На правах рукописи

МАЧЕХИНА КСЕНИЯ ИГОРЕВНА

ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ КОЛЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И ЕГО АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

Специальность 05.17.08 – процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ТОМСК −2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:
доктор технических наук **Коробочкин Валерий Васильевич**

Официальные оппоненты:

Ильин Александр Петрович — доктор физико-математических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, профессор кафедры ОНХ

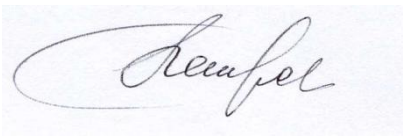
Куликова Марина Викторовна — кандидат технических наук, ООО «Томскгеонефтегаз», начальник отдела охраны окружающей среды

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

Защита состоится «15» января 2013 г в 14.00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп.2, ауд.117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического университета» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «__» декабря 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук,
доцент  Петровская Т.С

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В России пятая часть населения не имеет доступа к централизованным источникам водоснабжения и потребляет воду без предварительной очистки. Кроме того, развитие газо- и нефтедобывающей отраслей и создание вахтовых поселков, не имеющих централизованного водоснабжения, требуют немедленного решения проблемы по обеспечению населения качественной питьевой водой, отвечающей потребностям жизнедеятельности человека. Большинство таких объектов располагаются в Западно–Сибирском регионе, активно развивающемся в промышленном отношении. Несмотря на обилие открытых водоемов на территории Западной Сибири, единственным доступным источником питьевого водоснабжения являются поземные воды. Это связано с тем, что поверхностные воды являются экологически незащищенными от антропогенного воздействия, а заболоченность территорий способствует содержанию в поверхностных водах гуминовых веществ. Использование подземных вод ограничено повышенной концентрацией ионов железа, что характерно для Западно-Сибирского региона. Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов, запасы которых обнаружены на территории Западной Сибири. Наряду с повышенным содержанием ионов железа, подземные воды обогащены соединениями кремния и органическими веществами гумусового происхождения. Содержание указанных примесей способствует образованию коллоидной системы, обладающей повышенной устойчивостью к воздействиям, используемым в настоящее время в технологиях водоподготовки. При обработке вод такого состава снижается эффективность работы установок, и возникают проблемы получения качественной питьевой воды, соответствующей СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды».

Для обезжелезивания подземных вод существуют различные технологии, такие как аэрирование, озонирование, обработка импульсным электрическим разрядом, использование специальных фильтрующих загрузок. В то же время все эти методы малоэффективны для вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии, и наибольшая степень очистки для вод такого состава достигается только при использовании ультра- и нанофильтрационных мембран, что приводит к увеличению стоимости очищенной воды. Для повышения эффективности очистки подземных вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии, необходим поиск способов снижения устойчивости коллоидных растворов, которые можно реализовать в технологиях водоподготовки.

Работа выполнена по тематике федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (ГК № П1042 от 31.05. 2010 г.) проект «Исследование коллоидно-химических свойств нанодисперсий и органозолей металлов и их сульфидов, получаемых

диспергационными методами»; в рамках Гос. задания «Наука» (ГЗ 3.3734.2011 от 01.01.1012 г.) проект «Разработка научных основ физико-химических процессов водоочистки, протекающих на границе раздела фаз», при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение №14.B37.21.1200 от 17.09.2012 «Исследование физико-химических свойств коллоидных растворов железа, стабилизированных соединениями кремния и органическими веществами гуминового происхождения, для решения экологических проблем в процессах водоподготовки».

Объект исследования – подземные воды, содержащие железо в коллоидном состоянии, и модельные растворы, близкие по химическому составу к природным загрязненным водам.

Предмет исследования – процесс удаления коллоидных соединений железа путем временного снижения pH с помощью диоксида углерода.

Цель работы − разработка процесса очистки подземных вод от коллоидных соединений железа путем абсорбции диоксида углерода и его аппаратурное оформление.

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

1. Установить состав примесей подземных вод, способствующих образованию коллоидных растворов железа.
2. Исследовать физико-химические свойства природных коллоидных растворов и установить факторы, влияющие на их устойчивость.
3. Рассчитать термодинамические и кинетические параметры процесса деструкции коллоидов железа с использованием абсорбции диоксида углерода на основе экспериментальных результатов.
4. Разработать методику расчета аппарата-абсорбера для осуществления процесса абсорбции диоксида углерода.
5. Разработать аппаратурно-технологическую схему очистки подземных вод от коллоидных соединений железа.

Научная новизна:

1. Установлено, что при снижении pH до значения 4,5 происходит дестабилизация кремнийорганических комплексов, образующих адсорбционный и диффузионный слои коллоидных частиц гидроксида железа (III) и предложен механизм деструкции коллоидных соединений железа, заключающийся во взаимодействии ионов водорода, образующихся при диссоциации угольной кислоты, с кислотными остатками кремниевой кислоты и молекулами гуминовых веществ.
2. Установлено устойчивое состояние коллоидной системы при мольном соотношение железо : кремний : органические вещества, равное 1:7:2 за счет стабилизации гидроксида железа (III) кремнийорганическими комплексами путем электростатических взаимодействий.
3. Установлено, что массопередача зависит от количества диоксида углерода, необходимого для деструкции коллоидных соединений железа, и определен коэффициент массопередачи в газовой фазе при абсорбции диоксида углерода водой, значение которого составило $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ кг/м^{2}с.

Практическая ценность.

Получены исходные данные для расчета абсорбера при удалении коллоидных соединений железа из воды и для проектирования аппаратов процесса очистки подземных вод от коллоидных соединений железа.

Установлено время агрегирования нанодисресных частиц $Fe(OH)_3$ до размера 3000 нм при консолидированном осаждении для эффективного разделения жидкой и твердой фазы.

Для подземных вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии, предложен новый подход при выборе технологических схем водоподготовки, основанный на электрокинетических представлениях об образовании и устойчивости коллоидных растворов железа.

Получено 2 акта об использовании результатов диссертационной работы.

Разработан способ очистки подземных вод от устойчивых форм железа (Заявка 2011150372 с приоритетом от 9.12.2011г.)

На защиту выносятся:

1. Термодинамическое обоснование деструкции коллоидных соединений железа при снижении pH до значений 4,5 с помощью диоксида углерода.
2. Механизм образования коллоидных соединений железа в присутствии соединений кремния и органических веществ гумусового происхождения.
3. Конструкция аппарата абсорбера для осуществления процесса поглощения диоксида углерода коллоидным раствором и аппаратурно-технологическая схема для удаления коллоидных соединений железа путем временного снижения pH.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 21 работа, в том числе 3 статьи в журналах из списка ВАК.

Основные результаты по теме диссертационной работы были доложены и обсуждены на: XIV международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск); XLIX международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс – 2011» (г.Новосибирск); IX,XI,XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г.Томск); XX Российской молодежной научной конференции, посвященная 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (г. Санкт-Петербург); III, V Российско-германском семинаре «КарлсТом», VII Международном форуме по стратегическим технологиям «IFOST-2012» (г. Томск).

- Заявка №2011150372 (приоритет от 9.12.2011г) на патент «Способ очистки подземных вод от устойчивых форм железа».
- Заявка №2012129610 (приоритет от 12.07.2012г) на патент «Способ приготовления модельного коллоидного раствора».

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, включающего 80 наименований; содержит 123 страниц машинописного текста, 33 рисунка, 21 таблицу и 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен анализ состояния научных и практических работ по теме исследования. Изучением проблемы получения питьевой воды из подземных источников, загрязненных органоминеральными формами железа в концентрациях, превышающих ПДК, занимались Д.С. Покровский, В.В. Дзюбо, Н.А. Яворовский, Б.Г. Шубин и др., однако как показывают исследования, до сих пор не существует технологии, которая обеспечила бы высокое качество питьевой воды и являлась экономически целесообразной.

Систематизированы литературные данные по исследованию химического состава подземных вод и гидрогеологических условий, влияющих на формирование природных коллоидных растворов. Описаны и систематизированы физико-химические свойства коллоидных растворов. Дан анализ литературных источников по современным способам очистки подземных вод от коллоидных соединений железа. Рассмотрены их преимущества и недостатки. На основании этого были сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны приборы и методики для получения количественных характеристик химического состава природных вод и модельных растворов.

Для определения электрокинетического потенциала коллоидных соединений железа использовали установку, в основе работы которой лежит явление электрофореза.

Для изучения устойчивости коллоидных растворов железа проводили эксперименты по определению порога коагуляции. В качестве электролитов были выбраны $CaCl_2$ и $AlCl_3$.

Фотоколориметрические исследования проводили с помощью фотоколориметра КФК – 2. Значения водородного показателя (pH), определяли с помощью pH – метра (pH – 150МП). Полный анализ катионного состава примесей был получен с использованием плазменного оптического эмиссионного спектрометра ICP – OES фирмы Varian. Распределение частиц по размерам и измерение ζ-потенциала в исследуемом модельном растворе были получены с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), который позволяет проводить измерение размеров частиц в диапазоне 0,6…6000 нм. Для определения концентрации органических веществ использовали анализатор общего органического углерода «Sievers 820».

На основании проведенного анализа литературных источников, классических подходов исследования физико-химических свойств коллоидных систем, существующих способов удаления коллоидных соединений железа

была составлена структурно-методологическая схема научно-исследовательской работы, согласно которой она была выполнена.

В третьей главе изложены результаты определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), для определения которой наблюдали за изменением дзета-потенциала в растворах с концентрацией железа 0,56 мг/л. Резкое изменение дзета-потенциала наблюдается при концентрации органических веществ от 0,02 мг/л до 0,5 мг/л. Этот интервал является областью ККМ и определяет содержание органических веществ, участвующих в образовании коллоидного раствора железа. Аналогично, по изменению дзета-потенциала была определена ККМ для силикат-ионов в растворе железа той же концентрации, что и в случае органических веществ. Область ККМ составляет от 1 до 3 мг/л силикат-ионов.

На основании экспериментальных результатов по определению значения ККМ были установлены концентрации железа, кремния, органических веществ, которые составили 0,56 мг/л : 1,96 мг/л : 0,25 мг/л соответственно, что выражается мольным соотношением 1:7:2. Концентрации компонентов модельного раствора выбраны в критических точках изменения дзета-потенциала при переходе от неустойчивой системы к более устойчивой. Используя полученное мольное соотношение (1:7:2) и результаты мониторинга подземных вод, был приготовлен модельный раствор с концентрацией железа 5,6 мг/л, кремния 20 мг/л и органических веществ 2,2 мг/л, pH раствора сохраняли равной 7,5±0,2. Дальнейшие исследования проводили с использованием этого же модельного раствора.

Результаты по приготовлению модельного раствора показали, что на его устойчивость влияет последовательность введения компонентов. При последовательности введения компонентов гумат натрия – Si − Fe и Si – гумат натрия − Fe все ионы железа переходят в коллоидное состояние, растворы устойчивы в течение года. Установленная экспериментально последовательность введения компонентов позволила описать механизм формирования коллоидных соединений железа.

Раствор гумата натрия является молекулярным коллоидом, который условно можно обозначить в виде NaR^{-COOH}_{-OH}, где R^- − органическая составляющая. Формула мицеллы гумата натрия представлена следующей схемой:

$$\{[mNaR]nR^-, (n-x)\ Na^+\}^{x-}xNa^+ . \quad (1)$$

Измеренное значение дзета-потенциала составляет (− 45 мВ) при значении pH раствора − 5,5. При добавлении в полученный раствор метасиликата натрия – $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ происходит смещение pH до 10, и взаимодействие гумата натрия с соединениями кремния с образованием кремнийорганических комплексов по реакции:

$$NaR–CH_3+Na_2SiO_3=NaR–CH_2–O–SiO_2Na_2+H^+. \quad (2)$$

Образование кремнийорганических комплексов происходит на первой стадии взаимодействия гумата натрия с раствором соли $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, что

подтверждено термодинамическими расчетами [1]. Значение энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$), согласно [1], для реакции (2) составляет (− 95,9) кДж/моль.

При добавлении в этот раствор сульфата железа (II) происходит постепенное его окисление по реакции (3):

$$4FeSO_4 + O_2 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3 + 4H_2SO_4 \quad (3)$$

с образованием $Fe(OH)_3$, значение произведения растворимости ($3{,}6\cdot10^{-38}$) которого свидетельствует о необратимости реакции и преимущественном образование в растворе $Fe(OH)_3$. Энергия Гиббса, рассчитанная для реакции (3), составляет (− 88,27) кДж/моль. Образующаяся твердая фаза в виде $Fe(OH)_3$ взаимодействует с кремнийорганическими комплексами с образованием золя, содержащего ионы железа, кремния и органические вещества:

$$\{[mFe(OH)_3]nFeOH^{2+},zR^-,2ySiO_3^{2-},4(y-x)Na^+\}^{-4x+2n-z}(4x+z)Na^+,2nOH^-, \quad (4)$$

где $Fe(OH)_3$ – ядро мицеллы; $FeOH^{2+}$, R^-, SiO_3^{2-} – потенциалопределяющие ионы; Na^+ и OH^- – противоионы.

Полученные значения энергии Гиббса для реакций (2) и (3) указывают на возможность их протекания. Полученные расчеты, объясняя механизм образования коллоидных соединений железа, позволяют считать начальной стадией реакцию (2) с образованием кремнийорганических комплексов и второй стадией − взаимодействие образующихся кремнийорганических комплексов по реакции (3) с окисленным железом в виде $Fe(OH)_3$.

Образование коллоидных соединений железа в природе происходит подобным образом. В подземной воде, где присутствуют соединения кремния и органические вещества значения pH воды находятся в пределах 6,5…7,2, железо в большой степени находиться в виде железа (II). Соединения кремния и органические вещества могут образовывать комплексы в подземной воде [1]. Когда подземную воду поднимают из скважины, то происходит активное окисление железа (II), но, так как это происходит в присутствии кремнийорганических комплексов, то гидроксид железа (III) не успевает агрегироваться и, образуя коллоидные соединения, находится во взвешенном состоянии.

Исследования кинетики процесса образования коллоидных соединений показали, что процесс протекает в диффузионной области, что подтверждается значением энергии активации, которое составило 17,7 кДж/моль. Определив средний условный диаметр частиц и вязкость раствора, используя уравнение Стокса-Эйнштейна, был рассчитан коэффициент диффузии, который составил $0{,}5\cdot10^{-8}$ г/(см·с), что согласуется с литературными данными [2].

Устойчивость модельной системы была изучена при различных значениях pH растворов в диапазоне от 2 до 12. Результаты приведены на рис. 1. Исходное значение pH раствора составляло 7,5±0,2. Из рисунка 1 видно, что при изменении pH растворов до значений менее 6, коллоидная система разрушается с образованием осадка. Это объясняется влиянием катионов водорода в растворе на отрицательно заряженную коллоидную частицу. Согласно теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека катион водорода будет

нейтрализовывать заряд коллоидной частицы и приводить к сжатию двойного электрического слоя с последующей деструкцией коллоида железа.

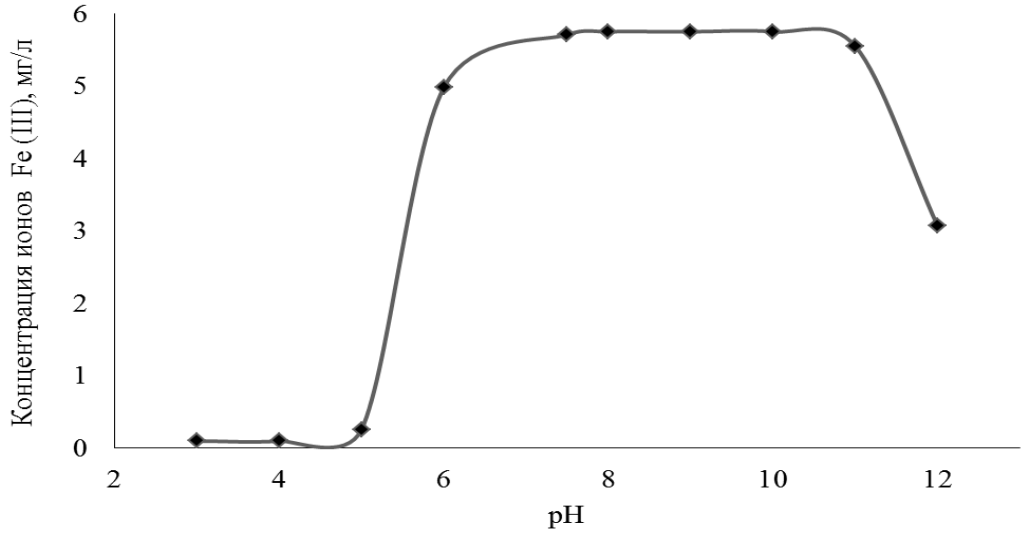


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов железа (III) от pH раствора

Полученная информация о влиянии pH на устойчивость коллоидных соединений железа в растворе (рис. 1) была использована для разработки способа удаления коллоидных соединений железа из подземных вод с применением диоксида углерода. Механизм деструкции коллоидных соединений железа с участием диоксида углерода протекает в три стадии: абсорбция диоксида углерода, взаимодействие с коллоидами и его десорбция. Химические реакции, описывающие стадии процесса, и термодинамические константы представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения констант равновесия и энергий Гиббса для реакций, протекающих при деструкции коллоидных соединений железа

№	Реакция	K_p	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
Абсорбция диоксида углерода			
1	$Na_2SiO_3+3H_2O=H_4SiO_4+2NaOH$	$10^{5,4}$	–28,7
2	$Na_2SiO_3 + CO_{2(г)} + H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4 + Na_2CO_3$	$10^{16,7}$	–88,6
3	$3CO_{2(г)} + H_2O + 2NaOH \leftrightarrow 2NaHCO_3 + H_2CO_3 (H^+ + HCO_3^-)$	$10^{6,6}$	–35,0
Взаимодействие с коллоидными соединениями железа			
1	$NaR \begin{matrix}{}^{-COO-}\\{}_{-O-}\end{matrix} FeOH + H_2CO_3 \leftrightarrow NaR \begin{matrix}{}^{-COOH}\\{}_{-OH}\end{matrix} + FeOHCO_3$	$3{,}4\cdot10^{21}$	–52,3
Десорбция диоксида углерода			
1	$FeOHCO_3+NaOH+NaHCO_3 \leftrightarrow Fe(OH)_3\downarrow+CO_2\uparrow+Na_2CO_3$	$10^{32,1}$	– 170,05

Термодинамические расчёты, выполненные для интервала температур 277…288 K, подтверждают возможность протекания реакций деструкции коллоидных соединений железа и удаления диоксида углерода.

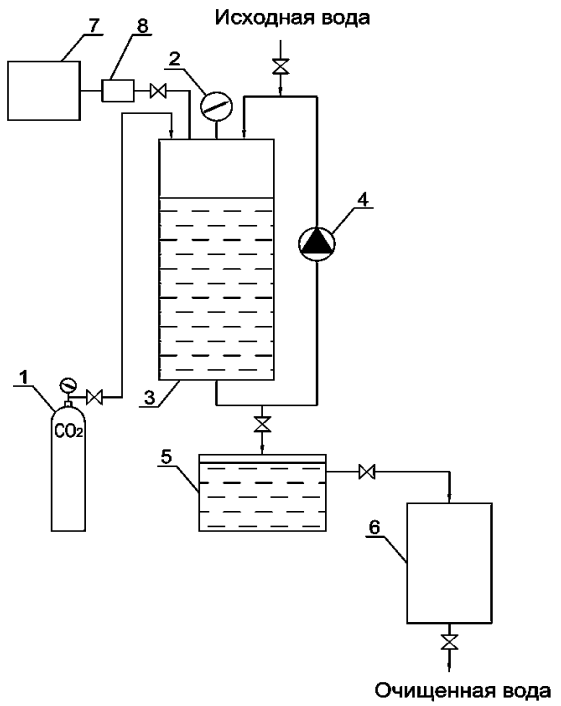


Рис. 2. Схема лабораторной установки для удаления коллоидных соединений железа из раствора: 1 – баллон с диоксидом углерода; 2 – манометр; 3 – реактор смешения диоксида углерода с обрабатываемым раствором; 4 – циркуляционный насос; 5 – отстойник; 6 – фильтр; 7 – вакуумный насос, 8 – водяная ловушка

Для практической реализации полученных теоретических расчетов была создана лабораторная установка, позволяющая обрабатывать коллоидные растворы диоксидом углерода до стадии их деструкции. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 2.

Установка состоит из реактора 3, в котором происходит процесс абсорбции диоксида углерода, поступающего из баллона 1, раствором, содержащим коллоидные соединения железа. В этом же реакторе происходит снижение pH и разрушение железосодержащих коллоидов. Обработанный раствор поступает в отстойник 5, где происходит удаление диоксида углерода, укрупнение и агрегирование $Fe(OH)_3$, с последующим осаждением на фильтре 6. В лабораторной установке использовали бумажные фильтры «синяя лента» с размером пор 3000…5000 нм.

На первой стадии очистки происходит абсорбция диоксида углерода раствором, содержащим коллоидные соединения железа. При этом исходное давление (P_1), контролируемое с помощью манометра (2) при абсорбции диоксида углерода снижается до давления P_2. Разность давлений P_1 и P_2 (ΔP) соответствует изменению парциального давления поглощаемого газа. При абсорбции диоксида углерода происходит снижение pH в реакторе 3 (рис. 3).

Значение pH, равное 4,5, достигается уже при давлении 1 ати (рис.3, кривая 1), но для протекания процесса деструкции коллоидных соединений железа этого давления не достаточно. Повышение давления CO_2 до 3 ати приводит к протеканию химического взаимодействия с коллоидными соединениями железа, что сопровождается незначительным увеличением ΔP (рис.3, кривая 2) в сравнении с процессом в дистиллированной воде. Установленное различие в давлениях показывает, что в модельном растворе происходит более интенсивное поглощение диоксида углерода вследствие химического взаимодействия. Концентрация диоксида углерода в очищаемом растворе, рассчитанная из ΔP по уравнению Менделеева-Клапейрона, составила 50,6 мг/л. Процесс поглощения диоксида углерода раствором в реакторе 3 объемом 5 л при давлении 3 ати, температуре воды 22 С протекает в течение 30 секунд.

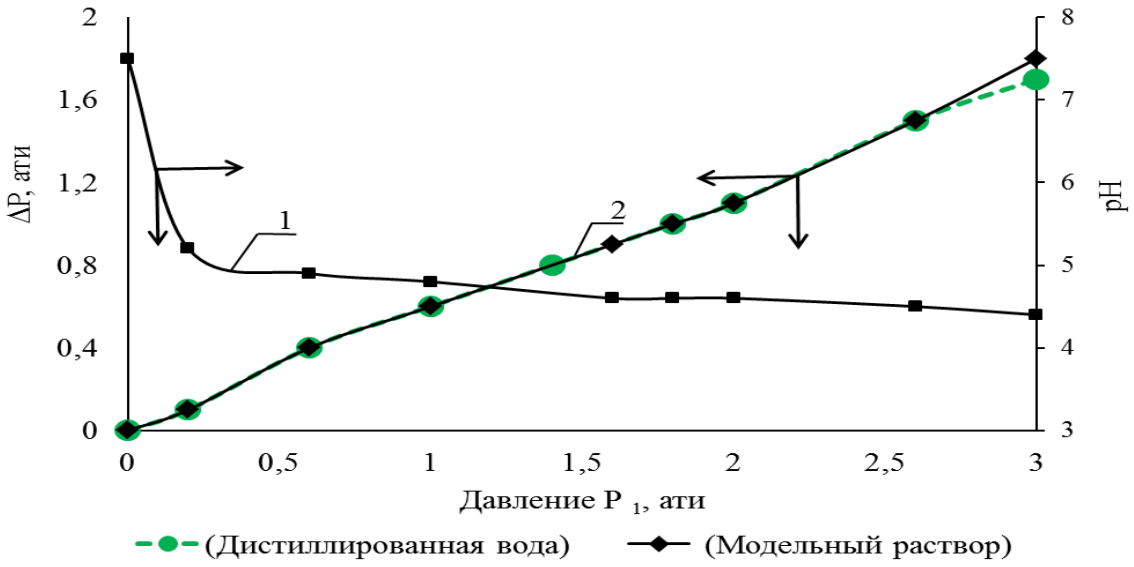


Рис.3. Изменение pH и давления (ΔP) от общего давления в реакторе абсорбции диоксида углерода

Деструкция коллоидных соединений железа диоксидом углерода была исследована для реальной подземной воды, отобранной в п. Белый Яр Томской области, химический состав которой приведен в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика подземной воды п. Белый Яр Томской области

Показатель		Значение
pH		6,5
Концентрация ионов, мг/л	Железо (III)	9,6
	Кремний	16,5
	гидрокарбонаты	158,2
Общая жесткость, ^{0}Ж		2,7
ПО, мгO_2/л		4,9

Из таблицы 2 видно, что концентрация соединений железа значительно превышает концентрацию, необходимую для образования устойчивой коллоидной системы согласно установленному мольному соотношению железо : кремний : органические вещества 1:7:2, соответственно. На основании этого соотношения рассчитали количество железа, способного перейти в коллоидные соединения. Для этого типа воды концентрация соединений железа в коллоидном виде составит 6,44 мг/л. Остальная часть железа способна коагулировать и участвовать в образовании осадка $Fe(OH)_3$.

На рисунке 4 представлен график изменения pH раствора от концентрации диоксида углерода для модельной коллоидной системы и для реальной подземной воды.

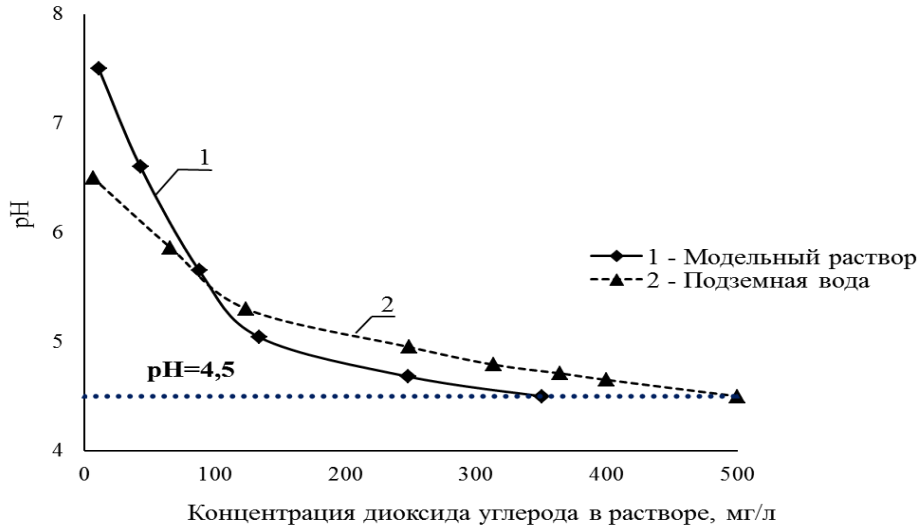


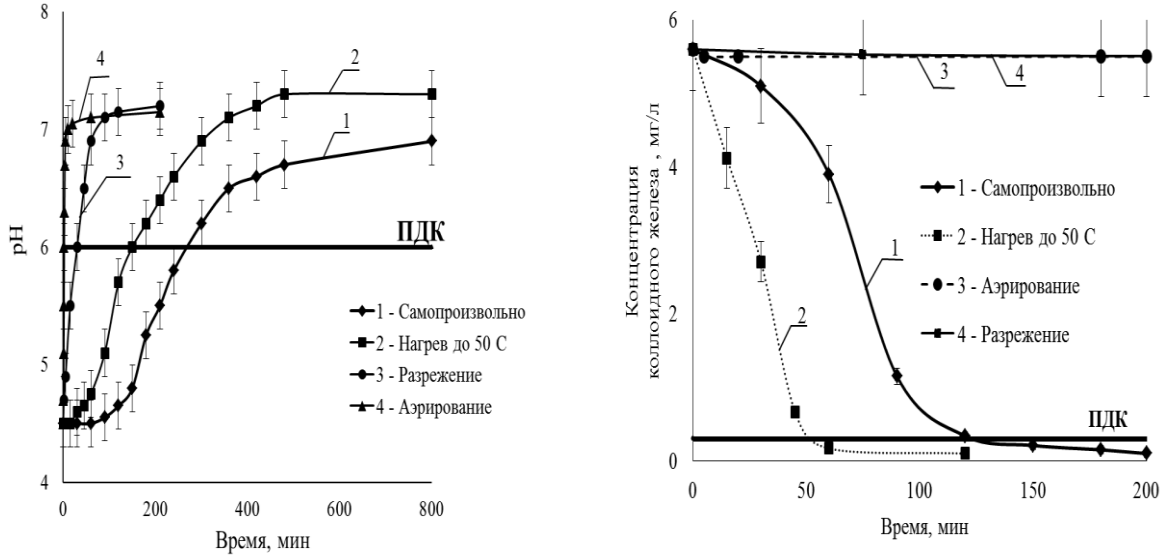
Рис. 4. Зависимость изменения pH раствора от концентрации диоксида углерода

Из рисунка 4 видно, что для обеспечения pH раствора в реальной подземной воде, равном 4,5, требуется несколько больший расход диоксида углерода, чем для модельного раствора. Это можно объяснить наличием в реальной подземной воде солей жесткости в виде $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$., что приводит к дополнительному расходу CO_2 для сохранения углекислотного равновесия и взаимодействия с силикатами по реакции 2 (табл. 1).

Эксперименты по абсорбции диоксида углерода показали, что основанная часть потребляемого диоксида углерода расходуется на процесс физической абсорбции. В модельном растворе, кроме расхода CO_2 на физическую абсорбцию, требуется дополнительный расход, обусловленный протеканием химических реакций взаимодействия угольной кислоты с коллоидными соединениями железа. В реальных подземных водах, кроме физической абсорбции и химического взаимодействия CO_2 с коллоидами железа, дополнительный расход диоксида углерода обусловлен содержанием солей жесткости.

После взаимодействия угольной кислоты с коллоидным раствором происходит деструкция коллоидных соединений железа с образованием частиц, средний условный диаметр которых не превышает 200 нм. Это подтверждается неизменностью концентрации соединений железа в растворе после фильтрования через фильтр с размером пор 200 нм. Для самопроизвольного образования частиц, размер которых будет соответствовать 3000 нм необходимо время около двух часов. Указанный размер частиц обусловлен возможностью их удержания на фильтре «синяя лента».

На третьей стадии процесса деструкции коллоидных соединений железа происходит десорбция диоксида углерода, что сопровождается увеличением pH раствора. На рисунках 5 и 6 представлены результаты по изменению pH раствора и концентрации диоксида углерода при разных способах удаления диоксида углерода.



а б

Рис. 5. Зависимость изменения pH (а) и концентрации коллоидных соединений железа (б) от времени при разных способах удаления диоксида углерода из раствора

Из графиков (рис. 5 а и б) видно, что восстановление pH происходит очень быстро при аэрировании и разрежении. Это связано с высокой эффективностью удаления диоксида углерода из раствора, что достигается созданием существенной разности парциальных давлений диоксида углерода в растворе и над раствором, путем понижения давления при работе вакуумного насоса 7 в реакторе 3. В то же время, при аэрировании и разрежении эффективность осаждения коллоидных соединений железа крайне низкая, так как восстановление pH происходит быстро и этого времени не достаточно для дестабилизации гуминовых веществ в кислой среде. Наиболее эффективное осаждение железа происходит при нагревании, что связано с влиянием температуры на скорость образования $Fe(OH)_3$. Тем не менее, в технологиях водоподготовки, позволяющих увеличивать время отстаивания, наиболее целесообразным является самопроизвольное осаждение гидроксида железа (III). При этом восстановление pH до значения ПДК происходит в течение 4 часов. Для более эффективного удаления газа можно использовать аэрирование и разрежение после стадии удаления железа.

При проведении экспериментов по удалению коллоидного железа из раствора путем понижения pH за счет ввода диоксида углерода, установлено, что лимитирующей стадией этого процесса является осаждение коллоидного железа. Реакция деструкции коллоидных соединений железа является гетерогенной, протекает на поверхности коллоидной частицы в адсорбционном слое. Эту реакцию можно считать топохимической, протекающей на границе раздела фаз с образованием нерастворимого $Fe(OH)_3$. Для описания кинетики процесса осаждения коллоидных соединений железа использовали уравнение Казеева-Ерофеева с поправкой Саковича. Рассчитанное значение энергии активации составило 36,9 кДж/моль. Полученное значение энергии активации связано с процессом, протекающим в переходной области, т.е. наряду с

диффузионными затруднениями процесс деструкции лимитируется и протеканием собственно химической реакции.

Для подтверждения достоверности результатов, полученных при рассмотрении процесса деструкции коллоидных соединений железа в модельном растворе, были проведены эксперименты с реальной подземной водой, отобранной в п. Белый Яр (Томская область). Результаты представлены в таблице 3

Таблица 3. Зависимость изменения концентрации железа, кремния и органических веществ от концентрации диоксида углерода в воде

Объект	Концентрация CO_2 в растворе после абсорбции, мг/л	pH раствора после абсорбции	Концентрация					
			Fe, мг/л		Si, мг/л		Орг. Вещества, мгO_2/л	
			Исх.	после очистки	Исх.	после очистки	Исх.	после очистки
Модельный раствор	8±1	7,5±0,2	5,6±0,9	5,6±0,9	20,0±1,7	20,0±1,7	3,8±1,1	3,8±1,1
	128±6	5,3±0,2		3,3±0,6		16,7±1,4		3,3±1,0
	290±11	4,7±0,2		0,4±0,1		14,3±1,2		2,9±0,9
	352±14	4,5±0,2		0,2±0,0		9,3±0,8		2,1±0,6
Подземная вода п. Белый Яр	17±1	6,8±0,2	9,6±1,6	9,6±1,60	16,5±1,4	16,5±1,4	4,9±1,5	4,9±1,5
	121±6	5,6±0,2		6,5±1,1		14,9±1,3		4,4±1,3
	317±12	4,9±0,2		1,4±0,3		13,8±1,2		4,1±1,2
	489±19	4,5±0,2		0,2±0,0		9,1±0,8		2,3±0,7

Из таблицы 3 видно, что при обработке подземной воды диоксидом углерода степень очистки возрастает при увеличении его концентрации. И при pH, равном 4,5, концентрация железа после очистки составляет 0,2 мг/л. Учитывая исходные концентрации железа, кремния и органических веществ (табл. 3), можно констатировать, что при pH = 4,5 содержание всех примесей в воде не превышает ПДК.

В главе четыре приведен расчет аппарата абсорбера, необходимого для осуществления процесса поглощения диоксида углерода, для которого была рассчитана движущая сила, коэффициент и поверхность массопередачи, скорость газа, гидравлическое сопротивление абсорбера, диаметр и высота абсорбера.

Для расчета коэффициента массопередачи − K_y использовали уравнение аддитивности фазовых диффузионных сопротивлений:

$$K_y=1/(1/\beta_y+m/\beta_x), \quad (5)$$

где β_y и β_x – коэффициенты массоотдачи соответственно в газовой и жидкой фазах, кг/(м^2·с), m – коэффициент распределения: 1 кг обрабатываемого раствора / 1 кг газа.

В уравнении (5) важное значение имеет коэффициент распределения (m). Физический смысл, которого состоит в том, сколько диоксида углерода необходимо для обработки 1 кг раствора, чтобы осуществить процесс

деструкции коллоидных соединений железа. Коэффициент распределения был определен на основании экспериментальных результатов по формуле (6):

$$m=L/G, \quad (6)$$

где L – расход обрабатываемого раствора, $м^3/ч$; G – расход газа, $м^3/ч$.

Расход обрабатываемого раствора устанавливали равным 1 $м^3/ч$ или 0,28 кг/с, а расход углекислого газа был рассчитан из уравнений химических реакции, описывающих процесс деструкции коллоидных соединений железа (таблица 1) и подтверждён экспериментальными данными по абсорбции диоксида углерода модельным раствором (рисунок 3), где концентрация диоксида углерода, необходимая для взаимодействия с коллоидными соединениями железа, рассчитанная из ΔP, составила 50,6 мг/л. В результате проведенных расчетов коэффициент распределения составил $16{,}2\cdot10^3$ кг/кг, а коэффициент массопередачи составил $6{,}3\cdot10^{-6}$ $кг/м^2с$.

При расчете отстойника исходили из того, что расход очищаемой воды составлял 1 $м^3/ч$ и конструкция отстойника не должна быть громоздкой, поэтому были заданы следующие размеры отстойника: высота − 1 м, а диаметр − 1,2 $м^2$. Согласно экспериментальным данным, полученным при обработке подземной воды и модельного раствора, при расчете отстойника принимали во внимание время осаждения самых мелких частиц, средний условный размер которых составляет 200 нм.

Для расчета аппарата отстойника важным фактором является скорость осаждения, вычисляемая по формуле Стокса:

$$w_{oc} = \frac{d^2 \cdot g \cdot (\rho_T - \rho_C)}{18 \cdot \mu_C}, \quad (7)$$

где $\rho_т$, – плотность частицы, $кг/м^3$; ρ_c – плотность среды, $кг/м^3$; d – диаметр частиц, нм; μ_c – вязкость среды, Па·с.

Для того, что бы частицы осели, они должны пройти за время τ путь h, двигаясь со скоростью осаждения:

$$w_{oc} = h/\tau. \quad (8)$$

В результате расчета скорость осаждения частиц размером 200 нм составила $4\cdot10^{-8}$ м/с, тогда время осаждения частиц составит примерно 9 месяцев. Такое время осаждения экономически не целесообразно для осуществления технологического процесса. Тем не менее, экспериментально установлено, что после 2 часов коллоидные соединения железа коагулируют и достигают размера 3000 нм и более и скорость осаждения для частиц такого размера увеличивается на 2-3 порядка, а время осаждения сокращается до нескольких часов.

Таким образом, для интенсификации процесса осаждения необходимо увеличить размер частиц. В условиях работающей установки невозможно увеличить время роста агрегатов коллоидов, но вместе с тем, можно использовать метод консолидированного (совместного) осаждения частиц. В этом случае частицы соосаждаются вместе, с укрупнением агрегатов, и общее время осаждения соответствует времени осаждения крупных частиц.

Для организации консолидированного осаждения подача очищаемой

воды в отстойник осуществляется путем движения через вертикальную трубу, расположенную в центре аппарата, сверху в низ. Далее раствор перемещается снизу вверх по аппарату и непрерывно отводится из отстойника через штуцер и подается на фильтр.

Кроме того, в отстойнике предусмотрен патрубок для связи с атмосферой, за счет этого происходит самопроизвольное удаление диоксида углерода при десорбции и восстановление pH до нормативных значений.

Производительность отстойника по осветленной воде определяется по уравнению:

$$Q = F \cdot w_{oc}, \qquad (9)$$

где F − площадь отстойника, м^2, w_{oc} − скорость осаждения частиц, м/с.

На основании расчета основных аппаратов (абсорбера и отстойника) была предложена аппаратурно-технологическая схема, которая представлена на рисунке 7.

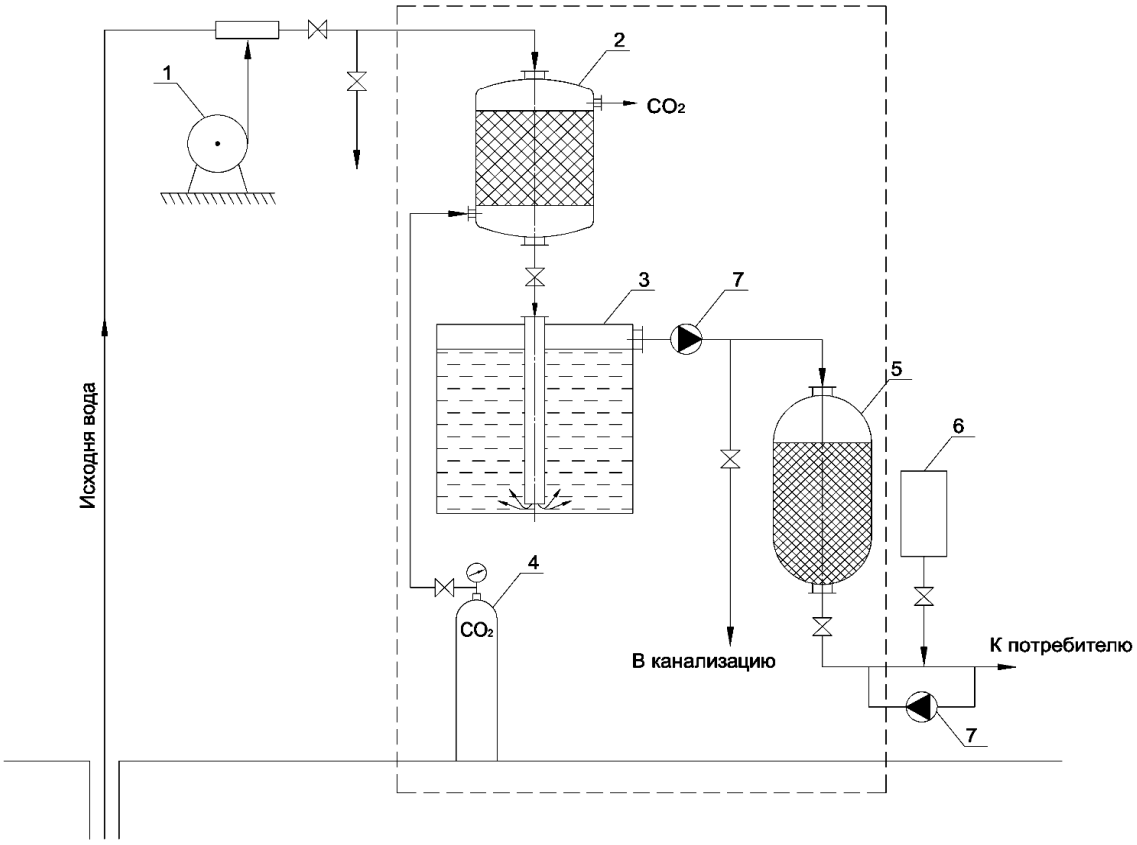


Рис. 7. Аппаратурно-технологическая схема установки для удаления коллоидных соединений железа.

1 − воздуходувка; 2 – абсорбер; 3 – отстойник; 4 – баллон с диоксидом углерода; 5 − фильтр; 6 − установка для обеззараживания, 7− насос.

В абсорбере 2 происходит процесс насыщения коллоидного раствора железа диоксидом углерода. Обрабатываемая вода проходит через абсорбер сверху вниз через слой насадок и насыщается диоксидом углерода, поступающим из баллона 4 и проходящим через абсорбер снизу вверх. Происходит снижение pH обрабатываемого раствора, что вызывает деструкцию

коллоидных соединений железа. Далее подкисленный раствор поступает в отстойник 3, где происходит укрупнение частиц железа и самопроизвольное восстановление pH. Для фильтрования воды применяется напорный фильтр 5 марки «ФПН» с фильтрующей загрузкой, в качестве которой используется дробленый керамзит. Промывка фильтра проводиться обратным током чистой воды с помощью насоса 7.

Таким образом, установлен механизм очистки подземных вод, содержащих органические соединений железа и соединения кремния, который заключается в понижении pH раствора за счет растворенного диоксида углерода, в потере устойчивости коллоидных соединений, с последующим агрегированием и коагулированием, образованием осадка, который отделяется от очищенной воды на фильтре. Разработанная установка дает возможность понизить концентрацию железа, кремния и органических веществ в воде с 5,6 до 0,21 мг/л, с 20 до 9 мг/л и с 3,8 до 1,5 мгO_2/л, соответственно.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработанная и испытанная установка для получения питьевой воды путем обработки подземных вод диоксидом углерода позволяет понизить концентрацию железа, кремния и органических веществ в воде с 5,6 до 0,2 мг/л, с 20 до 9 мг/л и с 3,8 до 1,5 мгO_2/л, соответственно.
2. Разработанная аппаратурно-технологическая схема обработки воды, включающая стадию абсорбции диоксида углерода, деструкцию коллоидных соединений с образованием осадка и стадию десорбции диоксида углерода, позволяет получить питьевую воду с концентрацией примесей ниже ПДК.
3. Рассчитанный коэффициент массопередачи в газовой фазе, для абсорбции диоксида углерода раствором, содержащим коллоидные соединения железа, значение которого составило $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ кг/м^{2}с, свидетельствует о небольшом количестве диоксида углерода необходимом для деструкции коллоидных соединений железа.
4. При значении pH раствора менее 6 наблюдается снижение устойчивости коллоидных соединений железа за счет действия катионов водорода на отрицательно заряженную коллоидную частицу.
5. Установленное время консолидированного осаждения гидроксида железа (III) равное 2 часа при достижении размера частиц 3000 нм, обусловлено эффективным разделением жидкой и твёрдой фазы на фильтре.
6. Механизм образования коллоидных соединений железа в водной среде заключается в последовательном протекании стадий: образования кремнийорганических комплексов ($\Delta_r G^0 = -95{,}9$ кДж/моль), окисления железа с образованием $Fe(OH)_3$ ($\Delta_r G^0 = -88{,}27$ кДж/моль) и их электростатического взаимодействия с образованием золя, дзета-потенциал которого составляет – 35 мВ.
7. Значение энергии активации процесса деструкции коллоидных соединений железа с помощью диоксида углерода, которое составляет 36,9 кДж/моль и указывает одновременное лимитирование деструкции коллоидов за счет диффузии и химической реакции.
8. Установленное мольное соотношение железо : кремний : органические вещества равное 1:7:2 соответствует наиболее устойчивой коллоидной системе и дает возможность прогнозирование наиболее эффективной технологии очистки воды.
9. Использование диоксида углерода для деструкции коллоидных соединений железа, стабилизированных соединениями кремния и органическими веществами, является новым и предложен впервые.

Список цитируемой литературы

1. Perminova I.V., Karpiouk L.A., Ponomarenko S.A., Hatfield K., Konstantinov A.I., Hertkorn N., Muzafarov A.M. 2012. Controlling aqueous sorption of humic substances on silica gel by directed alkoxysilyl-derivatization of their functionalities. Colloids and Surfaces A: Phisicochem. Eng. Aspects, 396, 224-232.
2. Малахова А.Я. Физическая и коллоидная химия. – Мн.: Выш. школа, 1981. – 304 с.

Публикации по теме работы:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Ангела Клупфель. Изучение процессов ультра и нанофильтрования коллоидных растворов железа // Известия Томского политехнического университета, 2011 – т.318, - №3. – С. 27–30.
2. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Устойчивость коллоидов железа в природных водах // Журнал прикладной химии, 2012 – т.85, - №7. – С. 1182−1185.
3. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Коробочкин В.В., Смирнов А.П., Войно Д.А. Удаление коллоидов железа из подземных вод с использованием диоксида углерода // Известия Томского политехнического университета, 2012 – т.321, - №3. – С.50−53.

Другие публикации:

4. Мачехина К.И. Природные коллоидные растворы // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конф. – Екатеринбург, 22-25 апреля 2008. – Екатеринбург: ,2008. – с. 390–391.
5. Мачехина К.И. Технология получения питьевой воды из подземных источников // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы IX Всероссийской научно-практ. конф. студентов и аспирантов. – Томск, 14-16 мая 2008. – Томск: ТПУ, 2008. - с. 44–45.
6. Мачехина К.И. Железо в подземных водах // Перспективны развития фундаментальных наук: Материалы V Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, 20-23 мая 2008. – Томск: ТПУ, 2008. - с. 169–171.
7. Мачехина К.И. Цветность подземных вод // Окружающая среда и здоровье: Сборник статей V Всероссийской научно-практической конференции. Пенза, июнь 2008. . – Пенза: , 2008. - с. 140−142.
8. Мачехина К.И. Технология получения питьевой воды из подземных источников Западной Сибири // КарлсТом: Материалы Международного научно-практического семинара. Томск, 26-29 октября 2008. . – Томск: ТПУ, 2008. - с. 97−104.
9. Титова Е.Н., Мачехина К.И. Фильтрующие материалы нового поколения // Международный форум по нанотехнологиям: Сборник тезисов докладов - Москва, 2-5 декабря 2008. - Москва: , 2008. - с. 286−288.
10. Мачехина К.И. Изучение свойств природных коллоидных растворов физико-химическими методами // Экология России и сопредельных территорий: Материалы XIV международной экологической студенческой конференции. Новосибирск, 30 октября-1 ноября 2009. - Новосибирск: НГУ, 2009. - с. 18−19.
11. Мачехина К.И. Коллоидные соединения в природных водах // Студент и научно-технический прогресс: Материалы XLVIII международной научной студенческой конференции - Новосибирск, 10-14 апреля 2010. - Новосибирск: НГУ, 2010. - с. 241

12. Мачехина К.И. Коагуляционная устойчивость природных коллоидных растворов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конф. – Екатеринбург, 20-24 апреля 2010. – Екатеринбург: , 2010. – с. 333–334.
13. Мачехина К.И. Технология очистки подземных вод, содержащих коллоидные соединения железа // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XI Всероссийской научно-практ. конф. студентов и аспирантов. – Томск, 12-14 мая 2010. – Томск: ТПУ, 2010. - с. 98–99.
14. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Ангела Клупфель. Использование процессов ультра- и нанофильтрации в технологиях водоподготовки // Современные проблемы очистки воды. Наночастицы в водных объектах: Материалы Международного научно-практического семинара. Томск, 20 -22 сентября 2010. Томск: ТПУ, 2010. - с. 37−40.
15. Тропина Е.А., Шиян Л.Н., Мачехина К.И., Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах // Современные проблемы очистки воды. Наночастицы в водных объектах: Материалы Международного научно-практического семинара. ¬ Томск, 20 -22 сентября 2010. ¬ Томск: ТПУ, 2010. - с. 65−72.
16. Мачехина К.И. Изучение устойчивости природных коллоидных растворов // Студент и научно-технический прогресс: Материалы XLIX международной научной студенческой конф. - Новосибирск, 16-20 апреля 2011. - Новосибирск: НГУ, 2011. - с. 228
17. Machekhina K.I. Study processes of ultra- and nanofiltration of iron colloid solutions // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практ. конф. с международным участием. ¬ Томск, 11-13 мая 2011. – Томск: ТПУ, 2011. - с. 250–252.
18. Мачехина К.И. Особенность химического состава подземных вод северных регионов России // Менделеев-2012: Тезисы докладов XI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Санкт-Петербург, 3-6 апреля 2012. – Санкт-Петербург: , 2012. - с. 75–77.
19. Чипизубова М.Г., Мачехина К.И. Очистка подземных вод от коллоидного железа // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XIII Всероссийской научно-практ. конф. с международным участием. ¬ Томск, 14-17 мая 2012. – Томск: ТПУ, 2012. – Т. 2 – с. 261–262.
20. Мачехина К.И. Образование коллоидов железа в природных водах // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конф. – Екатеринбург, 24-28 апреля 2012. – Екатеринбург, 2012. – с. 31–32.
21. Чипизубова М.Г., Мачехина К.И. Исследование природных коллоидных растворов железа // Экология России и сопредельных территорий: Материалы XVII Международной экологической студенческой конференции. – Новосибирск, 2012. – Т. 1. – С. 33.