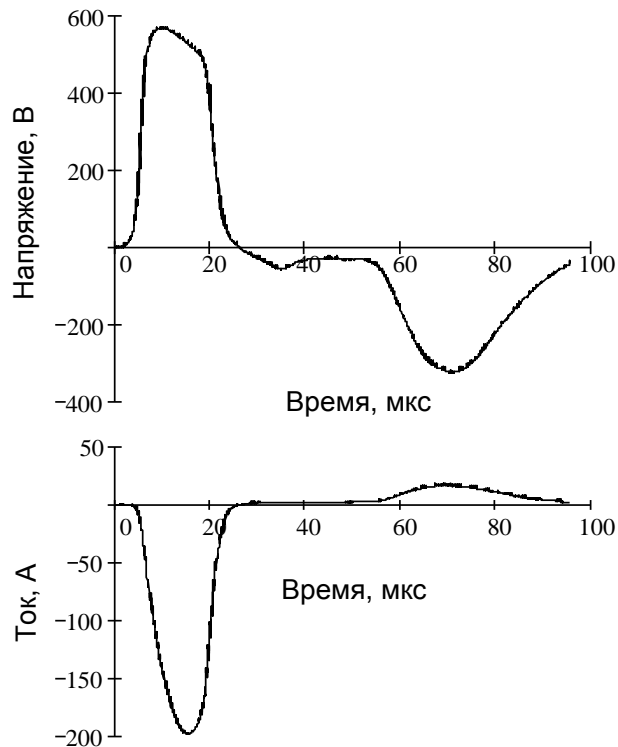


Рис. 4.2. Осциллограммы напряжения и тока при действии ИЭР на слой гранул Fe в воде

Расчет с использованием данных табл. 4.1 позволяет определить величину энергии одного импульса:

$$W_{\text{и}} = 180 \cdot 500 \cdot 20 \cdot 10^{-6} = 1,8 \text{ Дж.}$$

Расчет величины энергии, введенной при обработке воды в искровом разряде, проводили на основании данных Гл.3 при времени воздействия ИЭР 10 с. При частоте следования импульсов 700 с^{-1} энергия, введенная за 10 с, составляет:

$$W = 1,8 \cdot 700 \cdot 10 = 12600 \text{ Дж.}$$

Введенная энергия затрачивается на нагревание, плавление $Q_{\text{пл}}$ и испарение металла $Q_{\text{исп}}$, излучение $Q_{\text{изл}}$, нагревание воды $Q_{\text{нв}}$, эндотермические процессы разложения воды $Q_{\text{рв}}$ и гидроксидов $Q_{\text{рг}}$, деструкцию ГВ $Q_{\text{гв}}$:

$$W = Q_{\text{пл}} + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{изл}} + Q_{\text{нFe}} + Q_{\text{нв}} + Q_{\text{рв}} + Q_{\text{рг}} + Q_{\text{гв}}. \quad (4.1)$$

По экспериментальным данным (Гл. 3), за 10 с обработки воды в лабораторной разрядной установке объемом 600 см³ при приведенных выше электрических параметрах из железной загрузки (300 г) за счет электроэрозии в раствор переходит в среднем 300 мг (0,1 %) Fe, в том числе ~85% металлического Fe, остальное – окисленные формы. Принимаем при расчетах, что плавлению и диспергированию при данных условиях искрового разряда подвергается эта доля металла. На нагревание такой массы Fe до температуры плавления необходимо затратить количество теплоты:

$$Q_{\text{пл}} = [\Delta H_{\alpha\beta} + \Delta H_{\beta\gamma} + \Delta H_{\gamma\delta} + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{298}^{1808} C_p dT] \cdot m(\text{Fe})/M(\text{Fe}), \quad (4.2)$$

где $\Delta H_{\alpha\beta}$, $\Delta H_{\beta\gamma}$, $\Delta H_{\gamma\delta}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпии фазовых переходов при нагревании Fe до температуры плавления 1808 К, Дж/моль; C_p – средние изобарные теплоёмкости Fe в определенных температурных интервалах, Дж/моль·К [132]; $m(\text{Fe})$ – масса эродированного Fe, г; $M(\text{Fe})$ – молярная масса Fe, г/моль. При заданных параметрах эрозии $Q_{\text{пл}} = 444,75$ Дж.

По-видимому, содержание окисленных форм железа в воде за время воздействия ИЭР определяется количеством металла, которое подвергается испарению в искровом разряде. Доля расплавленного железа (~15 % мас.), которая при воздействии разряда испаряется, при дальнейшем контакте с водой подвергается окислению. Количество теплоты, необходимое для нагревания и испарения этой доли металла:

$$Q_{\text{исп}} = 0,15[\Delta H_{\text{исп}} + C_p(\text{Fe}_{\text{ж}}) \cdot \Delta T] m(\text{Fe})/M(\text{Fe}), \quad (4.3)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения, Дж/моль; $C_p(\text{Fe}_{\text{ж}})$ – средняя изобарная теплоёмкость жидкого Fe, Дж/моль·К. С учетом доли окисленного металла $Q_{\text{исп}} = 321,8$ Дж.

Из экспериментальных данных следует (Гл. 3), что за промежуток времени 10 с температура реакционной системы (металлическая загрузка + вода)

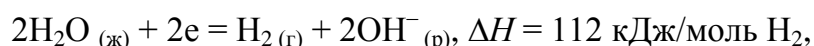
повышается в среднем на 4 градуса (нагревом стенок реактора за такой короткий промежуток времени пренебрегаем). Количество теплоты, затрачиваемой на нагревание металлической загрузки $Q_{\text{нFe}}$ и воды $Q_{\text{нв}}$ в реакторе, можно определить по выражениям:

$$Q_{\text{нFe}} = (C_{p, \text{Fe}} \Delta T) \cdot m(\text{Fe}) / M(\text{Fe}) \quad (4.4)$$

$$Q_{\text{нв}} = (C_{p, \text{H}_2\text{O}} \Delta T) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) \quad (4.5)$$

где $C_{p, \text{H}_2\text{O}}$ и $C_{p, \text{Fe}}$ – изобарные теплоемкости воды и Fe, соответственно. Расчетные значения $Q_{\text{нFe}}$ и $Q_{\text{нв}}$ равны 535,7 и 10040 Дж, соответственно.

Энергозатраты на разложение воды в искровых разрядах можно оценить по данным измерения концентрации водорода в газовой смеси, образующейся при работе электроразрядного реактора (Гл.3). В соответствии с результатами анализа газа, в течение 10 с работы реактора выделяется в среднем 60 см^3 водорода. Этот объем H_2 складывается из водорода, образующегося при электролизе воды в разряде, и водорода, образующегося при взаимодействии раскаленных продуктов эрозии Fe с водой. Доля водорода, образующегося при взаимодействии Fe с водой, может быть оценена по содержанию окисленных форм Fe в продуктах эрозии ($\sim 45 \text{ мг}$) и составляет порядка 20 см^3 . Следовательно, за счет электролиза воды образуется $\sim 40 \text{ см}^3 \text{ H}_2$. Расчет теплового эффекта этого процесса проводится по уравнению:



тогда

$$Q_{\text{рв}} = \frac{V(\text{H}_2) \cdot \Delta H \cdot 273}{22,4 \cdot 298} \quad (4.6)$$

Значение $Q_{\text{рв}} = 183,2 \text{ Дж}$.

Количество теплоты, затрачиваемой на разложение гидроксидов железа $Q_{\text{рг}}$, образующихся в процессе эрозии металла, рассчитывали по уравнению:

$$Q_{\text{рг}} = 0,15 \cdot \Delta H \cdot m(\text{Fe}) / M(\text{Fe}) \quad (4.7)$$

где $m(\text{Fe})$ – масса эродированного Fe, г; коэффициент 0,15 – доля окисленных форм от содержания общего железа в продуктах эрозии; ΔH определялось из уравнения реакции $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{к})} = \text{FeO}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $Q_{\text{рг}} = 13,8 \text{ Дж}$. При расчете теплот разложения других гидроксидов железа получаются близкие значения. Величина $Q_{\text{рг}}$ свидетельствует о том, что затраты энергии на реакции разложения и деструкции примесей в воде незначительны.

По уравнениям (4.2–4.7) определялись все слагаемые уравнения (4.1), что является суммой величин теплот физико-химических процессов. Рассчитанная по уравнению (4.1) величина введенной энергии составляет 11539,25 Дж, что с учетом сделанных допущений и погрешности измерений хорошо согласуется с величиной энергии ($W = 12600$ Дж), введенной в систему за промежуток времени работы реактора 10 с.

Из расчетов следует, что при относительно низких значениях энергии импульса (1,8 Дж) за счет эрозии в воду переходит количество железа, достаточное для протекания процессов удаления ГВ. Эффективная доля энергии, затрачиваемая на эрозию железа, составляет порядка 6 %. При этом значительная доля введенной энергии (~85 %) переходит в теплоту и расходуется на нагревание воды ($Q_{\text{нв}}$) и металлической загрузки ($Q_{\text{нFe}}$). Судя по полученным расчетным данным, затраты энергии на излучение относительно малы. Дополнительное охлаждение работающего проточного электроразрядного реактора не требуется. Нагревание воды на 3-5 градусов за время пребывания в зоне разряда ускоряет гидролитические и коагуляционные процессы, что способствует повышению эффективности очистки воды.

4.1.2. Расчет массы металлической загрузки реактора

На основании данных, полученных с использованием лабораторной установки в Гл. 3, проведен расчет материального баланса процесса электроразрядной очистки воды. При усредненных параметрах слоя металлических гранул в реакторе (межэлектродное расстояние – 10 см, толщина слоя – 3 см) и производительности 1 м³/ч объемная скорость воды через слой металлической загрузки равна 0,278 дм³/с, обрабатываемый объем воды при времени пребывания воды в зоне разряда 10 с составляет 2,78 дм³. Для обработки такого объема воды требуется 1,39 кг гранул железа. При увеличении производительности аппарата до 10 м³/ч потребуется 13,9 кг металлической загрузки.

При электроразрядной обработке воды с производительностью 1 м³/ч из железной загрузки реактора в воду за 1 ч за счет электроэрозии выделяется 500 г железа в виде частиц микронных и субмикронных размеров. Доля металлических частиц, которые быстро осаждаются и могут быть возвращены в загрузку реактора,

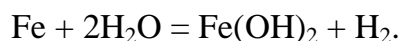
составляет порядка 50 % мас. (250 г). Следовательно, требуемая дополнительная масса железных гранул для корректировки рабочего слоя реактора – 250 г/м³·ч.

Таким образом, конструкция электроразрядного реактора должна представлять собой набор блоков со сменными ёмкостями для металлических гранул, выполненными из перфорированного (сетчатого) диэлектрического материала. Для каждого блока должна быть предусмотрена возможность отключения питания для замены или корректировки металлической загрузки.

4.1.3. Расчёт газовыделения

Смесь водорода с воздухом является взрывоопасной при концентрации водорода в диапазоне 4–96,4 об. %. Предельно допустимая взрывобезопасная концентрация (ПДВК) водорода для производственных помещений, согласно СНиП 31-03-2001 [133], принимается равной 10 % от нижнего предела взрываемости, т. е. 0,4 об. %.

Учет выделения водорода в технологии электроразрядной обработки воды необходим для определения необходимости организации принудительной вентиляции производственных помещений. Как показано в вышеприведенных расчетах (п. 4.1.1), в процессе электроразрядного разложения воды за 10 с работы реактора образуется порядка 40 мл водорода. Взаимодействие высокодисперсной фракции продуктов электроэрозии Fe с водой приводит к дополнительному образованию водорода. Расчет объема H₂ проведен по уравнению реакции:



Исходя из содержания железа в воде в окисленной форме после воздействия ИЭР в среднем 45 мг (0,0008 моль), объем водорода, выделяющегося при взаимодействии с железом в ходе эрозии составляет:

$$V(\text{H}_2) = 0,0008 \cdot 22,4 \cdot 293 / 273 = 0,019 \text{ дм}^3.$$

При взаимодействии диспергированного железа непосредственно после прекращения действия разряда содержание металлического Fe в суспензии продуктов эрозии уменьшается на ~10 % мас. Этой массе железа (30 мг) соответствует 13 мл H₂. Из данных Гл.3 следует, что в газе в свободном пространстве реактора при воздействии разряда на воду в течение 10 с накапливается до 20 об. % (60 мл) водорода. Следовательно, непрерывная работа

реактора с заданной производительностью $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ в течение 1 ч будет сопровождаться образованием порядка 33 дм^3 водорода. Кроме того, при дальнейшем отстаивании воды частицы эродированного железа продолжают взаимодействовать с водой, на каждый 1 м^3 воды будет выделяться $\sim 21 \text{ дм}^3 \text{ H}_2$.

Таким образом, в течение 1 ч при непрерывной работе реактора в системе происходит образование порядка $0,05 \text{ м}^3$ водорода, что требует предусмотреть систему отвода газа из свободного пространства реактора.

Концентрация водорода C_{H_2} (об. %) в воздухе помещения, в котором работает реактор, в случае выброса газа из реактора может быть рассчитана по формуле [133]:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2} \cdot 100\%}{K_{\text{в.о}} \cdot V_{\text{пом}}}, \quad (4.8)$$

где $K_{\text{в.о}}$ – кратность воздухообмена, $V_{\text{пом}}$ – объем помещения, м^3 .

При часовой кратности воздухообмена ($K_{\text{в.о}}$), принятой за единицу при естественной вентиляции, и заданных размерах помещения $5,0 \times 3,0 \times 2,5 \text{ м}$, объем которого $V_{\text{пом}} = 37,5 \text{ м}^3$, концентрация водорода в помещении составит $0,13 \text{ об. \%}$. Эта величина намного меньше нормы ($\text{ПДВК} < 0,4$). Следовательно, организация принудительной вентиляции производственных помещений не требуется.

4.1.4. Расчет гидродинамических характеристик и конструктивный расчет аппарата

Конструкция и размеры экспериментальной лабораторной установки, использованной для исследования процесса воздействия ИЭР на подземную воду в статических условиях, рассчитывались таким образом, чтобы обеспечить производительность установки в динамическом режиме. При принятой геометрической форме межэлектродного расстояния 10 см , соответствующей принципу эквидистантности токоподводящих электродов, была рассчитана скорость движения потока воды в свободном сечении загрузки из металлических гранул.

Действительную скорость жидкости в каналах между гранулами металлической загрузки определить трудно, поэтому целесообразно выразить ее через скорость, условно отнесенную к полному поперечному сечению слоя или

аппарата. Эта скорость, равная отношению объемного расхода жидкости ко всей площади поперечного сечения слоя, является фиктивной скоростью w_0 [134].

Для расчета действительной скорости условно пренебрегаем кривизной каналов, по которым движется жидкость в слое, примем среднюю длину каналов равной $h_{сл}$ слоя ($\alpha_k=1$). При этом суммарное сечение каналов составляет $\frac{S \cdot h_{сл} \cdot \varepsilon}{h_{сл}} = S \cdot \varepsilon$. Произведение этого сечения на скорость w в каналах равно объемному расходу, который можно определить также произведением $S w_0$. Отсюда:

$$S \cdot \varepsilon \cdot w = S \cdot w_0$$

Зависимость между действительной и фиктивной скоростью выражается соотношением:

$$w = \frac{w_0}{\varepsilon}$$

Величина ε в значительной степени зависит от способа загрузки слоя. При свободной засыпке слоя шарообразных частиц доля свободного объема может быть в среднем принята $\varepsilon=0,4$. Порозность слоя зависит от соотношения диаметров частиц к диаметру аппарата. Обычно при моделировании промышленных установок диаметр аппарата должен превышать диаметр частиц в 8–10 раз. В этом случае можно пренебречь так называемым пристеночным эффектом, учитывающим изменение ε при меньшей плотности упаковки частиц у стенок аппарата [135].

Расчет действительной скорости потока для сечения $S=0,2 \text{ м}^2$ проводили по формуле [134]:

$$w = \frac{Q}{3600 \cdot S \cdot \varepsilon}, \quad (4.9)$$

в которой расход воды на очистку принят равным $1 \text{ м}^3/\text{ч}$, соответствующим единичной производительности Q установки и выражен в $\text{м}^3/\text{ч}$. Расчет по формуле (4.9) дает величину скорости воды в свободном сечении загрузки, равной $0,0035 \text{ м/с}$. Следовательно, если учесть, что время первой стадии процесса (воздействие ИЭР) составляет 10 с , то необходимая высота железной загрузки составляет порядка 3 см , что и было реализовано в лабораторной установке.

При эрозии металлических гранул образуются полидисперсные частицы существенно меньшего размера, поэтому необходимо определить скорость уноса частиц определенного эквивалентного диаметра. При реальной работе установки часть частиц будет уноситься со средой, если скорость осаждения меньше скорости уноса. Вместе с тем, когда скорость осаждения частиц больше скорости уноса, крупная фракция будет оставаться в слое загрузки аппарата. Из результатов расчета распределения частиц по размерам (раздел 3.2.1.) следует, что 50% частиц имеет размер менее 0,66 мкм и 50% - частицы с условным диаметром более 0,66 мкм.

В зависимости от значений действительной скорости среды в слое может наблюдаться унос с водой части твердой фазы, образующейся в результате ИЭР. Случай массового уноса частиц реализуется при достижении скорости потока значений скорости уноса $w_{св}$. Можно записать, что $w_0 > w_{св}$. Скорость уноса определяется так же, как скорость осаждения. Для ламинарной области:

$$w_{oc} = \frac{d^2 g (\rho_m - \rho)}{18\mu}, \quad (4.10)$$

где d – диаметр частиц, g – ускорение свободного падения, ρ_m и ρ – плотности частиц и жидкости, μ – динамическая вязкость жидкости. Это выражение можно получить из закона Стокса [135–137].

Для автомодельной области:

$$w_{oc} = 5,46 \sqrt{\frac{d(\rho_m - \rho)}{\rho}}.$$

Из результатов расчета следует, что скорость уноса металлических гранул с диаметром 3 мм для значений скорости осаждения составляет 0,765 м/с, что существенно выше, чем скорость движения жидкости в каналах зернистого слоя. Таким образом, движение жидкости происходит через стационарный слой шарообразных частиц (гранул) без псевдооживления.

Для выбора расчетного уравнения, соответствующего данной области протекания процесса, необходимо предварительно знать величину критерия Рейнольдса Re . Для определения Re применим метод П.В. Лященко, который основан на использовании критерия Архимеда Ar [135–137]:

для ламинарной области: $Re = \frac{Ar}{18}$;

для переходной области: $Re = 0,152Ar^{0,715}$;

для автомодельной области: $Re = 1,74\sqrt{Ar}$;

критерий Архимеда: $Ar = \frac{d^2 \rho^2 g}{\mu^2} \cdot \frac{\rho_m - \rho}{\rho}$.

Скорость осаждения несферических частиц меньше, чем сферических. Для учета этого используют поправочный коэффициент, который называют коэффициентом формы, φ . Коэффициент φ определяется опытным путем. Для технологических расчетов можно воспользоваться следующими значениями коэффициента φ :

для частиц округлой формы 0,77;

для угловатых частиц 0,66;

для продолговатых частиц 0,58;

для пластинчатых частиц 0,43.

Учитывая, что при ИЭР образуются частицы, по форме близкие к шарообразным, можно принять коэффициент $\varphi=1$.

Для определения значений критерия Рейнольдса необходимо рассчитать эквивалентный диаметр каналов, по которым движется жидкая фаза. Эквивалентный диаметр $d_{\text{эКВ}}$ соответствует суммарному поперечному сечению каналов в зернистом слое и может быть определен следующим образом. Доля свободного объема (порозность) определяется [134, 135]:

$$\varepsilon = \frac{(V - V_0)}{V},$$

где V – общий объем, занимаемый зернистым слоем; V_0 – объем, занимаемый частицами, образующими слой.

Объем слоя рассчитывается следующим образом:

$$V = S \cdot h_{\text{сл}},$$

$$V_0 = S \cdot h_{\text{сл}} (1 - \varepsilon).$$

Следовательно, свободный объем слоя будет равен:

$$V_{\text{св}} = S \cdot h_{\text{сл}} \cdot \varepsilon.$$

Поверхность частиц, равная поверхности образуемых ими каналов, равна:

$$S_q = S \cdot h_{cl} \cdot a,$$

где a – поверхность элементов, находящаяся в единице объема, занятого слоем.

Для того, чтобы определить величину суммарного сечения каналов слоя, или величину свободного сечения слоя, необходимую для вычисления $d_{эКВ}$, нужно разделить свободный объем слоя $V_{св}$ на длину каналов. Но их длина не одинакова и должна быть усреднена. Если средняя длина каналов превышает общую высоту слоя в α_k раз, то средняя длина каналов равна $\alpha_k h$, а свободное сечение слоя составляет:

$$S_{св} = \frac{S \cdot h_{cl} \cdot \varepsilon}{\alpha_k h_{cl}} = \frac{S \cdot \varepsilon}{\alpha_k},$$

где α_k – коэффициент кривизны каналов.

Следовательно, эквивалентный диаметр каналов в зернистом слое можно выразить соотношением:

$$d_{эКВ} = \frac{4 \left(\frac{S \cdot \varepsilon}{\alpha_k} \right)}{\frac{S \cdot a}{\alpha_k}} = \frac{4\varepsilon}{a}, \quad (4.11)$$

где $\frac{S \cdot a}{\alpha_k}$ – смоченный периметр свободного сечения слоя, a – площадь поверхности.

Эквивалентный диаметр также может быть выражен через диаметр частиц, образующих слой. Средний объем одной частицы равен:

$$V_q = \frac{1 - \varepsilon}{n} = \frac{\pi d^3}{6}, \quad (4.12)$$

а ее поверхность

$$S_q = \frac{a}{n} = \frac{\pi d^2}{\Phi},$$

где d – диаметр шара, Φ – фактор формы (для шара $\Phi=1$), n – число частиц в единице объема слоя.

Тогда отношение поверхности частицы к ее объему будет равно:

$$\frac{a}{1 - \varepsilon} = \frac{6}{\Phi d}.$$

Отсюда:

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{\Phi d}.$$

Подставляем полученное значение в уравнение (4.11), получим:

$$d_{\text{экв}} = \frac{2\Phi\varepsilon d}{3(1-\varepsilon)}. \quad (4.13)$$

В действительности величина w меньше скорости жидкости в реальных каналах, причем тем в большей степени, чем больше коэффициент кривизны α_k . Однако это различие не оказывает существенного влияния на вид расчетного уравнения для гидравлического сопротивления $\Delta p = \lambda \frac{l}{d_{\text{экв}}} \cdot \frac{\rho w^2}{2}$, поэтому в данное уравнение подставляют w , согласно выражению (4.11), а вместо длины каналов – общую высоту слоя $h_{\text{сл}}$. Тогда получим [134, 135]:

$$\Delta p = \lambda \frac{h_{\text{сл}}}{\left[\frac{2\Phi\varepsilon d}{3(1-\varepsilon)}\right]} \cdot \frac{\rho \left(\frac{w_0}{\varepsilon}\right)^2}{2}, \quad \text{или} \quad \Delta p = \frac{3(1-\varepsilon)}{2\varepsilon^2\Phi} \lambda \frac{h_{\text{сл}}}{d} \cdot \frac{\rho w_0^2}{2}.$$

Следует отметить, величина коэффициента сопротивления λ зависит от гидродинамического режима, определяемого величиной критерия Рейнольдса. В данном случае выражение для критерия Рейнольдса имеет вид:

$$\text{Re} = \frac{w_0 4\varepsilon\rho}{\varepsilon a \mu} = \frac{4W}{a\mu},$$

где W – массовая скорость жидкости, отнесенная ко всему сечению аппарата, кг/(м²с).

Известен ряд зависимостей для расчета коэффициента сопротивления λ при различных режимах движения жидкости через слой [135]. Для всех режимов движения существует обобщенное уравнение:

$$\lambda = \frac{133}{\text{Re}} + 2,34. \quad (4.14)$$

Вместе с тем, при движении жидкости через зернистый слой турбулентность в нем развивается значительно раньше, чем при течении по трубам. При этом между ламинарным и турбулентными режимами нет явного перехода. Ламинарный режим практически существует при $\text{Re} < 50$. В данном режиме для зернистого слоя $\lambda = Ar/\text{Re}$. При $\text{Re} > 7000$ наступает автомодельная область турбулентного режима

движения в зернистом слое, когда можно пренебречь первым членом в правой части уравнения (4.14) и $\lambda=2,34=\text{const}$.

Расчет критерия Рейнольдса для потока через железную загрузку по выражению $Re = \frac{wd_{\text{экв}}\rho}{\mu}$ дает значение менее 50, что соответствует ламинарному режиму движения жидкости в каналах зернистой загрузки. Определение скорости уноса частиц при таком значении Re следует проводить по уравнению (4.10).

Расчет скорости уноса (осаждения) целесообразен для эродированных частиц, имеющих диаметр более 2,7 мкм. Рассчитанная по выражению (4.10) скорость уноса частиц составляет $0,4 \cdot 10^{-4}$ м/с, что на порядок меньше действительной скорости потока. Следовательно, все образующиеся частицы в результате ИЭР должны уноситься с жидкой фазой из реактора в следующие по ходу потока аппараты схемы. Таким образом, для улавливания мелких частиц и удовлетворения требованию обеспечения экспериментально обоснованного времени контакта продуктов эрозии Fe с водой необходимо предусмотреть стадию отстаивания воды с целью удаления из системы частиц-продуктов эрозии и в схеме использовать аппарат-отстойник.

При изменении числа мелких частиц в слое будет изменяться его порозность и, соответственно, значения реальной скорости движения среды, значения Re и коэффициента сопротивления. В условиях эксплуатации реактора ИЭР реально будет изменяться диаметр дроби и, следовательно, эквивалентный диаметр каналов и их конфигурация. При этом порозность слоя можно считать величиной неизменной [134].

С учетом проведенных расчетов необходимо детализировать конструкцию реактора. Следует учесть герметичную установку и легкую замену токоподводящих электродов, отсутствие застойных зон в слое загрузки, равномерное гидравлическое сопротивление по сечению аппарата, поддержание заданного уровня воды, позволяющего покрывать весь слой загрузки гранул.

Наиболее оптимально этим требованиям удовлетворяет конструкция реактора идеального вытеснения вертикального исполнения и нижним подводом потока (рис.4.3). Сечение аппарата прямоугольной формы задается из условия

расстояния между электродами 10 см. Корпус реактора должен быть изготовлен из диэлектрического материала (винипласт, капролон и др.).

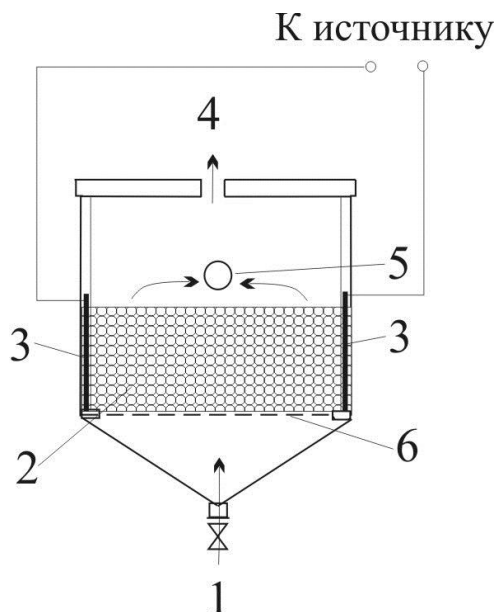


Рис. 4.3. Схема электроразрядного реактора для обработки природных вод искровыми разрядами: 1 – вход воды; 2 – гранулы железа, 3 – токоподводящие электроды, 4 – выход газа, 5 – выход воды, 6 – сетка и решетка

Поскольку заданная производительность установки может быть различной, в схеме установки по очистке воды необходимо предусмотреть несколько реакторов (реакторный блок) с общими коллекторами подвода и отвода воды и газа и индивидуальной запорной арматурой. Блоки с металлической загрузкой предполагают возможность коррекции толщины слоя металлических гранул при отключенном электрическом питании реактора и прекращении подачи воды.

4.2 Расчет отстойника

Расчет отстойника проводится с учетом скорости осаждения частиц мелкой фракции. Поэтому время пребывания дисперсной системы в аппарате должно быть больше времени осаждения частиц наименьшего размера в слое воды заданной толщины. Для расчета определяющими факторами являются скорость осаждения (уравнение 4.10), производительность и площадь осаждения:

$$Q = F \cdot w_{oc},$$

где Q – производительность; F – площадь отстойника; w_{oc} – скорость осаждения частиц.

Для дисперсной системы, образующейся в электроразрядном реакторе, с частицами гидроксида железа наименьшего размера $0,13 \text{ мкм}$ ($\rho_m = 3900 \text{ кг/м}^3$; $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$; $d = 0,13 \cdot 10^{-6} \text{ м}$; $\mu = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$) скорость осаждения, рассчитанная по уравнению (4.10), составляет $1,37 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$ ($0,5 \text{ мм/ч}$). При заданной производительности $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ площадь горизонтального отстойника должна составлять 2015 м^2 . Увеличение производительности приведет к значительному увеличению площади осаждения, что нецелесообразно при разработке и реализации технологии очистки воды. В связи с этим предложено использовать отстойник с тонкослойным модулем, что позволяет существенно повысить эффективность осаждения коллоидных частиц гуминовых веществ и гидроксида железа [138].

При работе электроразрядного реактора в воду поступают продукты эрозии железа, размер частиц которых варьируется в широком диапазоне – от $0,13 \text{ мкм}$ до $2,7 \text{ мкм}$ согласно данным, представленным в п. 3.2.1. Поэтому для увеличения эффективности процесса осаждения отстойник должен состоять из двух блоков: 1) блок для осаждения микронных металлических частиц; 2) тонкослойный модуль, в котором коагулируют и осаждаются субмикронные частицы (рис. 4.4). Осаждение микронных металлических частиц ($\rho_m = 7800 \text{ кг/м}^3$; $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$; $d = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$; $\mu = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$) в первом блоке происходит относительно быстро, расчет по уравнению (4.10) показывает, что за 1 ч происходит осветление слоя воды 12 см и более.

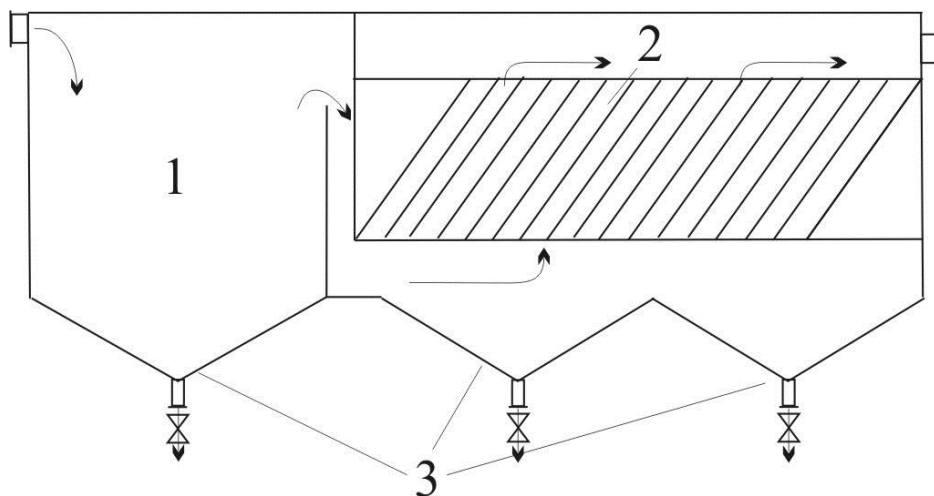


Рис. 4.4. Схема отстойника: 1 – осадительная камера для грубодисперсных частиц, 2 – тонкослойный модуль, 3 – приемки для сбора и выгрузки осадка (стрелками показано направление потока воды)

Существенным фактом для осаждения субмикронных частиц является то, что в течение ~ 1 ч происходит агрегирование частиц, содержащихся в воде после выхода из электроразрядного реактора, они могут достигать размеров порядка десятков микрометров. Скорость осаждения частиц такого размера увеличивается, время осаждения – значительно сокращается.

Предлагаемый второй блок отстойника – тонкослойный модуль, объем которого разделен наклонными параллельными пластинами на отдельные слои-ярусы. В соответствии со СНиП [138], угол наклона пластин составляет $55\text{--}60^\circ$, что обеспечивает эффективную работу отстойника. В каждом из них происходит отстаивание воды, а благодаря наклону пластин — удаление (сползание) выделенного осадка.

По экспериментальным данным времени осаждения τ дисперсной фазы при заданной высоте жидкости h рассчитывается гидравлическая крупность в мм/с [138]:

$$w_{oc} = \frac{h}{\tau}.$$

Полученное значение составляет $0,042$ мм/с ($2,5$ мм/мин).

Производительность одной секции q_1 горизонтального тонкослойного отстойника рассчитывается по формуле:

$$q_1 = 3,6 \cdot k \cdot H_{\text{бл}} \cdot B_{\text{бл}} \cdot v_{\text{п}},$$

где k – коэффициент использования объема; $H_{\text{бл}}$ – высота тонкослойного блока, м; $B_{\text{бл}}$ – ширина тонкослойного блока, м; $v_{\text{п}}$ – скорость рабочего потока жидкости, мм/с (меньше w_{oc}). Расход воды в одной секции при заданных производительности установки 1 м³/ч, высоте $0,8$ м и ширине $1,5$ м блока составляет $0,0675$ м³/ч.

Число секций тонкослойного блока определяется отношением производительности аппарата к производительности секции $n=Q/q_1$. При $Q=1$ м³/ч тонкослойный модуль должен состоять из 15 секций:

$$n = \frac{1 \text{ м}^3}{0,0675 \text{ м}^3 / \text{ч}} = 14,8 \approx 15 \text{ секций}.$$

Высота тонкослойного модуля ($H_{\text{бл}}$) для 15 секций при расстоянии между пластинами 5 см определяется соотношением:

$$H_{\text{бл}} = L_{\text{пл}} \cdot \sin \alpha,$$

где α – угол наклона; $L_{\text{пл}}$ – длина пластины. При угле наклона 60° высота согласуется с заданной $H_{\text{бл}} \approx 0,8$ м.

Длину пластины в блоке можно определить по формуле:

$$L_{\text{пл}} = q_1 / (B_{\text{бл}} \cdot h),$$

где h – расстояние между пластинами (0,05 м), $L_{\text{пл}}=0,9$ м.

Длина всего тонкослойного блока рассчитывается по формуле:

$$L_6 = n \cdot h + q_1 \cdot \cos \alpha,$$

где n – число секций. $L_6 = 1,2$ м.

Общая длина отстойника (строительная) определяется суммой

$$L_{\text{стр}} = L_6 + l_1 + l_2,$$

где l_1 – осадительная камера (для грубого осадка); l_2 – промежуток между осадительной камерой и тонкослойным блоком (рис. 4.4). При заданных параметрах отстойника его общая длина составляет 2,5 м.

Общая высота отстойника (строительная) определяется суммой:

$$H_{\text{стр}} = h_1 + H_{\text{бл}} + h_3 + h_4,$$

где h_1 – высота слоя воды над блоком; $H_{\text{бл}}$ – высота блока; h_3 – высота под блоком; h_4 – глубина приемков (рис. 4.4). Расчетная высота составляет $H_{\text{стр}} = 1,38$ м.

Масса наработанного грубодисперсного осадка в приемке осадительной камеры 1 (рис. 4.4) при производительности $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ составит в среднем 250 г/ч, масса осадка в приемках под тонкослойным модулем – около 250 г/ч. Из осадительной камеры грубодисперсный осадок металлических частиц предложено возвращать в загрузку реактора. Высокодисперсный осадок из тонкослойного модуля может быть переработан путем высушивания и прокаливания в оксиды железа для дальнейшего использования в катализе, при производстве высокодисперсных металлических порошков, пигментов и др.

4.3. Выбор фильтра

При относительно небольшой производительности ($1-10 \text{ м}^3/\text{ч}$) по очищаемой воде фильтрующие аппараты характеризуются сравнительно небольшими размерами, быстротой изготовления и монтажа. Для фильтрования воды,

выходящей из отстойника, целесообразно выбрать напорный фильтр, который применяется для удаления грубодисперсных и коллоидных примесей в технологии обезжелезивания воды. В качестве фильтрующих загрузок могут использоваться керамзит, кварцевый песок и горелая порода, сравнительные характеристики которых представлены в табл. 4.2. Наиболее часто в качестве фильтрующей загрузки применяется дробленый керамзит (ГОСТ 9757-90), сочетающий хорошие фильтрующие характеристики с малой стоимостью.

Напорные фильтры в настоящее время выпускаются промышленностью в укомплектованном всеми обслуживаемыми устройствами виде, поэтому их расчет обычно сводится к определению общей расчетной площади фильтрования, выбору размера фильтра и вычислению межпромывочного периода работы фильтра.

Таблица 4.2. Технические характеристики фильтрующих загрузок [139]

Характеристики	Горелая порода	Керамзит	Кварцевый песок
Насыпная масса, кг/м ³	1250–1400	450–550	680–720
Размер гранул, мм	0,5–1,2	0,8–1,8	0,5–1,0
Пористость, %	52–60	49–74	32–42
Плотность, кг/м ³	2400	700	2600
Прочность на истираемость, %	0,5	2,2	0,5
Коэффициент формы зерна	2,1	1,7	1,14
ζ-потенциал частиц, мВ	–145	–200	–172
Цена за 1 кг, руб.	4,85	5,56	17,64

Для небольшой производительности предлагаемой установки для очистки воды выбираем напорный фильтр марки «ФПН-0,3», предназначенный для очистки воды в системах водоснабжения и системах очистки сточных вод от взвешенных веществ и других загрязнителей путем механической фильтрации [139, 140]. Основные технические характеристики фильтра представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Технические характеристики фильтра ФПН-0,3

Характеристики	ФПН-0,3
Максимальная производительность, м ³ /ч	1,2
Вид загрузки	Дробленый керамзит с диаметром зерен (0,8–2) мм
Периодичность замены загрузки	Не чаще одного раза в 10 лет при работе в номинальном режиме
Высота загрузки, м	0,5
Высота фильтра, м	0,8
Диаметр фильтра, м	0,3
Стоимость фильтра из стали 10Г2, тыс. руб.	31

Для определения площади фильтрования рассчитываем суммарную поверхность зерен в единице объема загрузки (w) по формуле

$$w = \frac{\alpha b(1 - m)}{d},$$

где α – коэффициент формы зерен; m – пористость загрузки; d – диаметр шарообразных частиц, эквивалентных по объему зернам загрузки.

Поверхность фильтрования может быть рассчитана по формуле

$$F = \frac{\alpha b(1 - m)}{d} \cdot V_{\text{загр}},$$

где $V_{\text{загр}}$ – объем загрузки, м³.

Скорость фильтрования определяется соотношением:

$$V_{\text{раб}} = \frac{Q}{F},$$

где Q – заданный расход обрабатываемой воды, м³/ч.

Межпромывочный период работы фильтра в часах при известной объемной грязеемкости фильтрующей загрузки можно определить по формуле:

$$T = \frac{h\Gamma p 10^3}{V_{\text{раб}} C},$$

где h – высота слоя фильтрующего материала; C – концентрация взвешенных веществ в фильтруемой воде, мг/дм³; Gr – грязеемкость фильтрующего материала, 1–3 кг/м³.

4.4. Описание аппаратурно-технологической схемы для удаления гуминовых веществ из природных вод

На основании расчета основных аппаратов (электроразрядный реактор, отстойник, фильтр) предложена аппаратурно-технологическая схема установки для очистки природных вод от гуминовых веществ (рис. 4.5). Процесс очистки природной воды включает несколько ступеней.

Первая ступень очистки. Электроразрядный реактор (1), включающий два электроэрозионных блока (3), предназначен для деструкции гуминовых веществ, образования продуктов эрозии железа и контакта продуктов эрозии с гуминовыми веществами. Исходная вода подается в реактор снизу через коллектор. Далее вода по реактору перемещается снизу вверх и проходит через электроэрозионные блоки, импульсное напряжение подается на электроды (4). В объеме слоя металлической загрузки (3) при действии каждого импульса формируются множественные электрические разряды, при этом в воду диспергируются частицы из гранул металла и происходит образование суспензии, состоящей из частиц эродированного металла. Далее образующаяся суспензия с водой поступает в отстойник. Состав дисперсной фазы в суспензии (500 г/м³) на выходе из реактора: частицы Fe микронных размеров (1–2,7 мкм, доля в продуктах эрозии 50 % мас.), субмикронная фракция (0,13–1 мкм, доля в продуктах эрозии 42,5 % мас., состав: 85 % мас. – металлическое Fe, остальное – оксигидроксиды Fe), растворимые ионные формы (7,5 % мас. от доли Fe, подвергнувшегося электроэрозии).

Вторая ступень очистки. Из электроразрядного реактора вода поступает в отстойник (6), в осадительной камере (7) происходит осаждение грубодисперсных продуктов эрозии (~50 мас. % продуктов эрозии железа) и осветление воды. В нижней части камеры (7) предусмотрен кран (клапан) для гидровыгрузки продуктов эрозии, которые возвращают в электроразрядный реактор (1). Далее вода поступает в тонкослойный блок (8). Вода поступает снизу вверх, двигаясь между пластинами.

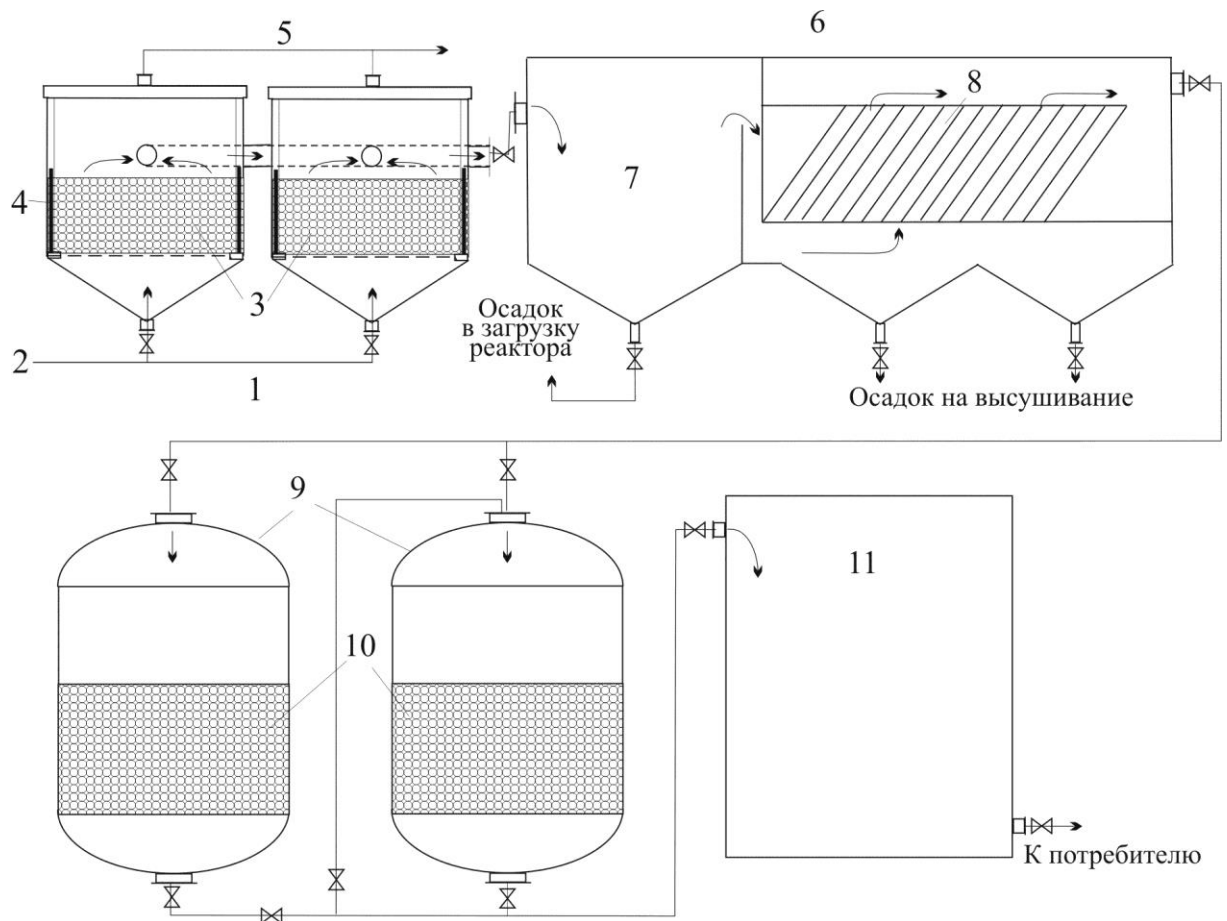


Рис. 4.5. Аппаратурно-технологическая схема установки для очистки природных вод от гуминовых веществ: 1 – электроразрядный реактор (двухблочный); 2 – вход воды, 3 – блоки с металлической загрузкой, 4 – электроды, 5 – выход газа; 6 – отстойник; 7 – осадительная камера; 8 – тонкослойный блок; 9 – фильтры; 10 – фильтрующая загрузка; 11 – резервуар чистой воды (стрелками показано направление потока воды)

Пластины тонкослойного блока установлены с наклоном относительно вертикали и параллельно относительно друг друга. Осадок с пластин попадает в приемки, в них предусмотрены патрубки для выгрузки осадка, который поступает на высушивание. После тонкослойного блока осветленная вода содержит в среднем 1–3 мгО/л гуминовых веществ и 10–15 мг/л железа. Далее вода поступает на фильтрование.

Третья ступень очистки. Для фильтрования воды применяются напорные фильтры марки «ФНП-0,3» (9), в качестве фильтрующей загрузки (10) используется дробленый керамзит. Целесообразна установка двух фильтрующих аппаратов с учетом промывки, возможна промывка без отключения установки. Промывка фильтрующей загрузки производится обратным током чистой воды. По завершении стадии фильтрования вода поступает в резервуар чистой воды (11) и

далее к потребителю. После фильтрования снижение концентрации гуминовых веществ по предлагаемой технологии достигает 85 %, максимальная концентрация гуминовых веществ в очищенной воде составляет 1,5 мг/л (ПДК 5 мг/л), содержание общего железа в очищенной воде снижается до 0,2 мг/л (ПДК 0,3 мг/л).

Выводы по главе 4

1. Предложена методика расчета энергетического баланса процесса электроискровой обработки воды в слое гранул железа, в соответствии с которой энергия импульса расходуется на протекание комплекса физических и физико-химических процессов: нагревание загрузки и воды, фазовые переходы (изменение кристаллической структуры, плавление, испарение) материала загрузки и воды в каналах искровых разрядов, излучение, электроразложение воды, термическое разложение соединений железа, деструкция органических примесей. По результатам расчета показано, что расход энергии импульса на диспергирование железа составляет около 6 %, остальные энергозатраты связаны, в основном, с нагреванием материала загрузки и воды, способствующим ускорению протекания гидролитических процессов и реакций, приводящих к снижению концентрации примесей.

2. Проведен расчет материального баланса процесса электроразрядной обработки воды, в котором учтено изменение массы металлической загрузки электроразрядного реактора за счет эрозии железа и выделение водорода при электроразложении воды и при взаимодействии продуктов эрозии железа с водой. Определена периодичность корректировки слоя металлической загрузки, обоснована концентрация водорода в воздухе производственного помещения с работающим электроразрядным реактором.

3. По результатам гидродинамических расчетов обоснована толщина слоя гранул железа диаметром 3-5 мм и скорость потока воды через этот слой, при которой не происходит ожигания слоя и уноса гранул, что является необходимым условием формирования искровых разрядов между гранулами. Рассчитаны скорости уноса и осаждения частиц продуктов эрозии железа размерами 0,13–2,7 мкм, на основе расчетов обоснована необходимость включения отстойника в аппаратно-технологическую схему очистки воды. Проведены конструктивные

расчеты и предложена схема электроразрядного реактора, состоящего из нескольких разрядных блоков с общими коллекторами подвода и отвода воды и газа.

4. Разработана аппаратно-технологическая схема процесса очистки воды от гуминовых веществ, включающая электроразрядный реактор, отстойник с тонкослойным модулем, фильтры и резервуар чистой воды. Процесс очистки включает три ступени: обработка в электроразрядном реакторе, осветление воды в отстойнике, фильтрование. В результате очистки природных вод по предложенной технологии снижение концентрации гуминовых веществ достигает 85 %, максимальная концентрация гуминовых веществ в очищенной воде составляет 1,0 мг/л (ПДК 5 мг/л), содержание общего железа в очищенной воде снижается до 0,2 мг/л (ПДК 0,3 мг/л).

ВЫВОДЫ

1. По совокупности показателей качества природные подземные воды, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения в населенных пунктах Западно-Сибирского региона (Томская и Тюменская области, Ханты-Мансийский автономный округ), являются высокоцветными с большим содержанием гуминовых веществ и железа, многократно превышающим ПДК: цветность – в 3–6 раз, перманганатная окисляемость – в 1,5–2 раза, общее железо – в 7–40 раз. Установлено, что гуминовые вещества в таких водах связывают в устойчивые соединения 15–40 % мас. железа от его общего содержания в воде и обуславливают низкую эффективность технологий очистки.

2. Действие искровых электрических разрядов в слое гранул Fe ($d \approx 3-5$ мм) в воде приводит к диспергированию железа с образованием частиц Fe микронных размеров (1–2,7 мкм), субмикронной фракции (0,13–1 мкм, состоит из металлических частиц и оксигидроксидов Fe) и растворимых ионных форм. Предложено эмпирическое уравнение, описывающее динамику накопления общего железа в воде (сумма субмикронной фракции частиц дисперсной фазы и растворимых ионных форм) за счет эрозии от продолжительности электроискровой обработки при усреднённых параметрах устойчивого электроэрозионного процесса при подведении импульсного напряжения: $U_{cp}=500$ В, $I_{cp}=180$ А, $f=700$ с⁻¹, $\tau_{имп}=20$ мкс, расстояние между питающими электродами 10 см, толщина слоя гранул 3 см.

3. Снижение содержания гуминовых веществ в природной воде под действием искровых электрических разрядов в слое гранул Fe происходит в две стадии: 1) действие разряда ($\tau_1=10-20$ с) приводит к окислительной деструкции 30–40 % мас. органических примесей от содержащегося в воде количества, при этом содержание общего железа в воде за счет эрозии возрастает до 40 мг/л; 2) после прекращения действия разряда в течение $\tau_2 \approx 1$ ч происходит взаимодействие гуминовых веществ с продуктами эрозии железа, сопровождающееся образованием коллоидов, их коагуляцией и осаждением. При этом содержание гуминовых веществ и железа в воде снижается, соответственно, до 1,0 мгО/л и 14,0 мг/л (без фильтрования).

4. Лимитирующей стадией процесса очистки воды от гуминовых веществ в результате электроискровой обработки в слое гранул Fe является комплекс диффузионно-контролируемых процессов, включающих образование коллоидных частиц оксигидроксидов железа, сорбцию и совместную коагуляцию с макромолекулами гуминовых веществ, рост частиц дисперсной фазы и их осаждение. За время протекания этого процесса (~1 ч) частицы дисперсной фазы увеличиваются в размерах от 0,13 до 3 мкм, средняя скорость осаждения в перемешиваемом растворе составляет 2,5 мм/мин. Причина образования и коагуляции дисперсной фазы заключается в различном зарядовом состоянии коллоидных частиц (дзета-потенциалы $\zeta(\text{Fe}(\text{OH})_3) = +8$ мВ, $\zeta(\text{ГВ}) = -70$ мВ).

5. Наиболее полное удаление гуминовых веществ из воды достигается при соотношении их содержания к содержанию общего железа, равном 1:5: для природных вод со средним содержанием гуминовых веществ 8,0–8,5 мг/л оптимальное содержание общего железа составляет 40–45 мг/л. Такое количество железа переходит в воду за счет электроэрозии при электроискровой обработке в слое гранул Fe ($\tau \approx 10$ с при принятых параметрах электроэрозионного процесса) и включает 15 % мас. растворимых ионных форм, 85 % мас. – доля неосаждающихся нерастворимых нанодисперсных форм, включающих металлическое железо.

6. Аппаратурно-технологическая схема очистки природных высокоцветных вод от гуминовых веществ с использованием электроискровой обработки в слое железных гранул включает проточный электроразрядный реактор, отстойник с тонкослойными модулями, скорые фильтры и резервуар чистой воды. Снижение концентрации гуминовых веществ по предлагаемой технологии достигает 85 %, минимальная концентрация гуминовых веществ в очищенной воде составляет 1,0 мг/л (ПДК 5 мг/л), содержание общего железа в очищенной воде снижается до 0,2 мг/л (ПДК 0,3 мг/л). Разработка может быть использована для очистки подземных и поверхностных вод регионов Сибири и Дальнего Востока для населенных пунктов, не имеющих централизованного водоснабжения, а также для вахтовых поселков нефте- и газодобывающей отрасли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хубларян, М.Г. Современные водные проблемы России и пути их решения / М. Г. Хубларян // Водные проблемы на рубеже веков. – 1999. – С. 5–10.
2. Видяйкина, Н.В. Обеспечение экологической безопасности при использовании сельским населением подземных вод для питьевых целей на примере Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа: дис. ... канд. геолого-минерал. наук: 25.00.36 / Видяйкина Наталья Викторовна – Томск, 2010. – 153 с.
3. Сысоева, В.В. Кинетика окисления ионов двухвалентного железа кислородом воздуха и хлором / В.В. Сысоева, Г.Н. Доброхотов, И.А. Строева, А.Л. Ротинян // Журнал прикладной химии. – 1968. – Т. ХLI. – Вып. 9. – С. 1946–1950.
4. Шевченко, М.А. Реакции озонирования в водных растворах / М.А. Шевченко, В.В. Гончарук, Б.К. Кержнер // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9. – № 4. – С. 334–345.
5. Яворовский, Н.А. Очистка воды с применением электроразрядной обработки / Н.А. Яворовский, В.Д. Соколов, Ю.Л. Сколубович, И.С. Ли // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 1. – С. 12–14.
6. Драгинский, В.Л. Очистка подземных вод от соединений железа, марганца и органических загрязнений / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. – 1997. – № 12. – С. 16–19.
7. Перминова, И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... док. хим. наук: 02.00.02 / Перминова Ирина Васильевна – М., 2000. – 359 с.
8. Перминова, И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам 21 века / И.В. Перминова // Химия и жизнь. – 2008. – Вып. 1. С. 51–55.
9. Карпюк, Л.А. Алкоксиальные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 03.00.16 / Карпюк Леонид Александрович – М., 2008. – 187 с.
10. Мачехина, К.И. Устойчивость коллоидов железа в природных водах / К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 7. – С. 1182–1185.

11. Мачехина, К.И. Удаление коллоидов железа из подземных вод с использованием диоксида углерода / К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, В.В. Коробочкин, А.П. Смирнов, Д.А. Войно // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 50–53.
12. Мачехина, К.И. Процесс очистки подземных вод от коллоидных соединений железа и его аппаратурное оформление: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Мачехина Ксения Игоревна – Томск, 2013. – 123 с.
13. Schnitzer, M. Humic substances in the environment / M. Schnitzer, S.U. Khan – N.Y.: Marcel Decker, 1972. – 334 p.
14. Орлов, Д.С. Гумусовые кислоты почв / Д.С. Орлов – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 287 с.
15. Ziechman, W. Huminstoffen – Problemen, Methoden, Ergebniss. / W Ziechman. – Florida: Weicheim Chemie, 1980. – 480 p.
16. Орлов, Д.С. Свойства и функции гуминовых кислот / Д.С. Орлов // Гуминовые вещества в биосфере. – 1997. – № 2. – С. 6–27.
17. Лиштван, И.И. Фракции гуминовых кислот торфа. Коллоидно-химические свойства и направления использования / И.И. Лиштван, С.Н. Капуцкий, А.М. Абрамец // Гуминовые вещества в биосфере. – 2003. – С. 50–51.
18. Пивоваров Л.Р. О природе физиологической активности гуминовых кислот в связи с их строением // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – 1962. – Т. 2. – С. 101–121.
19. Лиштван, И.И., Физико-химическая механика гуминовых веществ / И.И. Лиштван, Н.Н. Круглицкий, В.Ю. Третинник – Мн.: Наука и техника, 1976. – 264 с.
20. Инишева, Л.И. Руководство по определению ферментативной активности торфяных почв и торфов / Л.И. Инишева, С.Н. Ивлева, Т.А. Щербакова – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – 122 с.
21. Manning, P.G. Equilibrium studies of Metal-ion complexes of interest to natural waters / P.G. Manning, S. Ramamoorthy // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1973. – V. 35. – № 5. – P. 1577–1585.

22. James, A. Ultrafiltration as a technique for studying metal-humate interactions: studies with iron and copper / A. James, A. Jacob // *Anal. Chim. Acta.* – 1990. – V. 232. – P. 171–177.
23. Bryan, N.D. Aggregation of humic substances by metal ions measured by ultracentrifugation / N.D. Bryan, M.N. Jones // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – V. 437. – P. 291–296.
24. Phuong, H.K. Activity of Humus Acids from Peat as Studied by Means of Some Growth Regulator Bioassays / H.K. Phuong, V. Tichy // *Biologia Plantrum (Praha).* – 1976. – Т. 18 (3). – P. 195–199.
25. Бобырь, Л.Ф. Интенсивность фотосинтеза, состояние электронтранспортной цепи и активность фосфорилирующей системы под воздействием гуминовых веществ Л.Ф. Бобырь // *Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения.* – 1980. – Т. 7. – С. 54–63.
26. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов – СПб.: Лань, 2003. – 336 с.
27. Короткова, Е.И. Вольтамперометрический метод определения суммарной активности антиоксидантов в объектах искусственного и природного происхождения: автореф. дис. ... док. хим. наук:02.00.02 / Короткова Елена Ивановна – Томск, 2009. – 44 с.
28. Heyrovsky, M. Heterogeneous electron transfer to molecular oxygen in aqueous solutions / M. Heyrovsky, S. Vavricka // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1992. – V. 332. – № 1–2. – P. 309–313.
29. Brezina, M. Electrochemical generation of superoxide ion on carbon paste electrodes / M. Brezina, A. Hofmanova-Matejkova // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1973. – V.44. – № 3. – P. 460–462.
30. Struyk, Z. Redox properties of standard humic acids / Z. Struyk, G. Sposito // *Geoderma.* – 2001. – V.102. – P. 329–346.
31. Steelink, C. Stable free radicals in soil humic acid / C. Steelink, G. Tollin // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1962. – V. 59. – P. 25–34.
32. Scott, D.T. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms / D.T. Scott, D.M. McKnight, E.L. Blunt-Harris // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – № 32. – P. 2984–2989.

33. Matthiessen, A. Determining the redox capacity of humic substances / A. Matthiessen // *Vom Vasser*. – 1995. – V. 84, 229–235.
34. Юдина, Н.В. Гуминовые кислоты в процессе электровосстановления кислорода / Н.В. Юдина, А.В. Зверева, Е.И. Короткова, О.А. Аврамчик // *Изв. высш. учебн. заведений. Сер. «Химия и химическая технология»*. – 2002. – Т. 45. – № 3. – С. 106–108.
35. Szilagyi, M. Reduction of Fe^{3+} ion by humic acid preparations / M. Szilagyi // *Soil Sci.* – 1971. – V. 111. – P. 233–245.
36. Alberts, J.J. Elemental mercury evolution mediated by humic acid / J.J. Alberts, J.E. Schindler, R.W. Miller // *Science*. – 1974. – V. 184. – P. 895–899.
37. Sunda, W.G. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substrates / W.G. Sunda, D.J. Kieber // *Nature*. – 1994. – V. 367. – P. 62–67.
38. Lu, X. Reaction of vanadate with aquatic humic substances / X. Lu, W.D. Johnson, J. Hook // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – V. 32. – P. 2257–2262.
39. Struyk, Z. Redox properties of standard humic acids / Z. Struyk, G. Sposito // *Geoderma*. – 2001. – V. 102. – P. 329–332.
40. Варшал, Г.М. О механизме сорбции ртути (II) гуминовыми кислотами / Г.М. Варшал, И.Я. Кошечева // *Почвовед.* – 1998. – № 96. – С. 1071–1078.
41. Варшалл, Г.М. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. Гуминовые вещества в биосфере / Г.М. Варшалл, Т.К. Велюханова. – М.: Наука, 1993. – 234 с.
42. Орлов, Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 259 с.
43. Stevenson, F.J. Humic substances in soil, sediment and water / F.J. Stevenson, G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy // *Geochemistry of Soil Humic Substances*. – 1985. – P.13–52.
44. Tonelli, D. Extraction of humic acids from a natural matrix by alkaline pyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration / D. Tonelli, C. Ciavatta // *Fresenius J Anal Chem.* – 1997. – V. 359. – P. 555–561.

45. Benedetti, M.F. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field / M.F. Benedetti, W.H. Riemsdijk, L.K. Koopal // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1996. – V. 60. – № 14. – P. 2503–2513.
46. Cheng-Fang, L. Effects of humic substance characteristics on UF performance / L. Cheng-Fang, L. Tze-Yao // *Wat. Res.* – 2000. – V. 34. – P. 1097–1102.
47. Marinsky, J.A. The binding of trace amounts of lead (II), copper (II), cadmium (II), zink (II), and calcium (II) to soil organic matter / J.A. Marinsky, A. Wolf, K. Bunz // *J. Talant.* – 1980. – V. 27. – P. 461–465.
48. Parson, S. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.* / S. Parson. – IWA Publishig, 2004. – 368 с.
49. Сериков, Л.В. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, П.А. Хряпов, Г.Г. Савельев, Г. Метревели, М. Делай // *Известия Томского политехнического университета.* – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 28–33.
50. Мальцева, Е.В. Физико-химические свойства гуминовых кислот, модифицированных методом механоактивации каустобиолитов, и их взаимодействие с биоцидами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Мальцева Елизавета Владимировна. – Томск, 2010. – 127 с.
51. Аюкаев, Р.И. Проблемы удаления гумусовых веществ из поверхностных и подземных вод в России / Р.И. Аюкаев, Е.Г. Петров, Ю.Ю. Аюкаев // *Вода и экология.* – 2000. – № 1. – С. 2–9.
52. Пат. 2158231 Российская Федерация. Способ очистки воды от гумусовых веществ и железа / Д.В. Черновецкий, В.Ю. Глущенко, В.И. Сергиенко № 98118167, заявл. 01.10.1998, опубл. 27.10.2000.
53. Кульский, Л.А. *Технология очистки природных вод* / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – Киев: Вища школа, 1981. – 328 с.
54. Николадзе, Г.И. *Технология очистки природных вод* / Г.И. Николадзе. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.
55. Кульский, Л.А. *Теоретические основы и технология кондиционирования воды* / Л.А. Кульский. – Киев: Наукова думка, 1983. – 526 с.
56. Фрог, Б.Н. *Водоподготовка* / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.

57. Тропина, Е.А. Аппаратурно-технологическая система получения питьевой воды из подземных источников Западно-Сибирского региона: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Тропина Елена Александровна. – Томск, 2007. – 125 с.
58. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – Киев: Наукова думка, 1983. – 526 с.
59. Славинская, Г.В. Влияние озона на фульвокислоты природных вод / Г.В. Славинская, В.Ф. Селеменев // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т.76. – № 9. – С. 1511–1514.
60. Черкасов, С.В. Каталитическое обезжелезивание воды / С.В. Черкасов // Энергослужба предприятия. – 2003. – Т. 5. – № 3. – С. 24–30.
61. Мачехина, К.И. Изучение процессов ультра- и нанофильтрации коллоидных растворов железа / К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, А. Клупфель // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 27–30.
62. Федоренко, В. И. Повышение эффективности многослойного фильтрования воды / В. И. Федоренко // Наука и практика. – 2007. – № 4. – С. 17–29.
63. Храменков, С.В. Источники водоснабжения Москвы / С.В. Храменков // Территория и планирование. – 2006. – № 1. – С. 54–59.
64. Пат. 2499770 Российская Федерация. Фильтр для очистки воды на основе активированного угля и способ его регенерации / Ф.М. Кармазинов, А.К. Кинебас, С.В. Мурашев, Е.Н. Петров, Ю.А. Трухин, заяв. 30.09.2011; опубл. 27.11.2013. Бюл. № 17 – 4 с.
65. Parson, S. Scaling and Corrosion in Water and Wastewater Systems / S. Parson, R. Stuetz., V. Jefferson, M. Edward. – Florida: IWA Publishig, 2004. – 280 p.
66. Ушаков, В.Я., Климкин В.Ф., Коробейников С.М., Лопатин В.В. Пробой жидкостей при импульсном напряжении / В.Я. Ушаков, В.Ф. Климкин, С.М. Коробейников, В.В. Лопатин. – Томск: Изд-во НТЛ, 2005. – 488 с.
67. Ушаков, В.Я. Импульсный электрический пробой жидкостей / В.Я. Ушаков. – Томск: Изд-во Томского университета, 1975. – 256 с.
68. Наугольных, К.А. Электрические разряды в воде / К.А. Наугольных, Н.А. Рой. – М.: Наука, 1971. – 155 с.

69. Динамика электровзрыва в жидкости / Е.В. Кривицкий. – Киев: Наук. думка, 1986. – 206 с.
70. Каренгин, А. А., Плазменный генератор тепла на базе высокочастотного факельного плазматрона / А. А. Каренгин, А. Г. Каренгин, А.Д. Побережниов // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 11/2. – С. 165–167.
71. Подзорова, Е.А. Очистка коммунальных сточных вод облучением ускоренными электронами в потоке аэрозоля / Е.А. Подзорова // Химия высоких энергий. – 1995. – Т. 29. – № 4. – С. 280–283.
72. Пискарёв, И.М., Разложение ароматических соединений, находящихся в водном растворе, под действием электрического коронного разряда над поверхностью жидкости / И.М. Пискарёв, А.И. Севастьянов, Г.С. Харитонова // Химия высоких энергий. – 1997. – Т. 31. – № 3. – С. 236–237.
73. Кутепов, А.М., Растворы и плазма / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов // Наука в России. – 1998. – № 5. – С. 11–13.
74. Zherlitsyn, F.G. Destruction of molecular compounds in gaseous and liquid medium in microwave discharge plasma / F.G. Zherlitsyn, V.P. Shiyan, L.N. Shiyan, S.O. Magomadova // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V. 652. – p. 012023.
75. Жерлицын, А.Г. Получение метано-водородной смеси из углеводородного газа в плазме СВЧ-разряда / А.Г. Жерлицын, К.С. Лазар, В.П. Шиян // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 10/3. – С. 136–139.
76. Русанов, В.Д. Физика химически активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул / В.Д. Русанов, А.Л. Фридман, Г.В. Шолин // Успехи физических наук. – 1981. – Т.134. – С. 195–231.
77. Пат. 2492147 Российская Федерация. Способ очистки подземных вод от устойчивых форм железа / Л.Н. Шиян, К.И. Мачехина, А.П. Смирнов, Д.А. Войно. № 2011150372/05; заявл. 09.12.2011; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 25. – 4 с.
78. Сериков, Л.В. Цветность подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, П.А. Хряпов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 54–58.

79. Pemen, A.J.M. Pulsed Corona Discharges for Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas / A.J.M. Pemen, S.A. Nair, K. V. Yan, E.J.M. Heesch, K.J. Ptasinsky, A.A. Drinkenburg // *Plasmas and Polymers*. – 2003. – V. 8. – № 3. – P. 209–224.
80. Корнев, Я.И. Применение импульсного электрического разряда для очистки воды от нефтепродуктов / Я.И. Корнев, Ф.Е. Сапрыкин, С.В. Прейс, М.Б. Хаскельберг, Е.Н. Грязнова (Титова), Л.Н. Шиян, П.А. Хряпов, А.И. Галанов // *Известия вузов. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 146–152.
81. Кулаков, В.В. Обезжелезивание и деманганация подземных вод: учебное пособие / В.В. Кулаков, Е.В. Сошников, Г.П. Чайковский. – Хабаровск: ДВГУПС, 1998. – 100 с.
82. Левченко, И.С. Электрофизические технологии в порошковой металлургии: сб. науч. тр. / И.С. Левченко, И.С. Толчеева. – Киев: ИПМ, 1979. – 134 с.
83. Котов, Ю.А., Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников / Ю.А. Котов, Н.А. Яворовский // *Физика и химия обработки материалов*. – 1978. – № 4. – С. 24–29.
84. Лазаренко, Б.Р., А.с. 70000.СССР. Способ получения порошков и устройство для его осуществления. / Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко // *Открытые. Изобретения; заявл. 26.05.1949; опубл. 27.04.1964*, Бюл. № 3. – № 22. – 120 с.
85. Лазаренко, Б.Р. Электрическая эрозия металлов / Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко – Л.: Госэнергоиздат, 1944. – 28 с.
86. Pat. 3726727 United States. Chemical welding material / W Ishibashi. issued 28 November 1967.
87. Ishibashi, W. Method of producing pure alumina by spark discharge process and the characteristics there of / W. Ishibashi, T. Araki, K. Kisimoto, H. Kuno // *Ceramics Japan*. – 1971. – № 6. – P. 461–468.
88. Шидловский, А.К. Перспективы применения искроэрозионной коагуляции в системах водоподготовки тепловых сетей / А.К. Шидловский, А.А. Щерба, С.П. Захарченко // *Вода и водоочистные технологии*. – 2003. – № 2. – С. 26–31.
89. Намитоков, К.К. Электроэрозионные явления / К.К. Намитоков. – М.: Энергия, 1978. – 456 с.
90. Лившиц, А.Л. Электроэрозионная обработка металлов / А.Л. Лившиц. – М.: Высшая школа, 1979. – 236 с.

91. Некрашевича, И.Г. Электроэрозионная обработка металлов / И.Г. Некрашевича. – Минск: Наука и техника, 1988. – 216 с.
92. Voev, S.G. Electropulse Water Treatment / S.G. Voev, N.A. Yavorovsky. // XII IEEE International Pulsed Power Conference. – 1999. – V. 1. – P. 181–184.
93. Даниленко, Н.Б. Применение импульсных электрических разрядов для получения наноматериалов и их использование для очистки материалов / Н.Б. Даниленко, А.И. Галанов, Я.И. Корнев, П.В. Балухтин, Л.Н. Шиян, Т.А. Юрмазова, Н.А. Яворовский, Г.Г. Савельев // Нанотехника. – 2006. – № 8. – С. 81–91.
94. Яворовский, Н.А. Импульсный барьерный разряд как метод обработки воды: активные частицы-окислители в водо-воздушном потоке / Н.А. Яворовский, Я.И. Корнев С.В. Приейс // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 2. – С. 108–113.
95. Даниленко, Н.Б. Химические реакции, протекающие при электроимпульсном диспергировании железа в водных растворах / Н.Б. Даниленко, Г.Г. Савельев Н.А. Яворовский, Т.А. Юрмазова // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 5. – С. 768–773.
96. Левченко, В.Ф. Электроимпульсная очистка сточных вод машиностроительных предприятий / В.Ф. Левченко, А.Н. Глупак // Проблемы машиностроения. – 1998. – Т. 1. – № 3–4. – С. 138–140.
97. Поляков, О.В. Некоторые закономерности воздействия микрозарядов на электролит / О.В. Поляков, В.В. Баковец // Химия высоких энергий. – 1983. – Т. 17. – № 4. – С. 291–295.
98. Пискарев, И.М. Окисление фенола частицами OH^- , H^+ , O_2 , O_3 , образующимися в электрическом разряде / И.М. Пискарев // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40. – № 4. – С. 954–961.
99. Keping, Y. Corona plasma generation / Y. Keping – TU Eindhoven, 2001. – 188 p.
100. Silent discharge plasma for point-of-use abatement of volatile organic compounds: report of SRW / John J. C. – N. Y.: SEMATEC, 1997. – 124 p.
101. Горячев, В.Л., О механизме эрозии электродов при импульсных разрядах в воде с энергией в импульсе ~ 1 Дж / В.Л. Горячев, А.А. Уфимцев, А.М. Ходаковский // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23. – № 10. – С. 25–29.

102. Корнев, Я.И. Обработка воды импульсными разрядами в водо-воздушном потоке: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.14.12 / Корнев Яков Иванович. – Томск, 2005. – 26 с.
103. ГОСТ Р 51232-98 Вода питьевая. Общие требования и методы контроля качества. Введен впервые 17.12.1998. – М.: ИПК. Изд-во стандартов, 1999. – 15 с.
104. Беликов, В.Г. Учебное пособие по фармацевтической химии: учебное пособие / В.Г. Беликов. – М.: Медицина, 1979. – 251 с.
105. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
106. Болдырев, А.И. ИК-спектры минералов / А.И. Болдырев. – М.: Недра, 1976. – 194 с.
107. Sievers Total organic carbon analyzer. Operation and Maintenance manual [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mequipco.com/documents/900Online>.
108. Пат. 22160190 Российская Федерация. Способ определения железа в воде / Л.В. Сериков, Е.А. Тропина, Л.Н. Шиян. № 2002121705; заявл. 06.08.2002; опубл. 10.11.2003. Бюл. № 31. – 4 с.
109. Покровский, Д.С. Водоснабжение населения Томской области / Д.С. Покровский, Ю.В. Макушин, Е.М. Дутова, Г.М. Рогов // Вестник ТГАСУ. – 2001. – № 1 – С. 154–165.
110. Назаров, А.Д. Подземные воды и их использование / А.Д. Назаров, С.Л. Шварцев // Природные ресурсы Томской области. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1991. – С. 114–136.
111. Орлов, Д.С. Химия и охрана почв / Д.С. Орлов // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 3. – С. 65–74.
112. Архипов, В.С. Железо в торфах центральной части Западной Сибири / В.С. Архипов, В.К. Бернатонис, В.И. Резчиков // Почвоведение. – 1997. – № 3. – С. 345–351.
113. Туров, Ю.П., Органические примеси в природных водах в районе г. Стрежевого / Ю.П. Туров, И.Д. Пирогова, М. Ю. Гузньева, Н.А. Ермашова // Водные ресурсы. – 1998. – Т. 25. – № 4. – С. 455–461.

114. Крайнов, С.Р. Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонеutralной реакцией / С.Р. Крайнов, Г.А. Соломин, В.И. Василькова, Л.П. Крайнова, Е.В. Анкудинов, З.Г. Гудзь, Т.П. Шпак, В.П. Закутин // Геохимия. – 1982. – № 3. – С. 400–420.
115. Войно, Д.А. Комплексный подход получения питьевой воды из подземных источников Западной Сибири / Д.А. Войно, Л.Н. Шиян, К.И. Мачехина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 3. – С. 82–86.
116. Даниленко, Н.Б. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды / Н.Б. Даниленко, А.И. Галанов, Я.И. Корнев, П.В. Балухтин, Т.А. Юрмазова // Нанотехника. – 2006. – № 4. – С. 81–91.
117. Крешков, А.П. Курс аналитической химии. Количественный анализ / А.П. Крешков, А.А. Ярославцев. – Москва: Химия, 1982. – 311 с.
118. Субботкина, И.Н. Деструкция органических красителей различных классов в водных растворах под действием диафрагменного, торцевого разрядов и озона: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Субботкина Ирина Николаевна. – Иваново, 2013. – 129 с.
119. Ложкомоев, А.С. Адсорбционная способность наноструктурного оксигидроксида алюминия, иммобилизованного на ацетилцеллюлозных микроволокнах: автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Ложкомоев Александр Сергеевич. – Томск, 2009. – 20 с.
120. Жуков, Б.Д. Коллоидная химия / Б.Д. Жуков. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. – 384 с.
121. Максимов, А.И. Исследование деструкции красителя метиленового голубого в водном растворе под действием тлеющего и диафрагменного разрядов / А.И. Максимов, А.В. Хлюстова, К.Н. Субботкина // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 116–120.
122. Matthiessen, A. Determining the redox capacity of humic substances / A. Matthiessen // Vom Vasser. – 1995. – V. 84. – 229 p.
123. Лобанова, Г.Л. Исследование процесса электроимпульсного воздействия на железные и алюминиевые гранулы с помощью растворов органических

веществ / Г.Л. Лобанова, Л.Н. Шиян, Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 9. – С. 141–145.

124. Лобанова, Г.Л. Исследование механизма реакций, протекающих при электроимпульсном воздействии на водные растворы органических веществ / Г.Л. Лобанова, Л.Н. Шиян, Т.А. Юрмазова, Д.А. Войно // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – Режим доступа: www.science-education.ru/113-11525 (дата обращения: 08.07.2015).
125. Ненахов, Д.В. Определение состава препаратов гуминовых кислот различной чистоты методами спектроскопии / Д.В. Ненахов, В.В. Котов, К.Е. Стекольников, В.Ф. Селеменев, С.И. Карпов, А.Н. Лукин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – Вып. 5. – С. 665–670.
126. Щерба, А.А. Основные принципы построения многофазных стабилизированных источников питания установок электроэрозионного диспергирования металлов в жидкости / А.А. Щерба // Проблемы преобразовательной техники –1983. Т. 1. – С 59– 62.
127. Лазаренко, Б.Р. Электрическая эрозия металлов / Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко. – Л., Госэнергоиздат, 1944. – 28 с.
128. Намитоков, К.К. Электроэрозионные явления / К.К. Намитоков. – М.: Энергия, 1978. – 456 с.
129. Шидловский, А.К. Формирование выходных характеристик преобразователей с учетом свойств объемной электроэрозионной нагрузки / А.К. Шидловский, А.А. Щерба, В.А. Муратов // Техническая электродинамика. – 1988. – №1. – С.28 – 34.
130. Васильева, З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – Л.: Химия, 1986. – 287 с.
131. Электроэрозионная и электрохимическая обработка. Расчет, проектирование, изготовление и применение электродов-инструментов. Ч. 1. Электроэрозионная обработка. – М.: НИИмаш, 1980. – 224 с.
132. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
133. СНиП 31-03-2001 «Производственные здания». – М., 2002.

134. Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Ю.И. Дытнерский. – М.: ООО «Издательский дом Альянс», 2010. – 496 с.
135. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 14-е изд. / А.Г. Касаткин. – М.: Альянс, 2008. – 750 с.
136. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. 14 изд. / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – М.: Альянс, 2013. – 576 с.
137. Ульянов, Б.А. Процессы и аппараты химической технологии. Учебное пособие / Б.А. Ульянов, В.Я. Бадеников, В.Г. Ликучев. – Ангарск: Изд-во Ангарской государственной технической академии, 2006. – 743 с.
138. СНиП 2.04.02-84 «Водоснабжение. Наружные сети и сооружения». – М., 1985.
139. Журба, М.Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений / М.Г. Журба. – Вологда-Москва: ВоГТУ, 2001. – 188 с.
140. Девисилов, В. А. Гидродинамическое вибрационное фильтрование и конструкции фильтров / В. А. Девисилов, И. А. Мягков // Безопасность жизнедеятельности. – 2004. – № 7. – С. 37–47.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Акты об использовании результатов



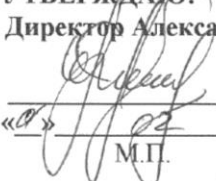
ПАО «ГАЗПРОМ»
ООО «Газпром трансгаз Томск»

**АЛЕКСАНДРОВСКОЕ ЛИНЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ**
(Александровское ЛПУМГ)

« 01 » 02 2016 г.

№ 0121/1010-ф

УТВЕРЖДАЮ:
Директор Александровского ЛПУМГ


А.В. Шурупов
2016 г.
М.П.



**АКТ
об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Войно Дениса Александровича**

Комиссия в составе:

Председатель:

Главный инженер Александровского ЛПУМГ – К.Г. Перемитин;

Члены комиссии:

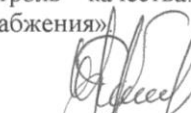


Главный энергетик Александровского ЛПУМГ – С.Ф. Панов;

Инженер – энергетик Вертикосской ПП - О.В. Гринев,

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Войно Д.А. «Процесс очистки природных вод от гуминовых веществ с использованием электроразрядного реактора», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – процессы и аппараты химических технологий, полученные при выполнении работ в рамках Гос. задания «Наука» (ГЗ 3.3734.2011 от 01.01.2012), проект «Разработка научных основ физико-химических процессов водоочистки, протекающих на границе раздела фаз», использованы при техническом перевооружении станции подготовки воды «Аэрозон-5» на производственной площадке компрессорной станции «Вертикос» Александровского ЛПУМГ. Данные работы проводились на основании договора подряда от 18.03.2015 №01/0167/15 между ООО «Газпром трансгаз Томск» и ООО «Нефтегазстрой» (Субподрядная организация «институт воды» ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

В результате использования электроразрядного блока для удаления железа, связанного с гуминовыми веществами производительность станции увеличена с 5 м³/час до 7,5 м³/час, повышена эффективность очистки на 30%, качество обработанной воды соответствует показателям СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения».

Подписи членов комиссии:

 К.Г. Перемитин
 С.Ф. Панов
 О.В. Гринев



АКТ
 об использовании результатов
 кандидатской диссертационной работы Войно Дениса Александрович
 в учебном процессе кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности

Комиссия в составе:

Председатель: заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности, доктор химических наук Романенко Сергей Владимирович
 члены комиссии: профессор, доктор технических наук Назаренко Ольга Брониславовна,
 профессор, доктор технических наук Сечин Александр Иванович

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Войно Д. А., опубликованные в учебно-методическом пособии «Коллоидно-химические свойства природных вод и особенности водоподготовки» в соавторстве с Л.Н.Шиян, Е.А.Тропиной, К.И.Мачехиной используются в учебном процессе при подготовке курса лекций по дисциплине «Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования» на кафедре экологии и безопасности жизнедеятельности для магистров и академических бакалавров по направлению 20.04.01 и 20.03.01 Техносферная безопасность.

Члены комиссии:

Заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности, доктор химических наук

Романенко С.В.

Профессор, доктор технических наук

Назаренко О. Б.

Профессор, доктор технических наук

Сечин А. И.