

На правах рукописи



Войно Денис Александрович

**ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ГУМИНОВЫХ  
ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО  
РЕАКТОРА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном  
учреждении высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Научный руководитель:** **Коршунов Андрей Владимирович,**  
доктор химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:** **Харламова Татьяна Андреевна,**  
доктор технических наук, профессор  
кафедры общей и неорганической химии,  
ФГАОУ ВО «Национальный  
исследовательский технологический  
университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»),  
г. Москва

**Цхе Александр Алексеевич,**  
кандидат технических наук, главный  
специалист по электрофизическим  
технологиям очистки водных сред  
лаборатории инновационных технологий,  
ФГБУН Институт физики прочности и  
материаловедения Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИФПМ СО РАН),  
г. Томск

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный  
технический университет», (ФГБОУ ВО  
«ВолгГТУ»), г. Волгоград

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_\_\_ на заседании  
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу:  
634050 г. Томск, пр. Ленина, 43а, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного  
совета Д 212.269.08



Ивашкина Е. Н.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы исследования.** Для обеспечения населения качественной питьевой водой требуется разработка новых технологий, позволяющих получать воду, соответствующую СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

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, зачастую делает воду непригодной не только для питьевых целей, но и для хозяйственного применения. Кроме того, использование подземных вод для питьевого водоснабжения ограничено повышенным содержанием железа. Совместное присутствие этих примесей приводит к образованию коллоидных систем, обладающих повышенной устойчивостью к физико-химическим воздействиям, используемым в технологиях водоподготовки. При очистке вод такого состава эффективность работы водоочистных установок существенно снижается, что приводит к снижению качества питьевой воды.

В настоящее время в технологиях водоподготовки широко используются такие процессы, как аэрация, озонирование, обработка импульсным электрическим разрядом, фильтрование через специальные загрузки. Но эти методы малоэффективны для очистки вод, содержащих примеси гуминовых веществ и железа. Использование ультра- и нанофильтрационных мембран является эффективным для вод такого состава, но приводит к существенному увеличению стоимости полученной воды. Для повышения эффективности очистки подземных вод Западно-Сибирского региона, содержащих примеси гуминовых веществ и железа, 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 ( $\tau_1=10-20$  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<sup>-1</sup>,  $\tau_{\text{имп}}=20$  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, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, тезисы 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** представлен анализ литературных источников, посвященных изучению свойств гуминовых веществ и способов их удаления из природных вод при совместном присутствии железа. Сделано заключение о низкой эффективности существующих методов очистки подземных вод от гуминовых веществ. Показано, что использование электроразрядных методов обработки воды в технологиях водоочистки является перспективным за счет интенсификации окислительно-восстановительных реакций и деструкции органических примесей, стимулирования сорбционных процессов, обеззараживающего действия на воду.

**Во второй главе** описана экспериментальная электроразрядная установка, охарактеризованы методики проведения эксперимента и использованное в работе оборудование. Объектом исследования являлись подземные воды северных регионов Западной Сибири, содержащие гуминовые вещества, а также модельные растворы метиленового голубого, фурацилина и эозина, растворы гуминовых

веществ, концентрация которых близка к содержанию органических примесей в исследуемых природных водах.

Экспериментальная часть работы выполнена в аккредитованной лаборатории РС ТПУ (Аттестат аккредитации № RA.RU.510653; область аккредитации – «Вода питьевая» и «Вода подземных и поверхностных источников водоснабжения»). Электроразрядная установка сконструирована в лаборатории № 12 ИФВТ ТПУ. Определение химического состава природных вод проводили с использованием стандартных методик в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГОСТ Р 51232-98. Для приготовления модельных растворов использовали реагенты квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Концентрацию веществ в растворах определяли с использованием спектрофотометрии, потенциометрии, титриметрии. Содержание органических соединений определяли при помощи анализатора общего органического углерода «Sievers 820», путем определения химически потребленного кислорода (ХПК) (Флюорат–02-3М), по перманганатной окисляемости (ПО). Элементный состав примесей исследовали с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP–OES). Распределение частиц дисперсной фазы по размерам и значение  $\zeta$ -потенциала в исследуемых растворах измеряли при помощи анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Твердые продукты электроэрозии и осадки изучали при помощи рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD 6000) и ИК-спектроскопии (Nicolet 5700).

**В третьей главе** изложены результаты исследования воздействия искровых электрических разрядов (ИЭР) в слое гранул железа на модельные растворы метиленового голубого, фурацилина и эозина, гуминовых веществ и подземную воду северных регионов Западной Сибири (Томской и Тюменской областей, Ханты-Мансийского автономного округа).

Природные воды этих регионов характеризуются повышенным содержанием гуминовых веществ (ПО до 30 мгО/л при ПДК 5 мгО/л) и железа ( $Fe_{\text{общ}}$  до 20 мг/л при ПДК 0,3 мг/л) за счет высокой заболоченности, выщелачивания железных руд под действием уголекислоты и органических кислот (табл. 1).

Таблица 1. Соотношение форм нахождения железа в подземных водах Западной Сибири

| Место отбора пробы | ПО, мгО/л | Содержание, мг·л <sup>-1</sup> / % |                 |              |
|--------------------|-----------|------------------------------------|-----------------|--------------|
|                    |           | $Fe_{\text{общ}}$                  | Fe, не св. с ГВ | Fe, св. с ГВ |
| п. Новооганск      | 8,0       | 6,50/100                           | 5,25/76         | 1,25/24      |
| п. Ларьяк          | 5,7       | 4,20/100                           | 2,65/63         | 1,55/37      |
| п. Каргасок        | 5,7       | 7,50/100                           | 6,15/82         | 1,35/18      |
| г. Нефтеюганск     | 5,7       | 16,40/100                          | 11,10/68        | 3,30/20      |
| п. Охтеурье        | 5,9       | 15,25/100                          | 12,90/85        | 2,35/15      |
| г. Сургут          | 9,6       | 10,60/100                          | 6,70/63         | 3,90/37      |
| п. Белый Яр        | 8,5       | 9,55/100                           | 7,75/81         | 1,80/19      |

Обозначения: ПО – перманганатная окисляемость;  $Fe_{\text{общ}}$  – содержание общего железа; 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.

Содержание железа, связанного с ГВ, в зависимости от места отбора пробы изменяется от 0,50 до 3,90 мг/л и составляет 15-39 % от общего железа (табл. 1).

Коллоиды ГВ с железом устойчивы, трудно осаждаются и фильтруются и существенно снижают производительность установок водоочистки.

Для удаления ГВ из природных вод в настоящей работе предложено обрабатывать воду в искровом электрическом разряде в слое гранул железа. Сущность предлагаемого процесса заключается в комплексном воздействии

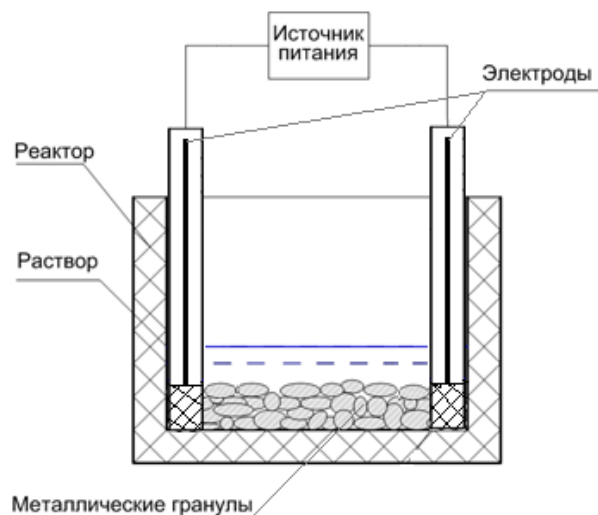


Рисунок 1 – Принципиальная схема электроразрядного реактора со слоем гранул железа

разряда на воду, включающем деструкцию органических примесей, электроэрозию гранул железа с выделением продуктов эрозии в воду, взаимодействие продуктов эрозии железа с ГВ, приводящее к снижению концентрации примесей. Для обработки воды и растворов была разработана лабораторная установка, включающая реактор вместимостью 1,5 л и источник импульсного напряжения (рис. 1).

Экспериментально определены наиболее эффективные параметры работы лабораторной электроразрядной установки: напряжение – 500 В, ток разряда – 200 А, частота следования прямоугольных импульсов напряжения –

$700\text{ с}^{-1}$ , длительность импульса – 20 мкс, толщина слоя гранул железа (диаметром 3-5 мм) – 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 в экспериментах.

По результатам анализа суспензий продуктов электроэрозии гранул железа в дистиллированной воде установлено соотношение различных форм железа в зависимости от времени воздействия разряда и фазовый состав твердых продуктов эрозии (рис. 2). При продолжительности воздействия ИЭР до ~20 с продукты эрозии содержат в основном  $\text{Fe}^0$  и  $\text{Fe(II)}$ . Увеличение продолжительности воздействия приводит к возрастанию доли  $\text{Fe(III)}$ . В соответствии с данными РФА и ИК-спектроскопии в состав твердых продуктов эрозии входят фазы  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также рентгеноаморфные оксигидроксиды  $\text{Fe}$  (рис. 2). Показано, что после действия ИЭР в полученной суспензии содержится в среднем 85 мас.%  $\text{Fe}^0$ , в дальнейшем содержание металлического железа уменьшается за счет взаимодействия с кислородом воздуха и водой. Средние размеры частиц дисперсной фазы, образующихся при эрозии: порядка 50 % частиц имеют размеры от 1,3 до 2,7 мкм, остальное – частицы 0,13-0,66 мкм. Помимо твердых продуктов электроэрозии при работе реактора выделяется водород.

По результатам изучения зависимости массы эродированного железа от времени при действии искровых разрядов в слое гранул железа в воде предложено



эмпирическое уравнение, описывающее среднюю скорость процесса эрозии при заданных эффективных параметрах работы установки:

$$[\text{Fe}_{\text{общ}}] = 13,3 \tau^{0,75}, \text{ или } v = d[\text{Fe}_{\text{общ}}]/d\tau = 9,975 \cdot \tau^{-0,25},$$

где  $[\text{Fe}_{\text{общ}}]$  – содержание железа в продуктах эрозии, мг/л;  $\tau$  – время обработки искровыми электрическими разрядами, с;  $v$  – скорость электроэрозионного процесса, мг/л·с; 13,3 и 9,975 – эмпирические константы. Полученное уравнение использовано для расчета времени работы металлической загрузки электроразрядного реактора.

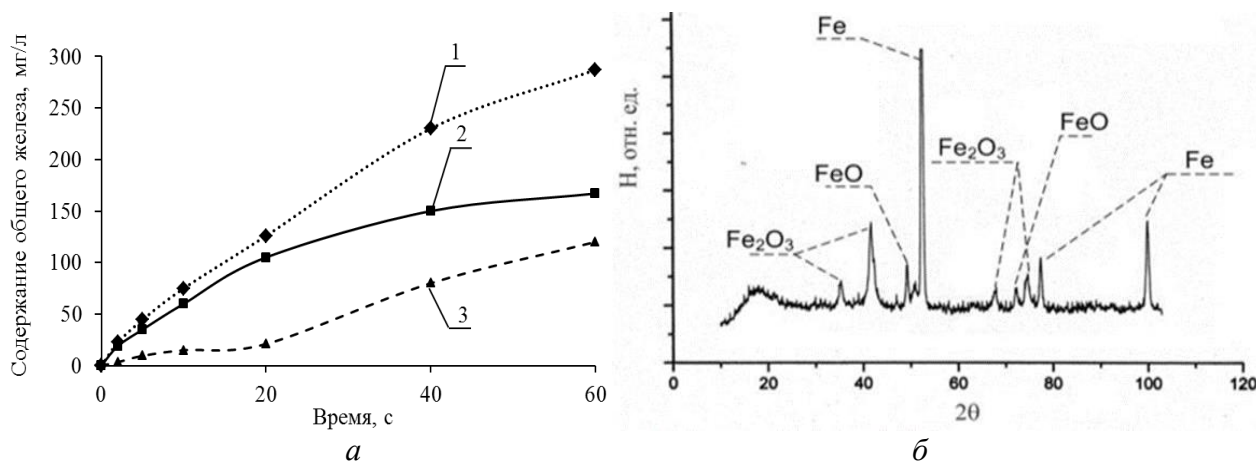
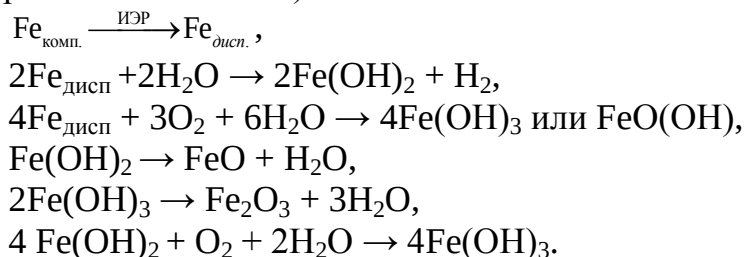


Рисунок 2 – Зависимость содержания форм железа в продуктах эрозии гранул железа (а) в дистиллированной воде от продолжительности воздействия ИЭР: 1) Fe<sub>общ</sub>, 2) Fe(II) и Fe<sup>0</sup>, 3) Fe(III) и б) рентгенограмма прокаленных продуктов электроэрозии гранул железа

Таким образом, участие материала загрузки электроразрядного реактора при обработке в нем воды заключается в протекании следующих процессов (Fe<sub>дисп</sub> – частицы диспергированного металла):



Процессы с участием органических примесей в воде при воздействии ИЭР изучали с использованием модельных веществ – метиленового голубого (МГ), фурацилина, эозина, гумата натрия. Применение модельных веществ, структура которых воспроизводит отдельные структурные фрагменты ГВ (рис. 3), связано с неопределенностью состава природных гуминовых веществ, что в ряде случаев не позволяет корректно интерпретировать протекание химических реакций.

Воздействие ИЭР на МГ, фурацилин и эозин изучали с использованием спектрофотометрии. Характерные полосы поглощения в видимой области спектра: для раствора метиленового голубого – 670 нм, фурацилина – 370 нм, эозина – 510 нм. Действие ИЭР в слое гранул железа на растворы приводит к снижению оптической плотности и смещению полос поглощения (рис. 4) по сравнению с исходными растворами вследствие разрушения хромофорных групп, деструкции молекул, сорбции и осаждения.

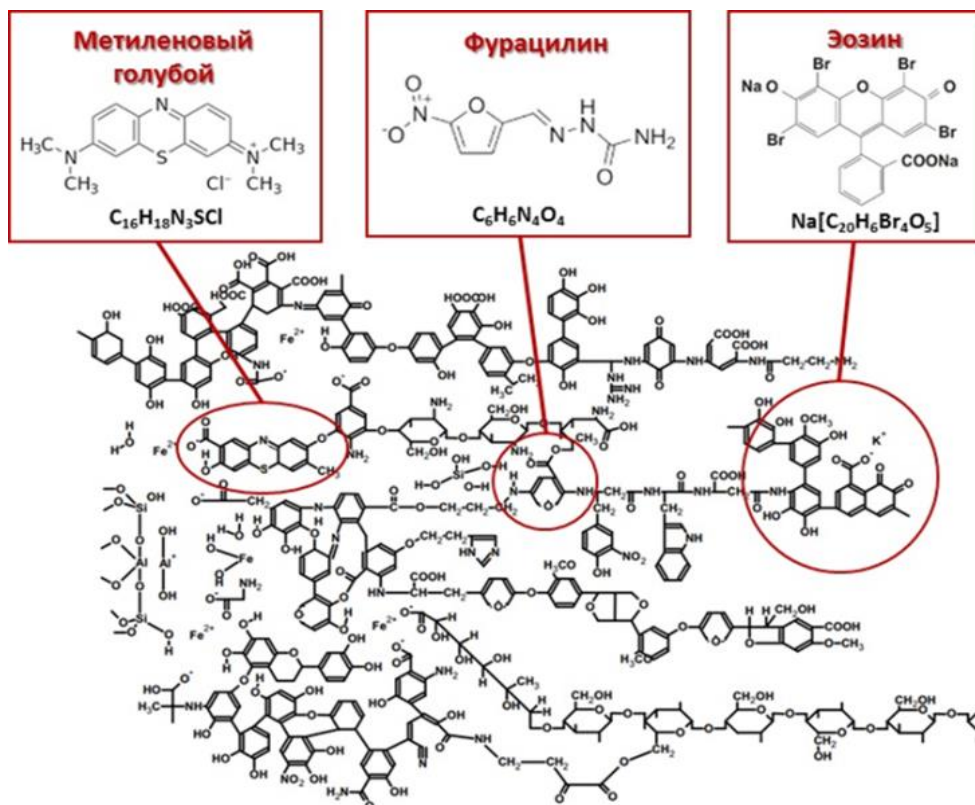


Рисунок 3 – Структурный фрагмент макромолекулы гуминовых веществ

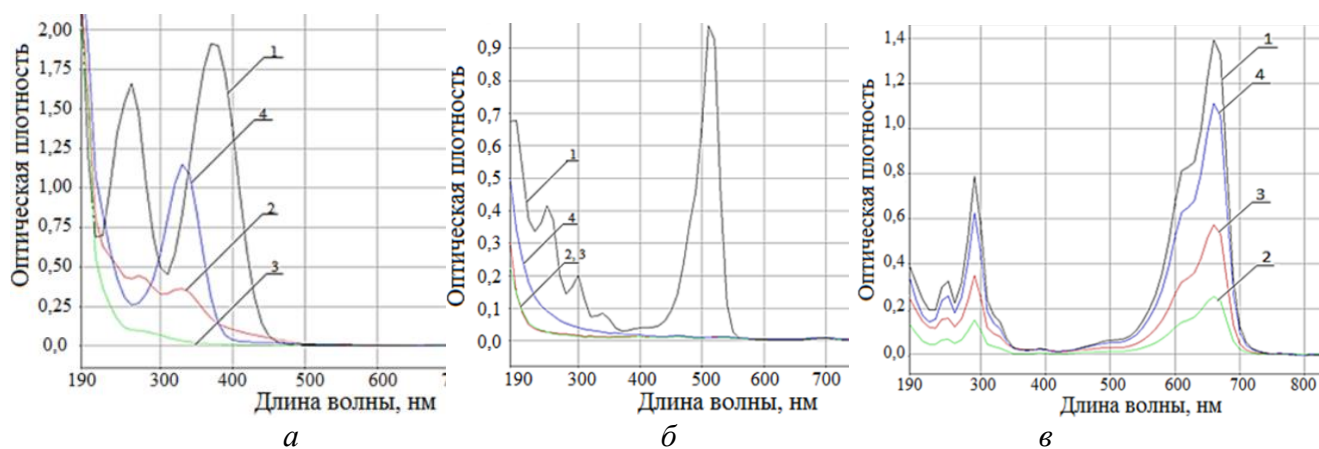
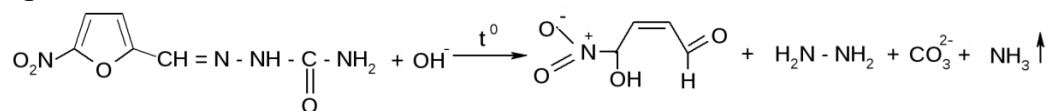
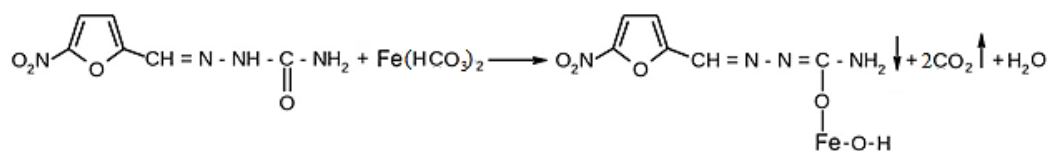


Рисунок 4 – Спектры поглощения модельных растворов (а) фурацилина, (б) эозина, (в) метиленового голубого: 1) исходный раствор с концентрацией 20 мг/л; 2) после воздействия разряда; 3) после отстаивания в течение 1 часа; 4) после взаимодействия с суспензией, полученной воздействием ИЭР на слой гранул железа в дистиллированной воде

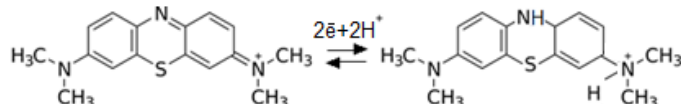
Обработка раствора фурацилина ИЭР приводит к смещению полос поглощения в УФ-области спектра (рис. 4) вследствие деструкции молекул и образования промежуточных соединений (производных карбоновых кислот, гидразина, аммиака), взаимодействующих с ионами железа с образованием нерастворимых соединений:





Адсорбционные процессы в суспензии продуктов электроэрозии исследованы с использованием сорбционного анионного индикатора эозина. Твердые продукты эрозии имеют положительный заряд поверхности и адсорбируют эозин, что приводит к снижению оптической плотности вплоть до исчезновения полосы поглощения (рис. 4). Определена сорбционная емкость продуктов эрозии по эозину, равная 22 мг/г.

Электроразрядная обработка воды и растворов инициирует интенсивное протекание окислительно-восстановительных реакций с участием примесей. По данным спектрофотометрии растворов МГ определено время обработки растворов ИЭР (10-30 с), достаточное для перехода МГ в окисленную форму (до 84%), а также время последующего восстановления (30-60 с) при контакте с продуктами эрозии в соответствии со схемой:



По данным анализа содержания общего органического углерода установлено, что обработка растворов ИЭР в течение 30 с приводит к снижению содержания МГ, фурацилина и эозина в растворах за счет глубокой деструкции молекул на ~40%. Дальнейшая выдержка полученной суспензии после прекращения действия разряда (~1 ч) способствует снижению концентрации фурацилина и эозина на 82 и 100%, соответственно. Снижение концентрации модельных веществ происходит за счет окислительной деструкции при воздействии разряда, сорбции, коагуляции и совместного осаждения с соединениями железа.

С целью определения соотношения концентраций органических веществ и соединений Fe, при котором происходит наиболее полное удаление примесей из растворов, было изучено влияние ИЭР на модельные растворы гумата натрия

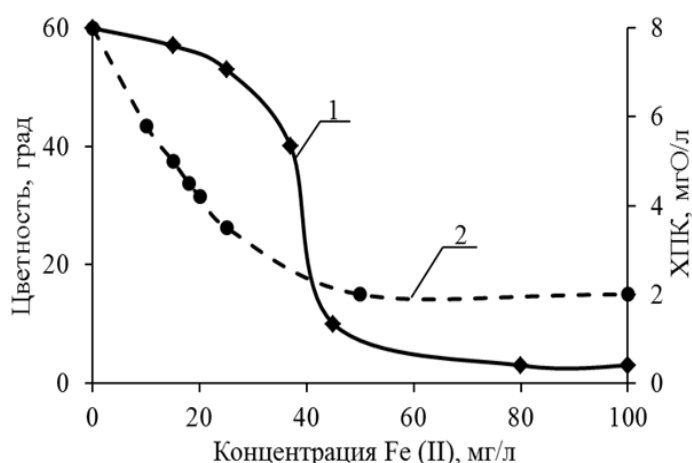


Рисунок 5 – Зависимость цветности (1) и ХПК раствора гумата натрия с концентрацией 8,0 мг/л (2) от концентрации введенного в раствор Fe(II)

с концентрацией 8–16 мг/л. В модельные растворы ГВ вводили сульфат Fe(II) в диапазоне 5–100 мг/л. Процесс образования осадка после 24 часов выдержки и фильтрования проб контролировали по изменению цветности и ХПК растворов.

Из полученных результатов следует (рис. 5), что при концентрациях гумата натрия 8 мг/л и ионов железа 44 мг/л (массовое соотношение ≈1:5) происходит снижение цветности с 60 до 20 град. и ХПК с 8 до

2 мгО/л. Наблюдаемый эффект обусловлен совместной коагуляцией гидроксида железа и гумата натрия при pH=6,5. Установленное массовое соотношение гумата натрия и Fe(II) в растворах далее было использовано при исследовании воздействия ИЭР в слое гранул железа на растворы гумата натрия.

Для определения полноты удаления гуминовых веществ при электроэрозионной обработке растворов исследовали влияние времени обработки на скорость осаждения гуминовых веществ. Установлено (рис. 6, табл. 2), что наиболее интенсивное снижение цветности и содержания органического углерода до значений ПДК происходит при продолжительности обработки около 10 с. При этом остаточное содержание  $Fe_{общ}$  в растворе составляло 18 мг/л. Следовательно, продолжительность обработки 10 с является достаточной для накопления продуктов эрозии железа в растворе и их совместной коагуляции с гуматом.

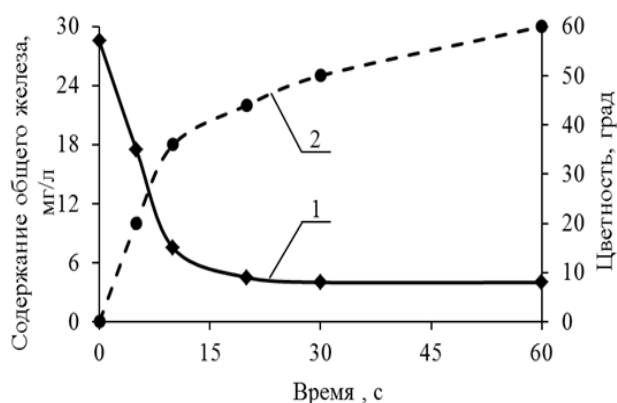


Рисунок 6 – Зависимость цветности раствора гумата натрия (8 мг/л) (1) и содержания  $Fe_{общ}$  (2) от продолжительности обработки ИЭР в слое гранул железа

Таблица 2. Содержание общего, органического и неорганического углерода в растворах гумата натрия (8 мг/л) после обработки ИЭР (время выдержки перед анализом 1 ч)

| Содержание, мг/л                      | Время обработки раствора, с |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                       | 0                           | 5   | 10  | 15  | 20  | 30  |
| Общего углерода (ТС)                  | 11,7                        | 8,0 | 6,2 | 6,2 | 6,1 | 6,1 |
| Общего органического углерода (ТОС)   | 9,2                         | 4,2 | 1,9 | 1,9 | 1,8 | 1,8 |
| Общего неорганического углерода (ТИС) | 2,5                         | 3,8 | 4,3 | 4,3 | 4,3 | 4,3 |

Увеличение содержания общего неорганического углерода (табл. 2) происходит за счет деструкции гумата натрия при электроискровом воздействии с образованием карбонатов и  $CO_2$ . При этом снижение содержания общего углерода в исследуемых растворах с 11,7 до 6,2 мг/л и увеличение содержания неорганического углерода с 2,50 до 4,26 мг/л свидетельствует о том, что основным путем удаления ГВ из раствора является их взаимодействие с продуктами эрозии железа с последующей коагуляцией.

Анализ динамики изменения состава растворов после обработки ИЭР показал, что наибольший вклад в снижение концентрации ГВ вносят вторичные процессы, протекающие после прекращения действия разряда. Для изучения этих процессов дистиллированную воду подвергали обработке ИЭР в течение 10 с, полученную суспензию вводили в раствор гумата натрия (ПО=6 мгО/л) и через определенные промежутки времени (1–6 ч) анализировали содержание общего железа и ПО (рис. 7). Установлено, что оптимальное время контакта продуктов эрозии железа с гуматом натрия составляет около 1 ч, при этом ПО и содержание общего железа в растворе снижаются до значений ПДК.

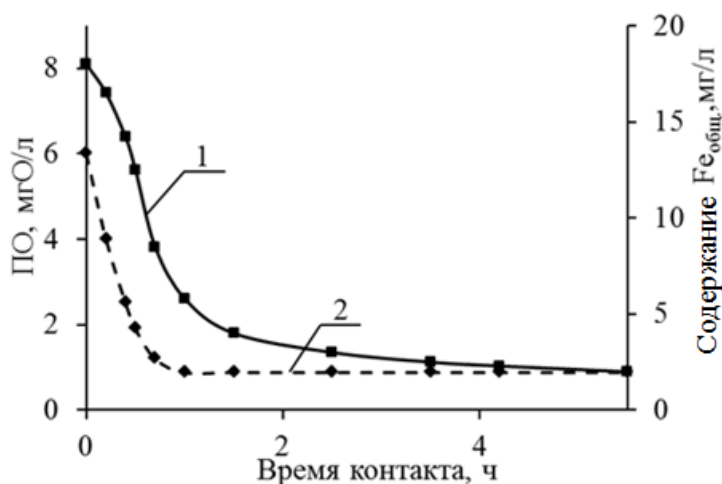


Рисунок 7 – Зависимость содержания  $Fe_{общ}$  (1) и ПО раствора гумата натрия (8 мг/л) (2) от времени контакта с продуктами эрозии железа

Полученные результаты позволили сформулировать условия эффективного 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 этом происходит взаимодействие ГВ с продуктами эрозии железа, приводящее к осаждению ГВ и соединений Fe из раствора;

2) продолжительность обработки растворов ИЭР, равная 10 с, является достаточной для достижения массового соотношения гуминовые вещества : железо = 1:5;

3) оптимальный объем рабочего раствора для экспериментальной электро-разрядной установки составляет 0,6 л;

4) время контакта продуктов эрозии железа с гуматом натрия в объеме раствора после отключения ИЭР составляет около 1 ч, при этом ПО и содержание общего железа в растворе после фильтрования снижаются до уровня ПДК.

Установленные параметры процесса обработки растворов ИЭР в слое гранул железа были применены для исследования возможности очистки подземных вод северных регионов Западной Сибири. В качестве объекта исследования использовали подземную воду п. Белый Яр и п. Вертикос Томской области. Основными показателями воды, превышающими ПДК, являются цветность, содержание железа, перманганатная окисляемость и содержание марганца (табл. 3). Обработка воды в условиях ИЭР привела к изменению pH, ПО и содержания общего железа (рис. 8).

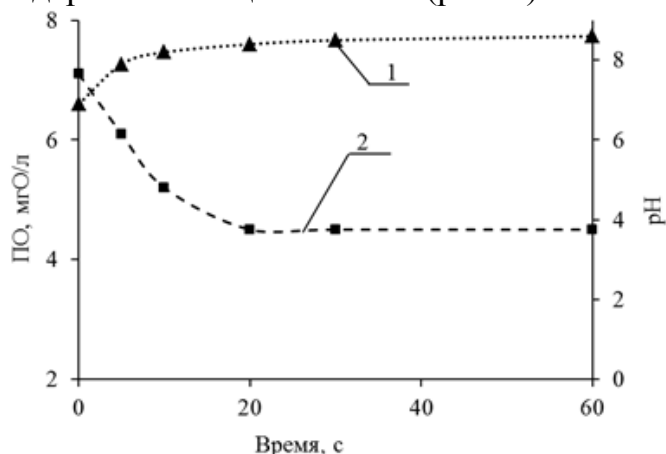


Рисунок 8 – Зависимость pH и ПО от продолжительности обработки ИЭР подземной воды п. Вертикос: 1) pH; 2) ПО

Таблица 3. Показатели качества подземной воды п. Вертикос Томской области

| Показатель       | Скважинная вода п. Вертикос |       |
|------------------|-----------------------------|-------|
|                  | № 1                         | № 2   |
| pH, ед. pH       | 6,9                         | 6,9   |
| Цветность, град  | 39                          | 31    |
| Мутность, мг/л   | 29,3                        | 27,8  |
| Жёсткость, °Ж    | 4,8                         | 4,6   |
| ПО, мгО/л        | 7,2                         | 7,3   |
| $HCO_3^-$ , мг/л | 329,5                       | 328,5 |
| Железо, мг/л     | 6,3                         | 5,9   |
| Марганец, мг/л   | 0,55                        | 0,53  |
| Кремний, мг/л    | 10,8                        | 11,1  |



Качественный состав осадков, полученных в результате коагуляции продуктов эрозии с ГВ подземной воды п. Вертикос, определяли с помощью ИК-спектроскопии (рис. 9, табл. 4). Для сравнения на рис. 9 приведены ИК-спектры гумата натрия и продуктов эрозии. Из анализа ИК-спектров следует, что после прекращения действия разряда в объеме образующейся суспензии продуктов эрозии Fe протекают процессы адсорбции, совместной коагуляции и осаждения ГВ и соединений железа.

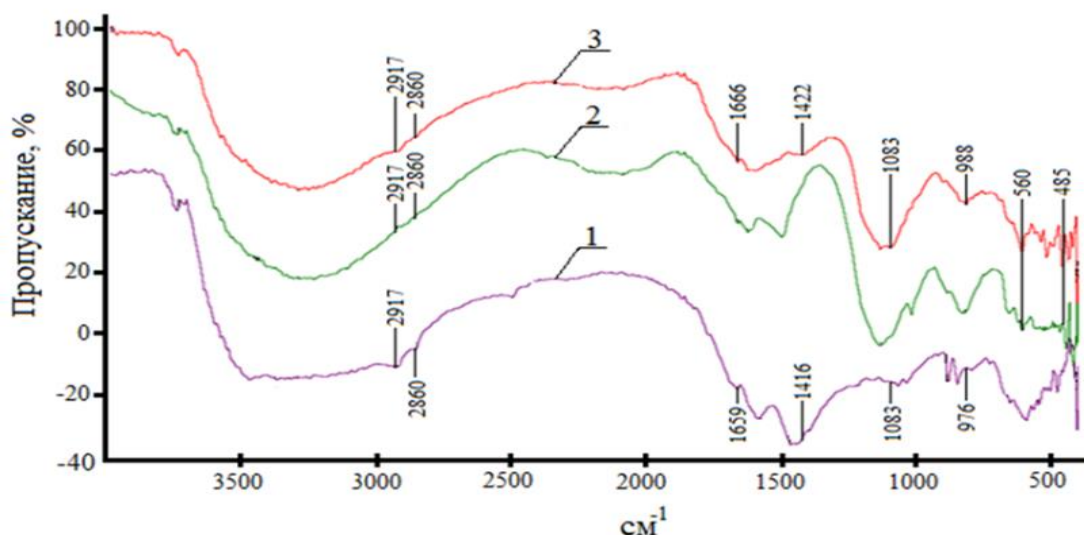


Рисунок 9 – ИК-спектры: 1 – гумат натрия; 2 – продукты эрозии железа; 3 – гумат натрия с продуктами эрозии

Таблица 4. Характерные полосы поглощения в ИК-спектрах ГВ

| Гуминовые вещества | Гумат натрия | Продукты эрозии гранул Fe | Гумат натрия, осаждённый на продуктах эрозии | Функциональные группы                                  |
|--------------------|--------------|---------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 2920               | 2917         | 2917                      | 2917                                         | –ОН                                                    |
| 2860               | 2867         | 2867                      | 2853                                         | –ОН                                                    |
| 1650               | 1659         | -                         | 1666                                         | –С–Н                                                   |
| 1400               | 1416         | -                         | 1422                                         | –С=О                                                   |
| 1063               | 1083         | -                         | 1083                                         | -COO <sup>-</sup> , НОН, -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> |
| 980                | 976          | -                         | 988                                          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –                        |

Для количественной характеристики процесса очистки от ГВ воду после обработки ИЭР отстаивали в течение 1 ч, далее верхний слой анализировали на содержание общего железа и общего органического углерода (рис. 10). Снижение концентрации гуминовых веществ в зависимости от времени обработки ИЭР сопровождается увеличением содержания соединений железа в растворе до 14 мг/л. Железо, оставшееся после взаимодействия с ГВ, в виде гидроксидов удаляется при помощи фильтрования, после фильтрования все основные показатели качества не превышают значений ПДК для питьевой воды (табл. 5).

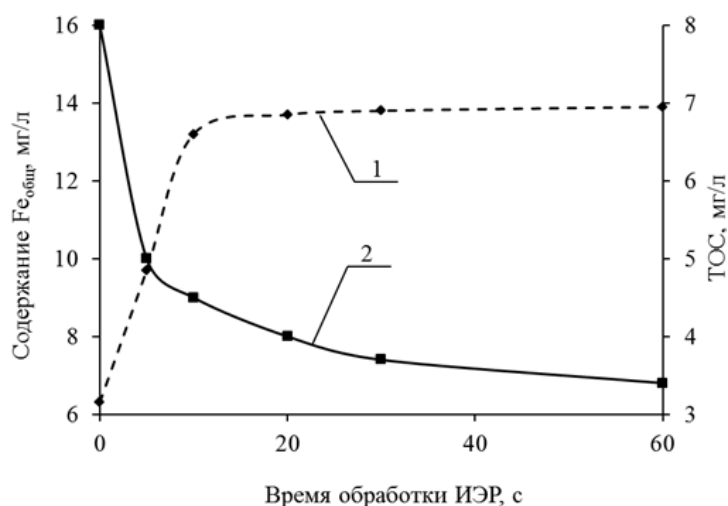


Рисунок 10 – Зависимость содержания общего железа (1) и органического углерода (2) от времени обработки ИЭР подземной воды п. Вертикос при выдержке после прекращения действия разряда в течение 1 ч

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. Значительное укрупнение частиц (до 3 мкм) наблюдается в ходе коагуляции в течение 1 ч, что коррелирует со снижением мутности раствора в ~3 раза. Образование и рост коллоидных частиц происходит под действием сил электростатического взаимодействия (дзета-потенциалы

$\zeta(\text{Fe}(\text{OH})_3) = +8 \text{ мВ}$ ,  $\zeta(\text{ГВ}) = -70 \text{ мВ}$ ).

Таблица 5. Показатели качества подземной воды п. Вертикос Томской области до и после обработки в электроразрядном реакторе

| Показатель       | Единица измерения  | Скважинная вода п. Вертикос |                          |                       |                      | ПДК      |
|------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|----------|
|                  |                    | Исх.                        | После ИЭР в течение 10 с | После отстаивания 1 ч | 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        | $^{\circ}\text{Ж}$ | 4,8                         | 4,8                      | 4,8                   | 4,8                  | 7,0      |
| ПО               | мгО/л              | 7,2                         | 5,2                      | 1,0                   | 1,0                  | 5,0      |
| $\text{HCO}_3^-$ | 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     |

На основании результатов, полученных при действии ИЭР в слое гранул железа на модельные растворы метиленового голубого, фурацилина, эозина, гумата натрия и на подземную воду, были установлены две основные стадии протекания процесса. Первая стадия – электроэрозия и деструкция органических веществ – протекает при действии разряда, является кратковременной ( $\tau=10 \text{ с}$ ); вторая – более длительная и протекает после прекращения действия разряда ( $\tau=1 \text{ ч}$ ). Последовательность процессов, протекающих при воздействии ИЭР на природную воду, представлена в виде схемы на рис. 11.

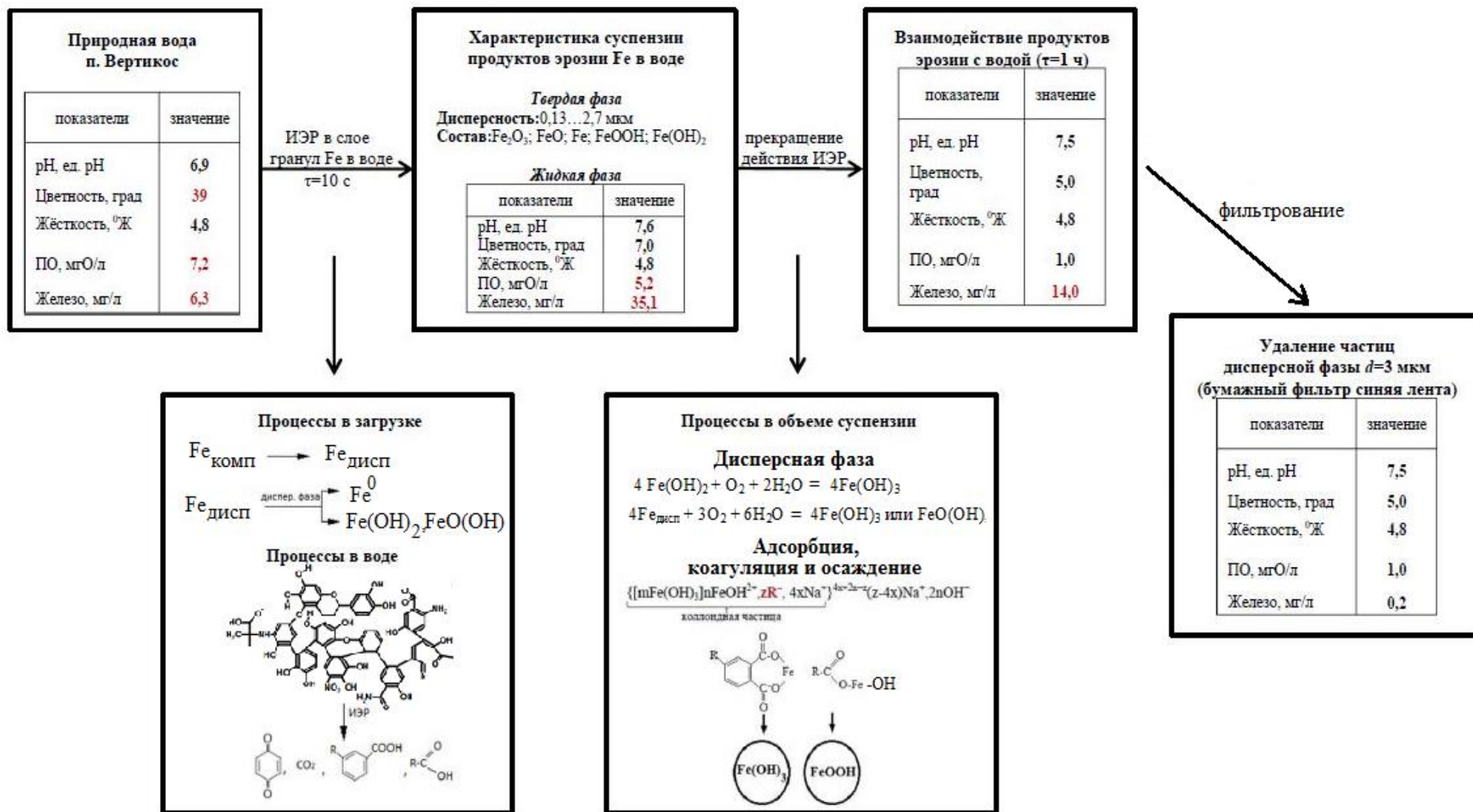


Рисунок 11 – Схема последовательности физико-химических процессов, протекающих при действии ИЭР в слое гранул железа на природную воду, содержащую гуминовые вещества



В четвертой главе представлены результаты расчетов параметров (энергетических, гидродинамических, массообменных) работы проточного электроразрядного реактора со слоем гранул Fe для обработки воды. На основе экспериментальных и расчетных данных предложена аппаратурно-технологическая схема, использование которой позволит снизить содержание гуминовых веществ в воде до уровня ПДК.

Электрические и энергетические характеристики электроискрового воздействия рассчитывали на основе экспериментальных осциллограмм напряжения и тока. Усредненные параметры устойчивого разряда в гранулированной загрузке реактора приведены в табл. 6.

Таблица 6. Параметры работы электроразрядного реактора

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

Энергия одного импульса  $W_{\text{и}}$ , исходя из соотношения  $W_{\text{и}} = I_{\text{ср}} \cdot U_{\text{ср}} \cdot t_{\text{и}}$  (где  $I_{\text{ср}}$  и  $U_{\text{ср}}$  – средние значения силы тока и напряжения;  $t_{\text{и}}$  – длительность импульса), составляет 1,8 Дж. При частоте следования импульсов  $700 \text{ с}^{-1}$  энергия, введенная за 10 с, равна 12600 Дж, средняя развиваемая мощность установки – 1,26 кВт. При относительно низких значениях энергии импульса (1,8 Дж) за счет эрозии в воду переходит масса продуктов эрозии железа, достаточная для протекания процессов удаления ГВ.

Предложена методика расчета энергетического баланса процесса электроразрядной обработки воды в слое гранул железа, в соответствии с которой введенная энергия  $W$  расходуется на протекание комплекса физических и физико-химических процессов – 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  $Q_{\text{гв}}$ :

$$W = Q_{\text{пл}} + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{изл}} + Q_{\text{нFe}} + Q_{\text{нв}} + Q_{\text{рв}} + Q_{\text{рг}} + Q_{\text{гв}},$$

По результатам расчета доля энергии, затрачиваемой на эрозию металла, составляет ~6%; порядка 85% энергии затрачивается на нагревание воды на 3-5°, что ускоряет гидролитические и коагуляционные процессы. Показано, что при непрерывной работе реактора не требуется его дополнительное охлаждение.

Гидродинамические и конструктивные характеристики реактора определяли на основе расчета потока воды через зернистый слой гранулированной металлической загрузки с диаметром гранул 3 мм и временем контакта воды с загрузкой 10 с. Показано, что при заданной производительности реактора  $1 \text{ м}^3/\text{ч}$  оптимальными геометрическими параметрами являются площадь сечения потока  $0,2 \text{ м}^2$ , расстояние между питающими электродами 10 см, высота слоя гранул 3 см. При этих параметрах линейная скорость потока составляет  $0,0035 \text{ м/с}$ , что на 2 порядка меньше скорости уноса гранул железа и на порядок выше скорости уноса эродированных частиц. При данных параметрах реактора движение

жидкости происходит через стационарный слой шарообразных частиц без псевдооживления, при этом продукты эрозии Fe выносятся с потоком из реактора.

Из расчета материального баланса процесса следует, что при усредненных параметрах слоя металлических гранул в реакторе (межэлектродное расстояние – 10 см, толщина слоя – 3 см) и заданной производительности  $1 \text{ м}^3/\text{ч}$  объемная скорость воды через слой металлической загрузки равна  $0,278 \text{ дм}^3/\text{с}$ , обрабатываемый объем воды при времени пребывания воды в зоне разряда 10 с составляет  $2,78 \text{ дм}^3$ , масса гранулированной загрузки должна составлять 1,39 кг. С учетом диспергирования материала загрузки при работе реактора масса гранул Fe для корректировки загрузки составляет  $250 \text{ г}/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ .

На основе результатов расчетов была детализирована конструкция реактора, представляющего собой реактор идеального вытеснения вертикального исполнения с нижним подводом потока. Корпус реактора должен быть изготовлен из диэлектрического материала (винипласт, капролон и др.). В конструкции 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. Поскольку заданная производительность установки может быть различной, в схеме установки по очистке воды можно 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.

При работе электроразрядного реактора в воду поступают продукты эрозии железа, размер частиц которых варьирует в широком диапазоне – от  $0,13 \text{ мкм}$  до  $2,7 \text{ мкм}$ , вследствие чего в аппаратурно-технологической схеме очистки воды необходимо предусмотреть использование отстойника. Вследствие формирования высокодисперсных продуктов эрозии железа предложено использовать тонкослойный отстойник. Расчет отстойника проводили с учетом требуемого времени контакта продуктов эрозии Fe с водой (1 ч). 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. Микронные металлические частицы, осажденные в первом блоке, целесообразно использовать для корректировки загрузки реактора. Для заданной производительности установки очистки воды, равной  $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ , рассчитаны геометрические параметры тонкослойного модуля и отстойника в целом. Высокодисперсный осадок из тонкослойного модуля может быть переработан путем высушивания и прокаливания с получением оксидов железа для дальнейшего использования в катализе, при производстве высокодисперсных металлических порошков, пигментов и др.

На основе экспериментально установленных размеров частиц дисперсной фазы в суспензии, образующейся в реакторе, обоснован выбор фильтра. Предложено использовать напорный фильтр ФПН-0,3, с учетом необходимости

промывки фильтра в аппаратной схеме предусмотрено использование двух фильтров.

На основании расчета основных аппаратов (электроразрядный реактор, отстойник, фильтр) предложена аппаратно-технологическая схема установки для очистки природных вод от гуминовых веществ (рис. 12).

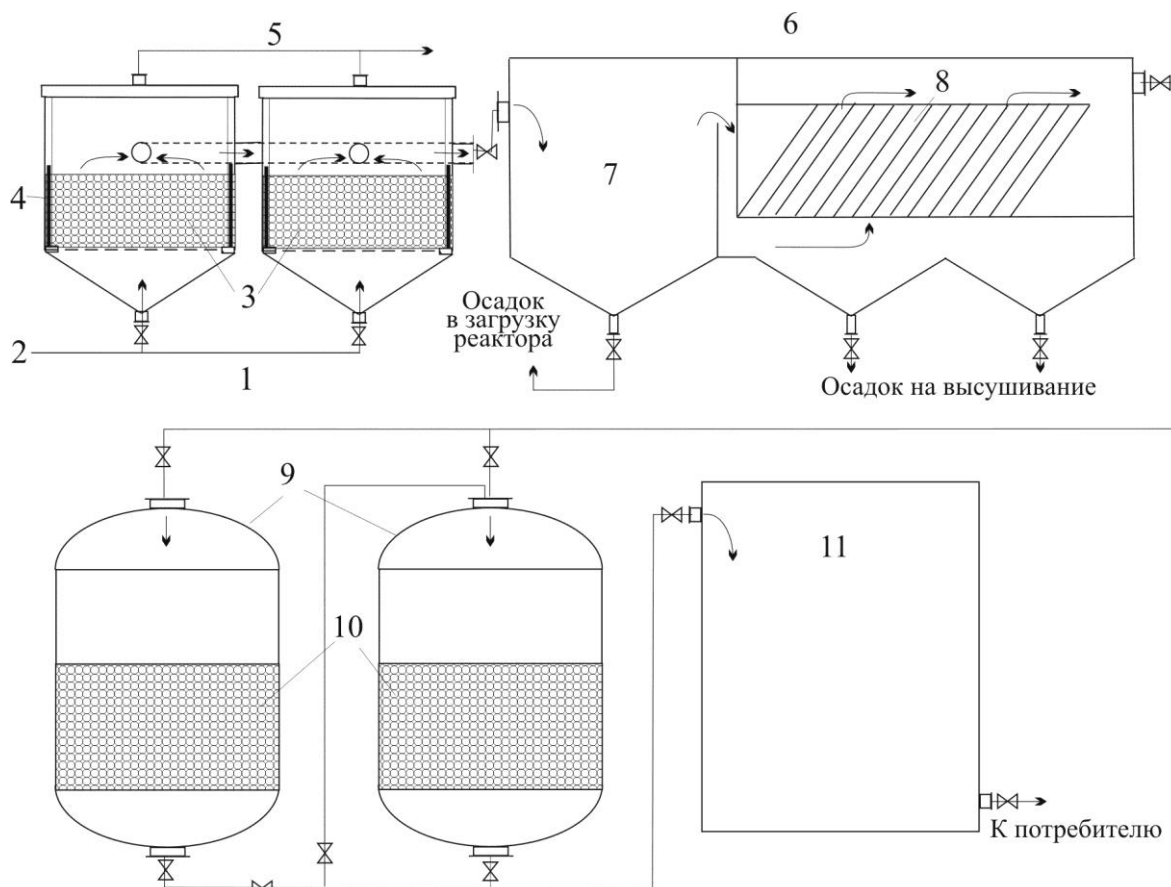


Рисунок 12 – Аппаратно-технологическая схема установки для очистки природных вод от гуминовых веществ: 1 – электроразрядный реактор (двухблочный); 2 – вход воды, 3 – блоки с металлической загрузкой, 4 – электроды, 5 – выход газа; 6 – отстойник; 7 – осадительная камера; 8 – тонкослойный блок; 9 – фильтры; 10 – фильтрующая загрузка; 11 – резервуар чистой воды (стрелками показано направление потока воды)

Процесс очистки природной воды включает несколько ступеней. Первая ступень очистки. Исходная вода подается в электроразрядный реактор (1), включающий два электроэрозионных блока (3), 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 импульсов формируются множественные электрические разряды, при этом в воду диспергируются частицы металла и происходит образование суспензии. Далее образующаяся суспензия с потоком воды поступает в отстойник (6).

Вторая ступень очистки. В осадительной камере (7) отстойника (6) происходит осаждение грубодисперсных продуктов эрозии 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). Осадок из тонкослойного блока (8) попадает в прямки, в них предусмотрены клапаны 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 ФПН-0,3 (9), в качестве фильтрующей загрузки (10) используется дробленый керамзит. Промывка фильтрующей загрузки производится обратным током чистой воды. После фильтрования вода поступает в резервуар чистой воды (11) и далее – к потребителю.

## 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 ( $d \approx 3\text{--}5$  мм) в воде приводит к диспергированию железа с образованием частиц Fe микронных размеров (1–3 мкм, доля в продуктах эрозии 50 % мас.), субмикронной фракции (0,13–1 мкм, доля в продуктах эрозии 42,5 % мас., состав: 85 % мас. – металлическое Fe, остальное – оксигидроксиды Fe) и растворимых ионных форм (7,5 % мас. от доли Fe, подвергнувшегося электроэрозии). 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:  $U_{\text{ср}}=500$  В,  $I_{\text{ср}}=180$  А,  $f=700$  с<sup>-1</sup>,  $\tau_{\text{имп}}=20$  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 ( $\tau_1=10\text{--}20$  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 до 1,0 мгО/л и 14,0 мг/л (без фильтрования) 0,2 мг/л (после 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 неперемешиваемом 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 1,5 мг/л (ПДК 5 мг/л), содержание общего железа в очищенной воде снижается до 0,25 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.

## Публикации по теме диссертационной работы

### *Статьи в журналах из Перечня ВАК:*

1. **Войно, Д.А.** 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.

2. **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.

3. **Войно, Д.А.** Электроимпульсная обработка водных растворов гуминовых веществ в слое железных гранул в процессах Водоочистки. / Д.А. Войно, Г.Л. Лобанова, Т.А. Юрмазова, Л.Н. Шиян, К.И. Мачехина // Известия Томского политехнического университета. – 2015 – Т.326. – № 10. – С. 72–80.

*Другие публикации:*

1. **Войно, Д.А.** Изучение возможности использования сорбента СКН для очистки воды от фенолов / Т.А. Юрмазова, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Д.А. Войно // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6 – URL: [www.science-education.ru/113-11173](http://www.science-education.ru/113-11173).
2. **Войно, Д.А.** 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 – URL: [www.science-education.ru/113-11525](http://www.science-education.ru/113-11525).
3. **Voyno, D.A.** The forming of Model Colloid System / D.A. Voyno, K.I. Machekhina, L.N. Shiyan. // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 971–973. – Pp. 266–269.
4. **Voyno, D.A.** Method of removal of colloid iron from groundwater of Western Siberia region by using of carbon dioxide / K.I. Machekhina, L.N. Shiyan, E.N. Tropina, D.A. Voyno // Proc. of The 7th Int. Forum on Strategic Technol. (IFOST 2012). – Tomsk, 17-21 September 2012. –Tomsk: TPU – 2012. – V. 1. – P. 10–14.
5. **Voyno, D.A.** Effect on the Stability of the Colloidal Solutions of Iron / L.R. Merinova, L.N. Shiyan, G.E. Remnev, A.V. Stepanov, M.I. Kaikanov, D.A. Voyno // Proc. of The 7th Int. Forum on Strategic Technol. (IFOST 2012). – Tomsk, 17-21 September 2012. –Tomsk: TPU – 2012. – V. 1. – P. 46–49.
6. **Войно, Д.А.** Удаление коллоидных соединений железа из природных вод с использованием сорбционных методов разделения / К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, Д.А. Войно // Теор. и прикл. аспекты соврем. науки: Мат. VII межд. научно-практ. конф. – Белгород, 31 января 2015. – Белгород: АПНИ. – 2015. – Ч. 1. – С. 55–57.
7. **Voyno, D.A.** Study of adsorption process of iron colloid substances on activated carbon by ultrasound / K.I. Machekhina, L.N. Shiyan, T.A. Yurmazova, D.A. Voyno // IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering. –2015. – V. 81. DOI: 10.1088/1757-899X/81/1/012075.
8. **Voyno, D.A.** Using potassium nitrate to measure the integral characteristics of the pulsed electron radiation / L.N. Shiyan, D.A. Voyno, L.R. Merinova // Proc. of The 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. on Radiation and Application in Various Fields of Research (RAD 2015): – June 8–12 2015, Budva, Montenegro. RAD Association – 2015. – P.285
9. **Voyno, D.A.** Study of the reaction mechanism occurring during microplasma activation of aqueous solutions of organic substances / L.N. Shiyan, T.A. Yurmazova, G.L. Lobanova, D.A. Voyno // Proc. of The 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. on Radiation and Application in Various Fields of Research (RAD 2015): – June 8–12 2015, Budva, Montenegro. RAD Association – 2015. – P. 498