

На правах рукописи



ТРОПИНА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

**АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПОЛУЧЕНИЯ
ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ИСТОЧНИКОВ
ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО РЕГИОНА**

Специальность 05.17.08 – процессы и аппараты химических технологий

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

ТОМСК 2007

Работа выполнена в аккредитованной лаборатории Радиационной спектроскопии
Томского политехнического университета

Научный руководитель: Кандидат химических наук, доцент,
Сериков Леонид Вениаминович

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор,
Волокитин Геннадий Георгиевич,
Томский государственный
архитектурно – строительный университет

Доктор технических наук, профессор,
Коробочкин Валерий Васильевич,
Томский политехнический университет

Ведущая организация: Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН)

Защита состоится «13» ноября 2007 г. в 14 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634034
г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического
университета (г. Томск, ул. Белинского, 55, НТБ ТПУ)

Автореферат разослан « » октября 2007 г.

Ученый секретарь

диссертационного Совета,

кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

Актуальность темы. В настоящее время проблема обеспечения населения качественной питьевой водой является одной из наиболее значимых. Несмотря на обилие открытых водоемов на территории Западной Сибири, для питьевого водоснабжения используют, в основном, подземные воды. Это связано с тем, что бассейны рек, указанного региона, являются экологически незащищенными. В связи с этим, с каждым годом возрастает использование в хозяйственно-питьевом водоснабжении пресных вод из подземных источников. Однако качество подземных вод в естественных природных условиях по ряду показателей не отвечает нормативным требованиям. Для получения питьевой воды из подземных источников необходимы специальные технологии, обеспечивающие высокое качество получаемой воды. Для правильного выбора технологии обработки воды и поиска путей повышения эффективности работы установок, недостаточно информации только о химическом составе воды, так как определяющим фактором является совокупность таких характеристик, как концентрация и форма существования примесей и изменение свойств этих примесей в процессе обработки воды. Поэтому, установление обобщающих показателей для выбора рационального метода водоподготовки является актуальной задачей настоящего времени.

Объекты исследований. В качестве объекта исследования выбраны пресные подземные воды Томской и Тюменской областей, используемые для хозяйственно-питьевого назначения.

Цель работы. Разработать аппаратурно-технологическую систему получения питьевой воды из подземных источников Западно-Сибирского региона и разработать установку, повышающую эффективность водоподготовки.

Задачи исследований:

1. Разработать и создать малогабаритную установку, позволяющую моделировать отдельные стадии водоподготовки.
2. Разработать методику количественного определения железа, связанного с гуминовыми веществами.
3. Определить химический состав и характерные особенности подземных вод Западно-Сибирского региона.
4. Установить качественные и количественные показатели, определяющие выбор технологии водоподготовки.
5. Исследовать взаимосвязь свойств соединений железа подземных вод и процессов их обработки.
6. Исследовать способы, повышающие эффективность водоподготовки типовых установок.

Работа проводилась в рамках научно-технической инновационной программы Госкомитета РФ по высшему образованию «Очистка воды и стоков» (1994 – 1999г.), при поддержке гранта Минобразования РФ ЕОО-12.0-20 «Идентификация металлургических комплексов, содержащихся в подземных водах Северных регионов России и установление механизма их превращения при физико-химических воздействиях» (2000 – 2002г.), поддержана 2-мя грантами ТПУ «Изучение свойств металлургических комплексов, содержащихся в подземных водах Северных регионов России, при физико-химических воздействиях, моделирующих процессы безреагентной очист-

ки» (2000г.) и «Малогабаритная лаборатория для выбора технологии получения питьевой воды» (2005г.), гранта ФЦП ГК 12.403.С.3007 «Разработка физико-химических основ создания новых высокоэффективных динамических мембран с использованием нановолокон оксида алюминия» (2007г.).

Научная новизна:

1. Предложен и защищен патентом способ определения железа, связанного с органическими веществами гумусового типа, основанный на разделении железа, связанного и не связанного с гуминовыми веществами, при экстракции хлороформом.
2. Установлены качественный и количественный показатели выбора технологии водоподготовки. Качественный показатель – окраска подземной воды после фильтрования, свойственная соединениям окисного железа. Количественный показатель – концентрация железа, связанного с гуминовыми веществами (более 0,3 мг/л).
3. Впервые показано, что присутствующие в подземных водах Западно-Сибирского региона соединения железа с гуминовыми веществами не являются комплексными и при прохождении через мембранный фильтр соответствующей пористости разделяются на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и растворенные гуминовые вещества.

Практическая значимость работы:

1. Разработана малогабаритная установка, позволяющая моделировать отдельные стадии водоподготовки непосредственно у источника (Заявка в Роспатент № 2007132315. Приор. от 29.08.2007). Применение на практике этой установки позволило снизить затраты и время пусконаладочных работ на 10–30 %, что подтверждено актом о внедрении.
2. Получены исходные данные для проектирования установок водоподготовки, такие как концентрация железа, связанного с гуминовыми веществами, присутствующего в подземных водах, параметры процессов окисления и фильтрования при обработке этих вод. Применение этих данных на практике подтверждено актами о внедрении.
3. Даны рекомендации, позволяющие повысить эффективность типовых установок водоподготовки.

Защищаемые положения:

1. Результаты исследования особенностей химического состава подземных вод Западно-Сибирского региона, определяющих выбор технологии водоподготовки.
2. Аппаратурно-технологическая схема повышения эффективности типовых установок водоподготовки.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Международной научно-технической конференции «Техника и технология очистки и контроля качества воды» (Томск, 1999 г.), Региональной конференции «Конференция геологов Сибири, Дальнего Востока и Северо-востока России» (Томск, 2000 г.), на IV Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (Пенза, 2002 г.), на II-ой Международной конференции «Окружающая среда и экология Сибири, Дальнего Востока и Арктики» (Томск, 2003 г.), на 8-м Международном симпозиуме CORUS (Томск, 2004 г.), на VII Международной научно-практической конференции «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность» (Кемерово, 2004 г.), на немецко-

русском семинаре КарлсТом «Высокоразбавленные системы: массоперенос, реакции и процессы» (Томск, 2005 г.).

Публикации. По результатам работы опубликовано 17 работ, в том числе 3 в рецензируемых журналах, получен патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 121 наименования, изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка, 39 таблиц, 26 формул и 6 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика и анализ современного состояния проблемы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы. Охарактеризована общая структура диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней рассмотрены классификации природных вод по химическому составу и показателям качества. Приведена информация о формах существования соединений железа в подземных водах. Проведен обзор современных безреагентных методов очистки природных вод.

Во второй главе обоснован выбор методик анализа примесей природных вод и приведены характеристики используемых приборов. Приведено описание разработанной методики спектрофотометрического определения концентрации озона в воде.

Третья глава посвящена изучению особенностей химического состава подземных вод Томской и Тюменской областей.

Результаты количественного химического анализа исследуемых подземных вод, полученные при проведении предпроектных испытаний по выбору технологии водоподготовки показали, что основной примесью, ограничивающей практическое использование подземных вод рассматриваемых регионов, повсеместно является железо. В связи с этим, была изучена возможность удаления растворенного железа, присутствующего в исследуемых подземных водах, по классической схеме, включающей аэрацию с последующим фильтрованием (табл. 1).

Из приведенных результатов видно, что для водоисточников п. Спутник, п. Кисловка, п. Тимирязево, с. Рыбалово при окислении железа кислородом воздуха с последующим фильтрованием, происходит удаление железа до концентраций ниже ПДК (0,3 мг/л). Для источников п. Белый Яр, г. Сургут, п. Новооганск, п. Каргасок удаление железа при аналогичных условиях обработки менее эффективно и его концентрация остается существенно выше ПДК. Следует так же отметить, что при концентрациях железа более 0,3 мг/л фильтрат был окрашен в желтый цвет. На основании экспериментальных данных исследуемые подземные воды Томской и Тюменской областей были разделены на 2 типа. Показателем такого деления выступает способность железа, при окислении кислородом воздуха, образовывать соединения, которые не задерживаются фильтром с размером пор ~ 20 мкм и имеют желтую окраску, характерную для окисного железа.

Таблица 1. Изменение концентрации $Fe_{общ.}$ в подземных водах после аэрации и фильтрования на фильтре с размером по ~ 20 мкм

Место отбора пробы подземной воды	Концентрация $Fe_{общ.}$, мг/л		Визуальная характеристика фильтрата
	до фильтра	после фильтра	
п. Спутник ¹⁾	1,50	0,15	прозрачный
п. Тимирязево ²⁾	3,70	0,10	прозрачный
с. Рыбалово ²⁾	5,90	0,05	прозрачный
п. Кисловка ²⁾	7,30	0,15	прозрачный
п. Белый Яр ³⁾	9,55	1,80	окрашен
п. Кургасок ³⁾	7,50	1,85	окрашен
г. Сургут ⁴⁾ скв. 1	2,10	0,50	окрашен
г. Сургут ⁴⁾ скв. 2	26,10	4,95	окрашен
п. Новоаганск ⁴⁾	6,50	1,10	окрашен
п. Ваховск ⁴⁾	8,40	0,50	окрашен
1) г. Томск.; 2)Томский район; 3) Томская область; 4) Тюменская область			

Установленный показатель деления вод на 2 типа может быть только качественной характеристикой выбора технологии водоподготовки. Однако использование этого показателя на стадии предпроектных технологических исследований позволяет более эффективно проводить выбор метода обезжелезивания.

На рис. 1. приведена схема деления подземных вод на 2 типа на основании качественного показателя, определяющего выбор технологии обработки воды.

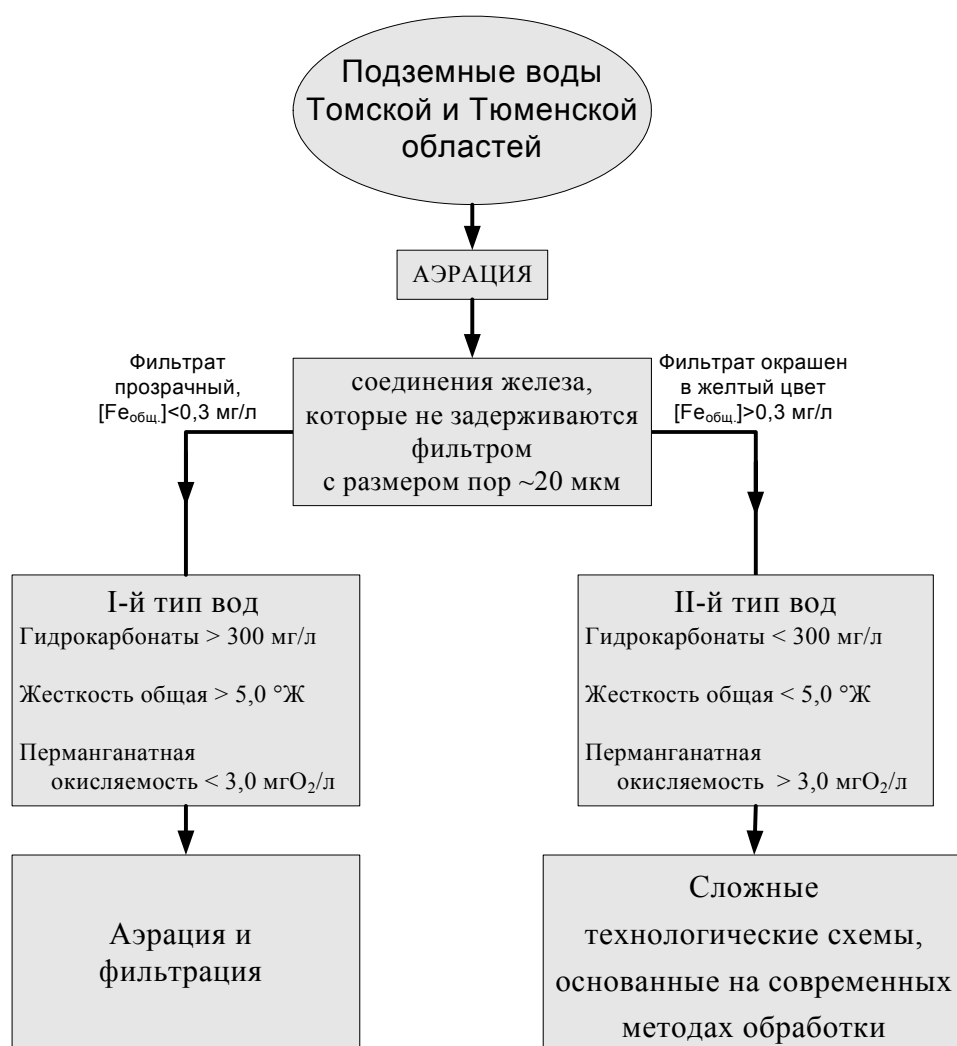


Рис. 1. Схема деления подземных вод на 2 типа на основании качественного показателя выбора технологии водоподготовки.

На рис. 1 так же приведены наиболее характерные показатели химического состава вод I-го и II-го типов. Установлено, что I-ый тип воды характерен для водоисточников г. Томска и Томского района, а II-ой тип воды – для подземных источников северных районов Томской и Тюменской областей.

Наличие в исследуемых водах железа, образующего, при окислении кислородом воздуха, соединения, которые не удаляются фильтрованием, и повышенные концентрации растворенных органических веществ позволило предположить, что железо в подземных водах присутствует в виде устойчивых соединений с органическими веществами.

На основании анализа литературных данных и проведенных исследований установлено, что в подземных водах северных районов Томской и Тюменской областей железо присутствует в виде соединений с гуминовыми веществами (ГВ). В результате этих исследований, была разработана методика количественного определения железа, связанного с гуминовыми веществами. Концентрация таких соединений железа будет определять сложности при очистке воды и служить количественным показателем выбора технологии водоподготовки. На рис. 2 в виде схемы представлена последовательность проведения анализа воды на содержание железа, связанного с гуминовыми веществами, экстракционным методом.

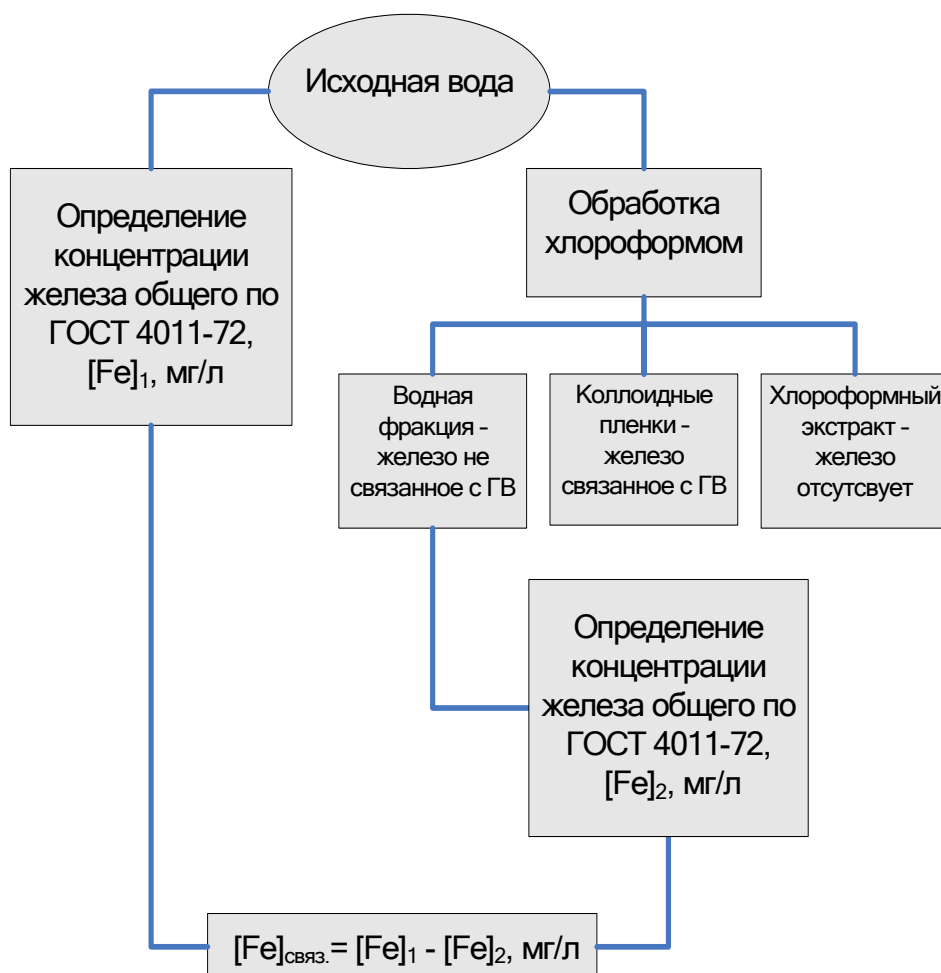


Рис. 2. Схема последовательности проведения анализа воды на содержание железа, связанного с гуминовыми веществами, экстракционным методом

Сущность разработанной методики заключается в том, что при обработке воды органическим растворителем (хлороформом) происходит разделение на железо, связанное и не связанное с гуминовыми веществами. Железо, не связанное с гуминовыми

веществами остается в водной фракции, нафтеновые кислоты растворяются в хлороформе, а, связанное с ГВ железо образует коллоидные пленки. Определив содержание общего железа в воде до обработки хлороформом и в воде верхнего слоя после обработки, по разнице определяют содержание железа, связанного с ГВ. По описанной методике проведено определение железа, связанного с гуминовыми веществами, в подземных водах северных районов Томской и Тюменской областей. Полученные результаты приведены в табл. 2. Применение разработанной методики так же позволило установить, что воды II-го типа содержат железо, как связанное так и не связанное с гуминовыми веществами. Характерной особенностью этих вод является то, что все железо, как связанное так и не связанное с ГВ, находится в 2-х валентном состоянии.

Таблица 2. Концентрации соединений железа в подземных водах II-го типа

Место отбора пробы подземной воды	Fe _{общ} , мг/л	Железо, не связанное с ГВ, мг/л	Железо, связанное с ГВ		ПО, мгО ₂ /л
			мг/л	% *)	
Ср. Нюрольское мест-е, скв. 1	6,20	4,35	1,85	30	4,3
Ср. Нюрольское мест-е, скв.2	3,50	2,40	1,10	31	4,9
г. Сургут, скв. 1	10,60	6,70	3,90	37	9,6
г.Сургут, скв. 2	2,10	1,40	0,70	33	3,2
п. Ларьяк	4,20	2,65	1,55	36	4,9
п. Тарко-Сале	1,90	1,35	0,50	29	3,5
п. Белый Яр	9,55	7,75	1,80	19	5,7
г. Нижневартовск, скв.1	2,45	1,75	0,70	28	4,2
г. Нижневартовск, скв.2	22,40	18,10	4,30	19	4,6
п. Новоаганск, скв. 1	6,20	4,25	1,95	32	4,2
п. Новоаганск, скв. 2	3,10	2,25	0,85	27	5,1
п. Новоаганск, скв. 3	6,50	5,25	1,25	19	8,0
п. Новоаганск, скв. 4	2,45	1,75	0,70	29	4,2
г. Пионерный	3,05	2,55	0,50	16	7,3
п. Светлогорье	1,85	1,25	0,60	33	7,5
п. Вата	7,20	6,05	1,15	16	3,2
п. Ваховск	7,10	5,85	1,25	18	5,2
п. Охтеурье	15,25	12,90	2,35	15	5,9
п. Каргасок	7,50	6,15	1,35	18	5,7
п. Кожевниково	2,45	1,70	0,75	31	3,2

* – концентрация Fe_{общ} – принята за 100 %

Как видно из результатов, приведенных в таблице, концентрация железа, связанного с ГВ, в зависимости от места отбора пробы, меняется от 0,50 до 4,3 мг/л. Обработка воды такого состава по классической схеме с аэрированием и фильтрованием будет малоэффективной. Таким образом, количественным показателем, определяющим выбор технологии водоподготовки, является концентрация железа, связанного с гуминовыми веществами.

Перспектива использования того или иного метода обработки воды для снижения концентрации железа в подземных водах обусловлена свойствами самих соединений железа. В исследуемых водах железо присутствует в двух формах – связанное и не связанное с гуминовыми веществами. Вопрос об окислении различных форм

железа оставался открытым. В практике водоподготовки для окисления соединений Fe(II) применяют кислород воздуха и озон. На рис. 3 приведены полученные кинетические зависимости изменения концентрации Fe(II) от времени обработки для воды I-го и II-го типа.

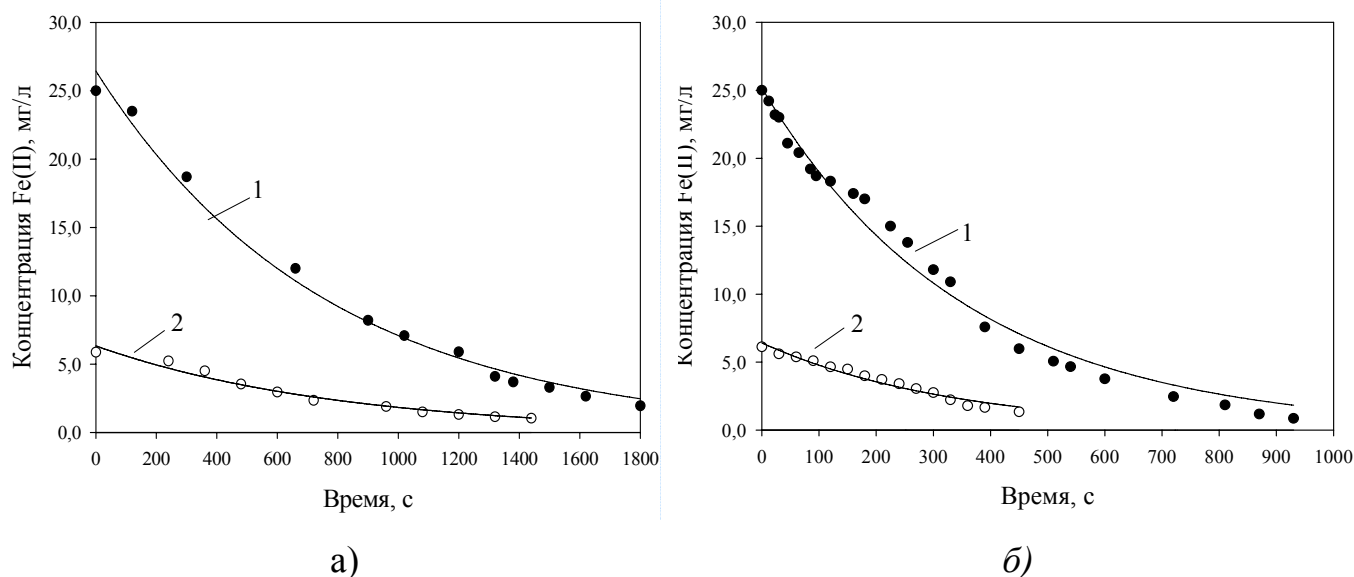


Рис. 3. Окисление соединений железа(II) в подземных водах кислородом воздуха (а) и озоном (б): 1 – вода I-го типа, 2 – вода II-го типа

Установлено, что уравнение, описывающее процесс окисления Fe(II), как при аэрации, так и при озонировании является экспоненциальным и имеет вид:

$$C = C_0 \cdot e^{-k_{\text{эфф}} \cdot t} \quad (1)$$

где C_0 и C – начальная и текущая концентрация ионов Fe(II) моль/л; $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости, с^{-1} ; t – время окисления, с.

В табл. 3 приведены эффективные константы скорости окисления Fe(II) при аэрации и озонировании в водах 2-х типов.

Таблица 3. Эффективные константы скорости окисления Fe(II) при аэрировании и озонировании

Процесс	Эффективная константа скорости окисления Fe (II), с^{-1}	
	Вода I-го типа	Вода II-го типа
Аэрирование	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Озонирование	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$

Эффективные константы скорости окисления железа (II) в водах двух типов, как при аэрировании, так и при озонировании, имеют близкие значения. Это позволило считать, что скорость окисления Fe(II) в исследуемых водах не зависит от типа воды и форм растворенного железа.

Несмотря на то, что процесс окисления Fe(II) в водах I-го и II-го типов протекает с одинаковыми скоростями, дальнейшие превращения образующегося Fe(OH)₃ протекают по-разному. Это подтверждается экспериментами по фильтрованию воды после полного окисления Fe(II) и отстаивания (табл. 4).

Таблица 4. Концентрации железа в водах I-го и II-го типов

Место отбора пробы подземной воды	Тип воды	Концентрация Fe _{общ.} , мг/л		Концентрация железа, связанного с ГВ, мг/л
		До фильтра	После фильтра	
п. Тимирязево ¹⁾	I	3,70	0,10	Менее 0,05
с. Рыбалово ¹⁾	I	5,90	0,05	Менее 0,05
п. Кисловка ¹⁾	I	7,30	0,15	Менее 0,05
п. Белый Яр ²⁾	II	10,00	3,00	3,00
п. Каргасок ²⁾	II	7,50	1,80	1,80
г. Сургут ³⁾	II	26,10	4,95	4,90
п. Новоаганск ²⁾	II	6,50	1,65	1,65
1) Томский р-н; 2)Томская область; 3) Тюменская область				

Из приведенных результатов видно, что концентрация железа, связанного с ГВ, определенная экстракционным методом, сравнима с концентрацией Fe_{общ.}, определенной после фильтрования для одной и той же пробы воды. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при окислении Fe(II), связанного с ГВ, происходит его переход в Fe(III), которое, в свою очередь, остается так же связанным с ГВ.

Известно, что гуминовые вещества обладают защитными свойствами по отношению к коагуляции Fe(OH)₃, и, поэтому, в воде II-го типа такие частицы не коагулируют. Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества [Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с].

Определение размеров коллоидных частиц проводили на скважинной воде II-го типа (п. Белый Яр, см. табл. 4). В эксперименте использовали мембранные фильтры фирмы «Millipore» с различным размером пор – 1200 и 400 нм. Распределение частиц по размерам изучали на анализаторе «Zetasizer Nano ZS». В пробе воды после фильтра (~ 20 мкм) присутствуют частицы с размером 1950, 1750, 1200, 902, 130 нм. Частицы с размером от 1950 до 1200 нм постепенно коагулируют и образуют осадок. Этот процесс искажает результаты определения. Для удаления этих частиц, воду фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 1200 нм, а затем определяли распределение

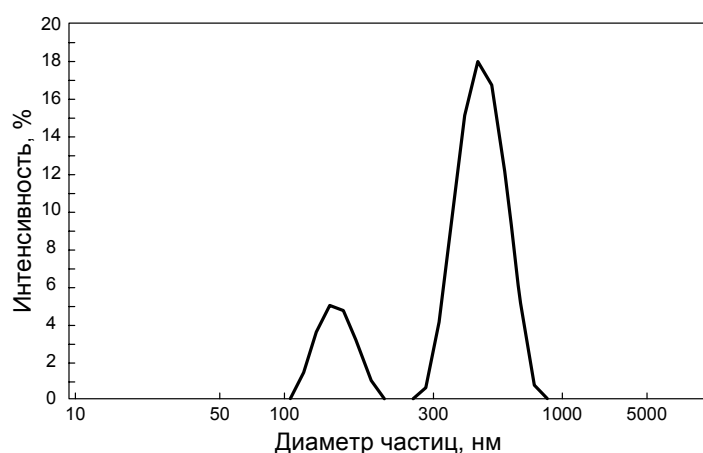


Рис. 4. Распределение коллоидных частиц по размерам в воде II-го типа

частиц по размерам. Установлено, что в фильтрате содержатся частицы двух типов – с максимумом распределения на 460 нм и на 130 нм (см. рис. 4).

Для изучения состава частиц с максимумом распределения на 460 нм воду фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 400 нм. После фильтрования воды через такую мембрану был выполнен анализ на содержание железа и органических веществ в растворе. Содержание органических веществ определяли, как по значению перманганатной окисляемости (ПО), так и по concentra-

ции растворенного органического углерода (Dissolved Organic Carbon) DOC. Результаты эксперимента приведены в табл. 5.

Таблица 5. Концентрация $Fe_{\text{общ}}$ и органических веществ до и после фильтрования (мембранный фильтр с размером пор 400 нм)

Проба	Концентрация, мг/л		
	$Fe_{\text{общ}}$	ПО	DOC
Исходная	1,50	5,7	5,9
После фильтрации	0,11	5,3	5,4

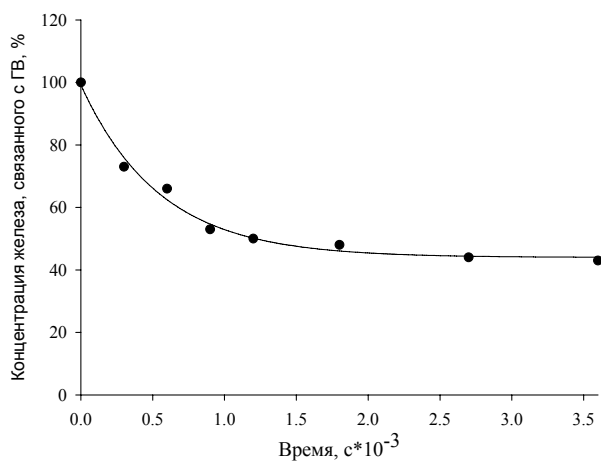
Из таблицы видно, что после фильтрования концентрация растворенных органических веществ изменяется незначительно, а концентрация железа меняется от 1,5 мг/л в исходном растворе до 0,11 мг/л в фильтрате. Из этого эксперимента следует, что фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 400 нм приводит к разделению коллоидной системы (с максимумом распределения частиц на 460 нм) на дисперсную фазу $Fe(OH)_3$ и дисперсионную среду, содержащую растворенные органические вещества.

Железо, оставшееся на мембране в виде $Fe(OH)_3$, уже способно коагулировать с образованием осадка. Это подтверждено следующим экспериментом. Осадок в виде $Fe(OH)_3$ смывали с фильтра дистиллированной водой и отстаивали. В результате наблюдали его коагуляцию и осаждение. Анализ на содержание $Fe_{\text{общ}}$ в растворе над осадком показал, что его концентрация составляет менее 0,05 мг/л. Полученный результат свидетельствует о том, что $Fe(OH)_3$, задержанный фильтром не связан с органическими веществами, коагулирует и выпадает в осадок.

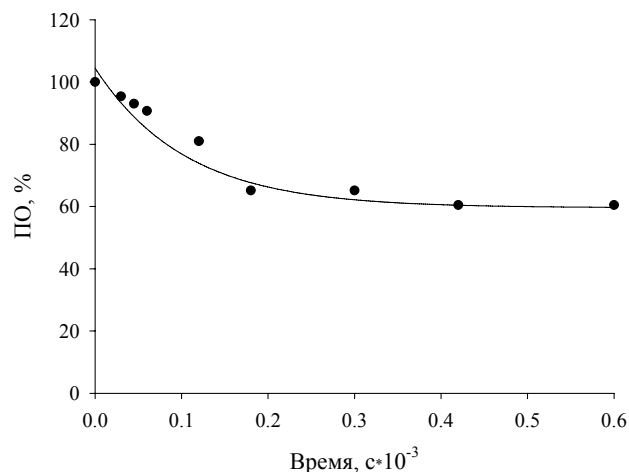
Аналогичный эксперимент по фильтрованию воды II-го типа, содержащей $Fe(II)$, связанное с ГВ, на мембране с размером пор 400 нм показал, что его концентрация практически не меняется. Например, при исходном его содержании 10,00 мг/л в фильтрате обнаружено 9,90 мг/л. Это свидетельствует о том, что размер частиц состоящих из $Fe(II)$, связанного с ГВ, менее 400 нм.

В работах [Крайнов С.Р. и др. Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонеutralной реакцией // Геохимия. – 1982. – №3. – С. 400–420., Мальяренко В.В. Природа функциональных групп и сорбционное взаимодействие гуминовых веществ в водной среде// Химия и технология воды. – 1994. – Т.16. – №6. – С. 592–606.] сделано предположение, что железо, связанное с ГВ, является комплексным соединением хелатного типа. Однако, полученные результаты опровергает эту гипотезу, и свидетельствуют о том, что коллоидные соединения железа с гуминовыми веществами не являются комплексными, так как разделяются при прохождении через мембранный фильтр с размером пор 400 нм на $Fe(OH)_3$ и растворенные гуминовые вещества.

Изучено влияние изменения pH и воздействия озона на устойчивость коллоидных соединений железа, связанного с гуминовыми веществами. На рис. 5 представлены результаты обработки озонем воды, содержащей коллоидные соединения железа с гуминовыми веществами (а) и модельных растворов гуминовых веществ (б).



а)



б)

Рис. 5. Эффективность удаления железа, связанного с ГВ (а) и изменения перманганатной окисляемости (ПО) модельных растворов ГВ (б) от времени озонирования

Как видно из приведенных результатов, при озонировании воды в течение 600с, концентрация железа, связанного с ГВ, снизилась с 4,30 мг/л до 2,85 мг/л, что составляет 34 %. Вероятно, в течение этого времени происходит дестабилизация части защитного слоя и железо вновь способно коагулировать с образованием осадка. Дальнейшее воздействие озона не приводит к изменениям в исследуемой системе. Вероятно, это вызвано различной устойчивостью различных соединений гуминовых веществ к действию озона. Это подтверждают и эксперименты по обработке модельных растворов гуминовых веществ

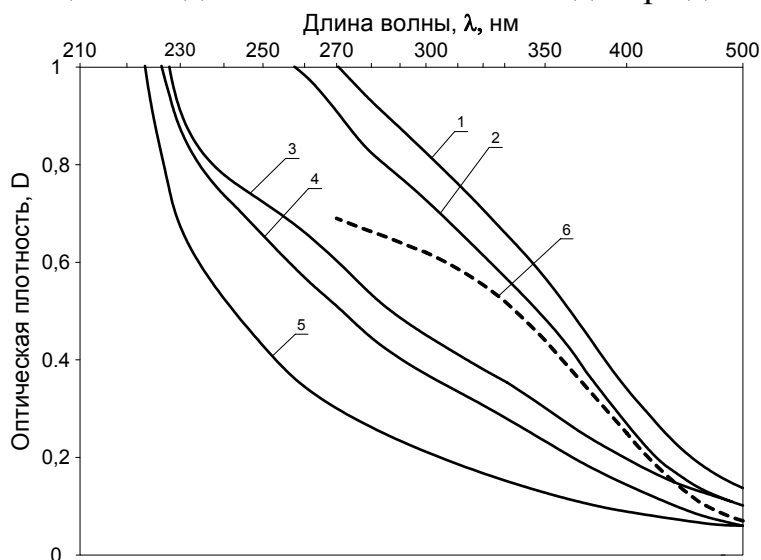


Рис. 6. Спектры оптического поглощения воды II-го типа:

- 1) исходного раствора;
- 2) исходного раствора при pH=11,0 и выдержанного 1 ч;
- 3) 2 ч; 4) 4 ч; 5) 24 ч; 6) разница между спектрами 1 и 5

растворов гуминовых веществ (рис. 5, а), а так же работы других авторов, в которых степень превращения гуминовых веществ при озонировании не превышает 20...40 %. Таким образом, для полной деструкции органических соединений, ограничивающих коагуляцию $\text{Fe}(\text{OH})_3$, требуются такие времена озонирования, использование которых делает применение этого метода малоэффективным.

Известно, что агрегативная устойчивость коллоидных систем существенно зависит от pH среды. Способность к коагуляции коллоидных соединений железа в исследуемых водах была изучена в диапазоне pH 8,2...11,0. Изменения, происходящие в воде при различных значениях pH, регистрировали на спектрофотометре

SPECORD M-40 в диапазоне длин волн 210...500 нм в кварцевой кювете с поглощающим слоем 2 см. На рис. 6 приведены спектры оптического поглощения исходного раствора (спектр 1) и этого же раствора при pH 11,0 в зависимости от времени отстаивания. Предварительно было показано, что спектры оптического поглощения воды, pH которой составляла 8,2, 8,9 и 9,8 не отличаются от спектра исходной воды. Отстаивание в течение 24 часов не приводит к изменению оптического поглощения. В пробе воды с pH 11,0 уже при отстаивании в течение 1 часа наблюдается образование осадка, и раствор становится более прозрачным по сравнению с исходным – спектр 2. Через 24 ч раствор становится прозрачным и характеризуется спектром 5. Из разностного спектра 6 и изменения концентрации железа в растворе был определен коэффициент экстинкции при $\lambda = 300$ нм коллоида, содержащего Fe(III). Он оказался равный $1,3 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Полученные экспериментальные результаты позволили разделить механизм коагуляции коллоидов, содержащих частицы Fe(OH)₃ в водах I-го и II-го типов. Для воды, содержащей железо в гидрокарбонатной форме, процесс коагуляции начинается с pH 6,1 и ускоряется с увеличением pH. В воде I-го типа процесс коагуляции происходит в два этапа. При pH 6,1 начинает коагулировать железо в гидрокарбонатной форме, а остальная часть Fe(OH)₃ начинает коагулировать только при pH 11,0 и выше. Эта особенность связана с тем, что при pH 11,0 происходит снижение защитного действия растворенных органических веществ.

Четвертая глава посвящена выбору рациональной схемы получения питьевой воды из подземных источников Томской и Тюменской областей.

Одним из результативных способов определения рациональной схемы водоподготовки является технологическое моделирование в условиях максимально приближенных к реальным. Поэтому, для проведения технологического моделирования процессов очистки природной воды и получения достоверной информации о ее химическом составе была создана малогабаритная переносная установка водоподготовки (МУВ). Установка создана совместно с сотрудниками лаборатории №7 НИИ Высоких Напряжений и состоит из двух модулей:

Первый из них представляет собой аналитическую лабораторию (рис. 7), которая содержит набор методик анализа, химических реактивов, адаптированных для



Рис. 7. Фотография I-го модуля малогабаритной установки МУВ: Аналитическая лаборатория

работы в полевых условиях, химической посуды, дозаторов и измерительных приборов. Аналитическая лаборатория позволяет определять pH, Eh, проводимость, мутность, концентрацию железа, марганца, кремния, солей жесткости и органических веществ. Она расположена в специальном кейсе, вес которого не превышает 8 кг.

Вторым модулем МУВ является установка для технологического моделирования процессов очистки воды. Структурная схема II-го модуля установки МУВ приведена на рис. 8 и включает блок аэрации/озонирования 1 (БАО), электрокоагулятор 2 (ЭК), фильтр 3 (Ф), блок

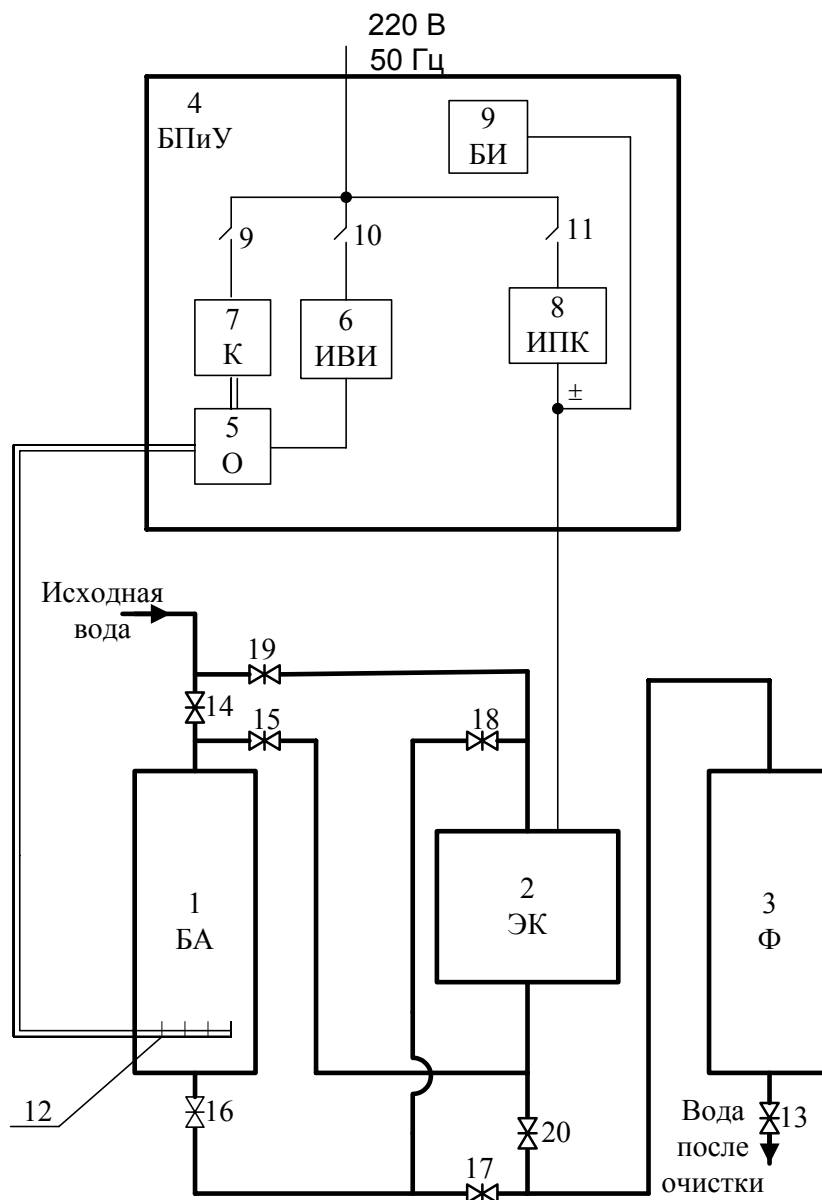


Рис. 8. Структурная схема II-го модуля МУВ: Установка для технологического моделирования процессов очистки воды

питания и управления 4 (БПиУ). Установка снабжена соединительными трубками с кранами 13...20, что позволяет регулировать потоки воды и выполнять операции аэрирования, озонирования, электрокоагуляции и фильтрования в любой последовательности и непрерывном режиме обработки. Оснащение установки электрокоагулятором позволяет определять необходимые дозы коагулянта как электрохимического, так и химического. Дозу последнего определяют путем пересчета дозы электрохимического коагулянта. Трубки, соединяющие отдельные узлы установки, выполнены из ПВХ материала, что позволяет осуществлять сборку и разборку установки непосредственно на месте работы. Все блоки и детали установки размещены в пластиковом переносном корпусе.

Производительность установки в зависимости от условий эксперимента можно варьировать в интервале $2,5 \cdot 10^{-3} \dots 20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$, при этом скорость фильтрования составит $1,25 \dots 10 \text{ м/ч}$ (сечение фильтра 20 см^2). Для данной установки проведен расчет параметров электрокоагулятора с растворимым анодом. Технические характеристики второго модуля приведены в табл. 6.

Применение данной установки на практике позволяет снизить время и затраты предпроектных изысканий на 10...30 %.

Таблица 6. Технические характеристики 2-го модуля МУВ

Производительность установки	$2,5 \cdot 10^{-3} \dots 20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$
Производительность компрессора	1 л/мин
Производительность озонатора	1 г/час
Электрокоагулятор (ЭК): -материал электродов -расстояние м/д электродами -площадь электродов -рекомендуемая плотность тока	Al, Fe 0,6 см 70,3 см ² 0,1...3,0 мА/см ²
Источник высоковольтных импульсов: -амплитуда напряжения -частота следования импульсов	20 кВ 100с ⁻¹
Засыпной фильтр: -фильтрующий материал -сечение фильтра -скорость фильтрации	Альбитофир, сульфоуголь кварц, горелая порода и т.п. 20 см ² 1,25÷10 м/ч
Потребляемая мощность из сети 220 В, 50 Гц	≤ 150 Вт
Габариты установки	500×230×260 мм
Вес установки	8,0 кг

С помощью разработанной установки была изучена роль отдельных стадий водоподготовки и выбрана наиболее целесообразная схема их включения при обработке воды, содержащей железо, связанное с гуминовыми веществами. В работе изучены 4 схемы обработки воды, приведенные на рис. 9.

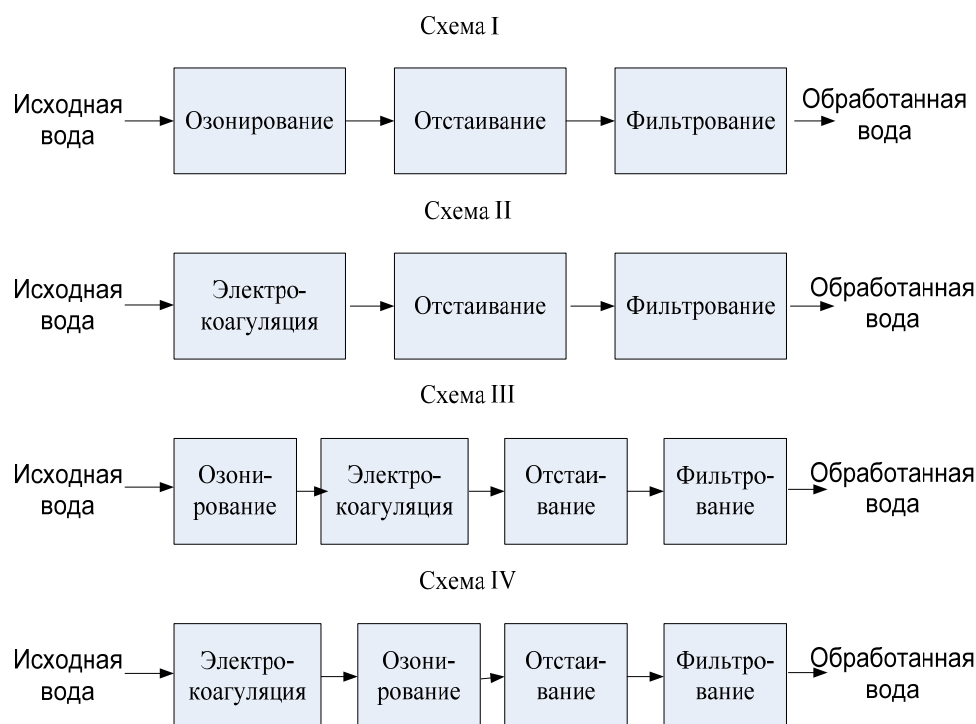


Рис. 9. Схемы технологических процессов обезжелезивания воды

Исследования проводились на воде II-го типа п. Белый Яр, характеристики которой приведены в табл. 7.

Таблица 7. Характеристики подземной воды п. Белый Яр

Температура °С	Eh mV	pH	Цветность, град	Концентрация, мг/л				
				Fe(II)	Fe _{общ.}	Железо, связанное с ГВ	ПО	HCO ₃ ⁻
10	-112	6,5	50	9,50	9,55	1,80	5,7	195

В табл. 8 приведены результаты различных вариантов обработки воды II-го типа по 4 схемам.

Таблица 8. Эффективность удаления железа при обработке воды по 4-м схемам

Схема	Условия обработки	Эффективность удаления железа, %
I	Доза озона:	
	1,1 мг/л	30
	1,6 мг/л	37
II	Доза озона:	
	3,0 мг/л	79
	Доза коагулянта: 30 мг/л	54
III	Доза коагулянта: 30 мг/л	
	Доза озона: 1,1 мг/л	81
	Доза озона: 1,6 мг/л	87
IV	Доза коагулянта: 30 мг/л	
	Доза озона: 3,0 мг/л	96
	Доза коагулянта: 30 мг/л	43
	Доза озона: 1,6 мг/л	

Полученные результаты можно объяснить следующим образом:

Эффективность удаления железа при озонировании (схема I) при дозе озона 3,0 мг/л составляет 79 %. По такой схеме обезжелезивания, при дозе озона достаточной для полного окисления Fe(II), из воды II-го типа полностью удаляется гидрокарбонатная составляющая, а железо, связанное с ГВ, остается в воде. Это хорошо согласуется с ранее полученными экспериментальными результатами, о том, что при окислении Fe(II) в воде II-го типа образуются коллоидные системы низкой коагуляционной способности.

Обработка воды по схеме II позволяет снизить концентрацию железа в растворе до нормативных значений при дозе коагулянта более 120 мг/л, однако такие концентрации коагулянта неприемлемы на практике. Эффективность очистки от железа при дозе коагулянта 30 мг/л и отстаивании 30 мин составляет 54 %.

Эффективность удаления железа по схеме III с предварительным озонированием и последующей коагуляцией, при дозе озона 3,0 мг/л и дозе коагулянта 30 мг/л, составляет 96 %. Такая схема обработки успешно доводит концентрацию железа, связанного с ГВ, до нормативных значений. Ранее было установлено, что в подземных водах железо находится исключительно в 2-х валентном состоянии и не способно к коагуляции. Предварительное озонирование перед коагуляцией способствует более эффективному окислению Fe(II) в Fe(III), образованию при электролизе коллоидных гидроксидов железа с активной поверхностью и снижению защитного действия гуминовых веществ.

Последовательность процессов озонирования и коагуляции играет решающую роль при конструировании схем обезжелезивания подземных вод II-го типа. Это подтверждают результаты, полученные при исследовании работы схемы IV. Озонирова-

ние исследуемой воды II-го типа после коагуляции снижает эффективность удаления железа до 43 %. Этот эффект связан с механическим разрушением образующихся хлопьев коагулянта при барботировании озона через обрабатываемую воду.

Таким образом, по результатам моделирования процесса обезжелезивания воды II-го типа, установлена наиболее эффективная схема обработки воды со следующей последовательностью стадий: озонирование, электрокоагуляция, отстаивание и фильтрация. Озонирование воды на первой стадии обработки обеспечивает интенсивное окисление Fe(II) до Fe(III). Вместо озона на этой стадии можно использовать любой окислитель по своим свойствам близкий к озону.

На примере работы водоочистой установки «Импульс», разработанной сотрудниками НИИ Высоких напряжений ТПУ, реализовано практическое применение результатов моделирования очистки воды, содержащей железо, связанное с гуминовыми веществами. При этом эффективность очистки от железа составила 93 %, а его концентрация в воде соответствовала нормативному значению.

ВЫВОДЫ

1. Эффективность выбора метода водоподготовки, снижение затрат и времени пусконаладочных работ на 10...30 % достигается за счет применения установки для технологического моделирования процессов очистки воды.
2. Способ определения железа, связанного с гуминовыми веществами, является новым и защищен патентом.
3. Основным качественным показателем выбора технологии водоподготовки выступает способность железа, при окислении кислородом воздуха, образовывать соединения, которые не задерживаются фильтром с размером пор 20 мкм и имеют желтую окраску, характерную для окисного железа. Количественным показателем является концентрация железа, связанного с гуминовыми веществами (более 0,3 мг/л). На основании этих показателей подземные воды Томской и Тюменской областей разделены на 2 типа: I-ый тип воды содержит примеси железа в форме минеральных соединений и характерен для водоисточников г. Томска и Томского района, II-ой тип воды содержит железо, как в минеральной форме, так и в виде соединений с гуминовыми веществами и характерен для водоисточников северных районов Томской и Тюменской областей.
4. Скорость окисления Fe(II) не зависит от его формы нахождения в подземных водах. Определены константы скоростей окисления Fe(II) при аэрации и озонировании. Значения эффективных констант окисления Fe(II) при аэрации для воды I-го типа составили $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а для воды II-го типа $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При озонировании $2,81 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $2,85 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно.
5. Коллоидные системы подземных вод II-го типа содержат частицы с размерами от 300 до 1000 нм, обладающие низкой коагуляционной способностью из-за защитного действия растворенных гуминовых веществ. Присутствующие в подземных водах Западно-Сибирского региона соединения железа с гуминовыми веществами не являются комплексными и при прохождении через мембранный фильтр с размерами пор менее 400 нм разделяются на Fe(OH)₃ и растворенные гуминовые вещества.
6. Способы удаления железа, связанного с гуминовыми веществами, должны быть направлены на повышение эффективности коагуляции этих соединений, что достигается при обработке воды со следующей последовательностью стадий: ввод окислителя, коагулянта, отстаивание и фильтрование. При этом эффективность очистки от железа составляет 93 % и содержание железа в воде соответствует нормативному значению.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО
В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Яворовский Н.А., Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.** Особенности химического состава подземных источников Томской области // Техника и технология очистки и контроля качества воды: Материалы межд.науч.техн.конф. 28 – 30 сентября 1999 г. – Томск, 1999. С. 39–45.
2. Шубин Б.Г., Ковальчук О.Б., Кудабаяев Б.Б., Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.** Питьевая вода из подземных источников // Экология и промышленность России. – 2001. Декабрь. – С. 17–19.
3. Яворовский Н.А., Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.**, Пушникова Т.К. Изменение химического состава подземных вод после их электроимпульсной обработки // Техника и технология очистки и контроля качества воды: Материалы межд.науч.техн.конф. 28 – 30 сентября 1999г. – Томск, 1999. С. 48–50.
4. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.**, Пушникова Т.К. Спектрофотометрическое определение озона в воде // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – №1. – С. 24–25.
5. Яворовский Н.А., Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.**, Пушникова Т.К. Проблемы использования подземных источников Томской области для питьевого водоснабжения // Конференция геологов Сибири, Дальнего Востока и Северо-Востока России: Матер.регион.конф. 2000 г. – Томск, 2000. – С. 327–329.
6. Шубин Б.Г., Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.** Особенности подготовки питьевой воды из подземных источников // Вода: экология и технология: Тез. докл.5-го Междунар. конгр. «Экватэк-2002». 4 – 7 июня 2002г. – Москва. Москва, 2002. – С. 333–334.
7. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.** К вопросу о безреагентной очистке подземных вод Западной Сибири // IV Международная научно-практическая конференция, май 2002 г. – Пенза, 2002. – С. 69–71.
8. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.**, Шубин Б.Г. Электрокоагуляция, как один из перспективных методов очистки подземных вод Западной Сибири от металлоорганических комплексов //IV Всерос. научно-технич. конф. «Новые химические технологии: производство и применение», 30 мая 2002 г. – Пенза, 2002. – С. 121–124.
9. Serikow V.L., Shijan L.N., **Tropina E.A.**, Shubin B.G., Yavorovsky N.A. Technological peculiarities of drinking water preparation from underground sources // 7th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. 28 june-6 jule 2003y. – Ulsan, 2003. – T IV. – S. 164–168.
10. Ковальчук О.Б., Кудабаяев Б.Б., Шубин Б.Г., Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.** Водоочистной комплекс «Стример М-1» // Новая промышленная продукция. – 2003. – № 10. – С. 46–48.
11. Патент 2216019 РФ. МКИ7 G01N 31/22, 33/18, 21/78. Способ определения железа в воде // Сериков Л.В., **Тропина Е.А.**, Шиян Л.Н. № 2002121705; заявл. 06.08.2002; опубл. 10.11.2003. Бюл. № 31.

12. Serikow V.L., Shijan L.N., **Tropina E.A.** Oxidation of different forms of iron compositions in the underground water // 8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. 26 june-3 jule 2004y. – Tomsk, 2004. – Т II. – S. 82–84.
13. Serikow V.L., Shijan L.N., **Tropina E.A.** Quantitative determination of iron fixed in complexes with humic substances // 8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. 26 june-3 jule 2004y. – Tomsk, 2004. – Т II. – S. 80–82.
14. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.**, Шубин Б.Г. Малогабаритный комплекс получения и анализа качества питьевой воды // Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность: Тез.докл. VII межд.науч.-практ.конф. 19 – 27 ноября 2004г. – Кемерово, 2004. – С. 64–65
15. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.**, Яворовский Н.А., Сквирская И.И. О возможности использования подземных источников Западно-Сибирского региона для питьевого водоснабжения // Труды Томских ученых по системам водоснабжения. – Томск, 2005. – С. 138–139.
16. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.** Окисление различных форм соединений железа в скважинных водах // Высокорастворимые системы: массоперенос, реакции и процессы, «КарлсТом»: Матер. нем.-рус. семинара 15 – 17 октября 2005г. – Томск, 2005 – С. 104–107.
17. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., **Тропина Е.А.**, Видяйкина Н.В., Фриммел Ф.Х., Метревели Г., Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309. – №6. – С. 27–31.

ТРОПИНА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО РЕГИОНА

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано к печати 09.10.2007. Формат 60х84/16. Бумага «Классика».

Печать RISO. Усл.печ.л. 1,16. Уч.-изд.л. 1,05.

Заказ 824. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.