

На правах рукописи



Цхе Александр Алексеевич

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ
ОЧИСТКИ ВОДЫ И АППАРАТЫ ДЛЯ ИХ
РЕАЛИЗАЦИИ**

*Специальность: 05.17.08 – процессы и аппараты
химических технологий*

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Научный руководитель:
доктор технических наук

Хан
Валерий Алексеевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор, Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
профессор кафедры ОНХ

Ильин
Александр Петрович

кандидат технических наук, ООО
«Томскгеонефтегаз», начальник отдела охраны
окружающей среды

Куликова
Марина Викторовна

Ведущая организация:
Бийский технологический
институт (филиал)

Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Алтайский
государственный технический университет им.
И.И. Ползунова»

Защита состоится «24» июня 2013 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский политехнический университета» по адресу:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический
университета» (634050, г. Томск, ул. Белинского, 55).

Автореферат разослан «24» мая 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук,
доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время обостряются проблемы, связанные с загрязнением запасов пресной воды: отмечается повышение содержания в открытых источниках пресной воды тяжелых металлов, продуктов нефтепереработки, биологически стойких органических веществ, оказывающих негативное влияние на биохимический режим водоемов. В связи с этим разработка аппаратуры и методов очистки воды для создания экологически чистых безотходных технологий является актуальной.

Перспективным способом электрохимической очистки воды является метод электродиализа. Производительность электродиализного аппарата ограничена предельной плотностью тока для используемых мембран. Увеличению производительности препятствуют: пространственный заряд возле мембран и электролиз воды. Необходим поиск методов физического воздействия на электродиализ, уменьшающих негативные эффекты.

Кавитационная дезинтеграция это разрушение или разделение на фрагменты любых включений, находящихся в воде в виде дисперсной фазы, или растворенных молекул. При обработке воды в кавитационном реакторе происходит повышение дисперсности и гомогенности содержащихся фаз, интенсификация химических реакций, а также бактериализ. Процессы, происходящие в кавитационном пузыре, до конца не изучены. Для широкого внедрения кавитационной технологии очистки воды необходимы простые в исполнении, эффективные и надежные при эксплуатации аппараты.

Современные технологии озонирования позволяют очищать сточные воды от биологически трудноокисляемых органических соединений и токсичных веществ. Применение озона в биологической очистке сточных бытовых вод до сих пор не рассматривалось. Поэтому такая технология до сих пор не разработана.

Работа выполнялась в рамках программ: ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002 - 2006 годы; ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»; Планов НИР ФТИ ТПУ, ИФПМ СО РАН.

Объект исследования – природные и сточные воды, содержащие ионы железа, дисперсные частицы и болезнетворные бактерии, модельные растворы, имитирующие загрязнения природных вод.

Предмет исследования – процессы очистки природных и сточных вод от ионов железа, болезнетворных бактерий и дисперсных частиц органического происхождения с помощью электродиализа, кавитации и озонирования.

Цель работы – Разработка методов интенсификации процессов очистки подземных и сточных вод от ионов, дисперсных частиц и болезнетворных бактерий с помощью физико-химических методов, и аппаратное

оформление этих процессов.

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

1. Разработка метода очистки и обеззараживания воды с помощью кавитации.
2. Разработка магнитной интенсификации электродиализных процессов на модельном водном растворе хлорида натрия
3. Разработка методов очистки природных и сточных вод путем озонирования.
4. Аппаратурное оформление разрабатываемых методов озонирования воды.

Исследования по теме диссертации связаны с совершенствованием химических технологий очистки воды и заменой их на физико-химические и биологические. Исследования заканчиваются созданием и промышленными испытаниями аппаратурного оформления разработанных методов.

Научная новизна

1. Установлено, что эффективность электродиализа во внешнем магнитном поле с индукцией 1,2 Тл выше как за счет выдавливания объемного заряда возле мембран к их периферийным областям, так и частичной поляризации диполей воды. Показано, что эффект от перераспределения объемного заряда пропорционален величине поля, а поляризация воды проявляется в поле выше пороговой с индукцией 0,08 Тл.

2. Установлено, что в процессе кавитации, формируемой с помощью струйного насоса, в разработанном методе безреагентной очистки природных вод от железа, улучшается процесс дегазации воды и насыщения её кислородом. Эффект достигается за счет конусного кавитатора, встроенного в проточную часть камеры смешения.

3. Установлено, что повышение удельного энерговклада в генератор озона не менее, чем в 1,5 раза обеспечивается подключаемой параллельно высоковольтному источнику питания индуктивности, сердечник которой насыщается к концу импульса длительностью 1 мкс

4. Установлено, что предварительное озонирование сточных вод в количестве $0,02 \div 0,2$ г/м³ реагента позволяет поддерживать значение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в оптимальном диапазоне, уменьшает время переработки загрязнений активным илом в 1,5-2 раза за счет формирования благоприятных условий размножения аэробных бактерий.

Практическая ценность

1. Кавитационный реактор, спроектированный на основе водоструйного насоса для формирования кавитационных пузырьков, является составной частью технологии безреагентной очистки водоочистных комплексов (ВОК) "Водолей". Конструкция используемого насоса исключает его засорение механическими примесями, а кавитационный реактор не требует сезонного профилактического обслуживания.

2. Предложена схема усовершенствования электродиализатора с использованием постоянных магнитов. Совмещение направления электродиализного тока с направлением юг – север, для эксплуатируемых

аппаратов, увеличивает производительность электродиализаторов для обессоливания воды.

3. Разработанный реактор для обработки воды озоном, используемый в БОК “Водолей”, “Aqua Vallis P”, за счет конструкционных особенностей, позволяет снизить эксплуатационные затраты, увеличить надежность и не требует периодической чистки электродной системы.

4. Разработанный и предложенный источник питания озонатора с импульсным знакопеременным напряжением, питающим высоковольтный безбарьерный разряд, обеспечивает максимальный выход озона. Такие источники питания в составе озонаторов внедрены на более чем 40 станциях водоочистки.

5. Разработано устройство для синтеза озона, которое обеспечивает ввод озона в сточные воды перед их биологической переработкой. Предложенная технология позволяет уменьшить как необходимое количество озона, так и необходимое время биологической очистки. Станция биологической очистки сточных вод “СКБ”, использующая технологию предозонирования, прошла успешные испытания на канализационных очистных сооружениях в п.Пионерный Томской области.

На защиту выносятся

1. Эффективность электродиализа водных растворов NaCl выше во внешнем постоянном магнитном поле с индукцией 1,2 Тл, силовые линии которого направлены навстречу напряженности электрического поля.

2. Результаты разработки водоструйного насоса с распределенной камерой и активным соплом, позволяющим, за счет сталкивающихся импульсных струй при давлении 0,15 МПа, интенсифицировать процесс кавитации при очистке природных вод от железа.

3. Результаты разработки способа генерации озона с помощью импульсного знакопеременного напряжения в озонаторе безбарьерного типа.

4. Способ предозонирования сточных вод в количестве $0,02 \div 0,2$ г/м³ при их биологической очистке способствует фрагментации молекул загрязнителей и формирует благоприятные условия для развития аэробных бактерий активного ила, разлагающих загрязнения.

Достоверность результатов лабораторных исследований обеспечивается корректным использованием современных приборов и методик проведения эксперимента, многократным их повторением. Достоверность результатов натурных испытаний подтверждается проведением независимого анализа в аккредитованных лабораториях, осуществляющих контроль состава питьевой и сточных вод.

Обоснованность результатов исследований связана с непротиворечивостью экспериментальных данных, предложенных моделей и научных выводов с результатами других авторов.

Реализация результатов

- Разработаны и внедрены БОК “Водолей”, “Aqua Vallis P”, станция биологической

очистки сточных вод “СКБ”.

- Разработана технологическая часть проектной документации для 38 станций водоподготовки
- Разработаны, поставлены, запущены в эксплуатацию 46 комплексов “Водолей”, “Aqua Vallis P”

Заказчики: ОАО “Томскнефть” ВНК, ОАО “Томскгазпром”, Администрации Томской области, Алтайского края, ХМАО – Югра и др

Личный вклад автора. Диссертация является самостоятельной научной работой, обобщившей результаты исследований, полученные лично автором. Постановка задач большинства исследований; определение методов решения; анализ результатов исследований; разработка, испытания и внедрение технологий выполнены совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: конф. «ЭТНОМИР – устойчивое экологическое поселение и центр распространения экотехнологий», 2012г., г.Калуга; совещании «Проблемы водоснабжения Бийского района и пути сотрудничества с представленными на совещании организациями», 2010г. г.Бийск; научно-практ. семинаре-совещании: «О разработке региональной программы «Чистая вода». Современные технологии водоочистки», 2011 г., г.Барнаул; семинаре-совещании «Обеспечение жилищного фонда и социально-культурных учреждений централизованным водоснабжением. Особенности эксплуатации объектов водоснабжения и водоотведения», 2012, Алтайский край; VI междунар. симпозиуме "Чистая вода России-2001", 2001г., г. Екатеринбург; междунар. научно-техн. конф. «Техника и технология очистки и контроля качества воды», 1999г., г.Томск; междунар. научно-практ. конф.: «Актуальные проблемы транспорта и энергетики и пути инновационного поиска решения», 2013г., г.Астана, Казахстан; VII научно-технич. конф. «Актуальные вопросы ядерно-топливного цикла ЯТЦ-2013» г.Севастополь, Украина; междунар. научно-практ. конф. «Актуальные научные вопросы современности» Россия, г. Липецк, 2013г.; X междунар. научно-практ. конф. «Современное состояние естественных и технических наук». – г.Москва, 2013; научных семинарах: кафедры ТФ ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 21 работах, в том числе 3 патента, 7 статей - из них 5 опубликованы в журналах, входящих в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК РФ для использования в диссертациях.

Объем и структура диссертационной работы – диссертация изложена на 169 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 160 источников, приложения на 13 листах, 46 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава является обзорной. Из обзора видно, что большой вклад в развитие технологий очистки воды внесли Яворовский Н.А., Колесников В.П., Жмур Н.С., Орлов В.А., Душкин С.С., Кульский Л.А., Журба М.Г. и др. Возрастающее потребление воды требует разработки более эффективных методов очистки.

Рассмотрены классификации природных вод по химическому составу и показателям качества. Проведен обзор публикаций по современным методам очистки воды и очистки сточных вод перед сбросом в природные водоемы.

Во второй главе приведены характеристики объектов и методов исследования, представлена структурно-методологическая схема работы. Обоснован выбор методик анализа примесей природных вод и приведены характеристики используемых приборов. Приведено описание разработанного метода интенсификации электродиализного обессоливания водных растворов и методик регистрации электродиализного тока, проведен анализ процессов, обуславливающих падение напряжения на ячейке.

Была создана экспериментальная установка, содержащая источник постоянного тока, электродиализную ячейку, регистрирующие приборы, 2 магнита с остаточной намагниченностью 1,2 Тл. Трехкамерная ячейка выполнена из полиметилметакрилата. Использовались анионообменная (МА-40) и катионообменная (МК-40) мембраны.

Устанавливаемые вертикально анод и катод представляли собой графитовые стержни $5 \times 4 \times 40$ мм. Объем камер ячейки – 15 мл каждая. Использовался водный раствор NaCl с массовой концентрацией 20 г/л. Мембраны не заменялись.

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Использовались приборы: миллиамперметр М109, осциллограф

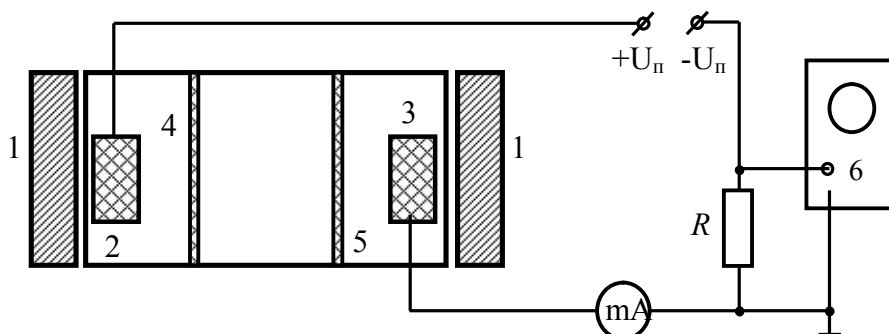


Рис. 1. Схема электродиализа. 1 – магнит, 2 – анод, 3 – катод, 4, 5 – анионообменная и катионообменная мембраны, 6 – осциллограф.

LeCroy в режиме самописца с разверткой 500 S/s. Сигнал на осциллограф подается с резистора 5,1 Ом, включенным последовательно в

цепь питания ячейки. Устанавливали напряжение питания ячейки 6 В и предельный ток 0,2 А от источник питания постоянного тока Б5-80.

Постоянные магниты устанавливали в средней части электродиализной ячейки в направлении, перпендикулярном направлению электромиграции. При двух полярностях магнитного поля регистрировали осциллограмму напряжения на нагрузочном сопротивлении и показания миллиамперметра.

Установка постоянного магнита сопровождается уменьшением показания миллиамперметра и напряжения на нагрузочном сопротивлении на 20 - 30 мВ за время 25 - 35 с. Через некоторое время напряжение продолжает изменяться с наклоном, характерным до момента времени ввода (вывода) магнитного поля.

Анализ явлений показывает, что изменение напряжения (или электродиализного тока), скорее всего, связано с перемещением на время (за счет силы Лоренца) ионов в магнитном поле к периферии ячейки. При этом уменьшается кратковременно пропускная способность ячейки.

Регистрировали осциллограмму напряжения при действии магнитного поля вдоль электрического тока в динамическом режиме. К ячейке подносили магниты на 5-7 минут (в разной полярности магнита относительно направления катод – анод). Осциллограммы напряжения на нагрузочном сопротивлении (график 1) и тока в цепи (график 2) приведены на рис. 2.

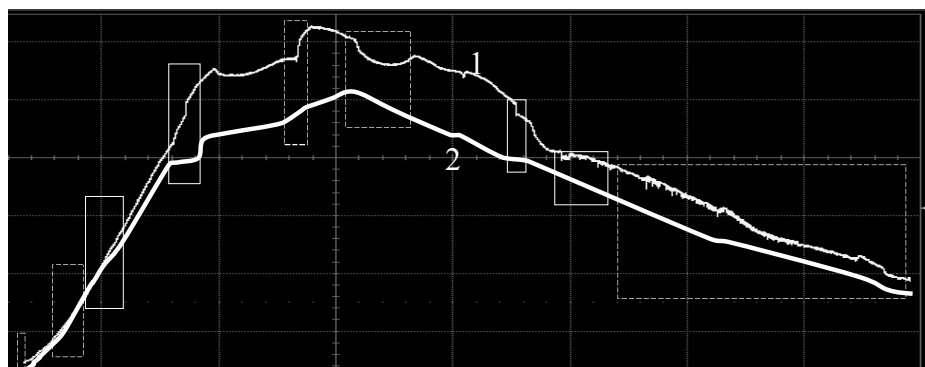


Рис. 2. Динамика электрического тока в цепи (1) и напряжения (2) на нагрузочном сопротивлении в зависимости от наличия магнитного поля.

Прямоугольниками выделены интервалы времени действия продольного магнитного поля: сплошная – южный полюс в области катода, пунктирная – северный. По горизонтали одна клетка соответствует 17 минутам.

Из рис. 2 видно, что воздействие магнитного поля ощутимо на этапе электродиализа, когда концентрации ионов во всех ячейках сопоставимы. Графики тока и напряжения имеют синхронные во времени изломы. Точки наивысших значений тока и напряжения не совпадают по времени.

Изменения падения напряжения на нагрузке 5,1 Ом связаны как с изменением тока электродиализа, так и перераспределением напряжения. Влияние магнитного поля может быть связано с двумя явлениями.

1. Ионы, совершающие тепловое движение, выдавливаются продольным магнитным полем в периферийные области мембраны за счет силы Лоренца. В периферийных областях действие электрического поля (вклад ионного тока) значительно меньше (площадь электродов меньше площади мембран).

При изменении толщины слоя объемного заряда происходит перераспределение напряжения питания между ячейкой и последовательным с ней нагрузочным сопротивлением.

2. В постоянном магнитном поле происходит ориентирование диполей, совершающих тепловое движение, за счет действия силы Лоренца. При этом происходит выстраивание атомов водорода некоторой части молекул воды вдоль магнитного поля (совпадающей с направлением электромиграции). Сечение молекулы воды в направлении электрического поля уменьшается.

Оба эффекта иллюстрируются рис. 3.

Осциллограммы напряжения нагрузочного сопротивления ячейки с установленными стационарно в продольном направлении магнитами приведены на рис. 4. Наблюдается повторяемость форм графиков.

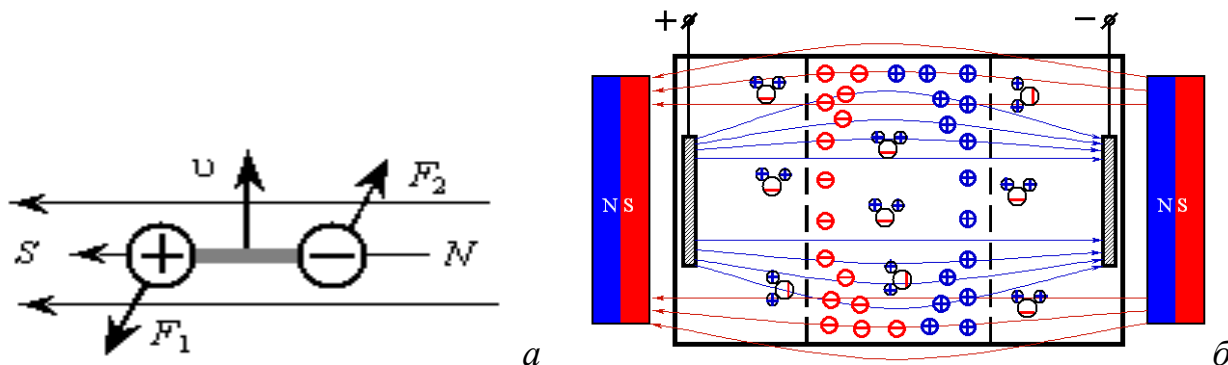


Рис. 3. Схема формирования структуры раствора в магнитном поле.

Из рис. 4 видно, что электродиализ протекает быстрее в сонаправленных электрическом и магнитном полях. При ориентировании магнитного поля северным полюсом к области катода эффект оказывается сильнее. В магнитном поле происходит одновременное сжатие графика по оси времени и увеличение максимального значения напряжения.

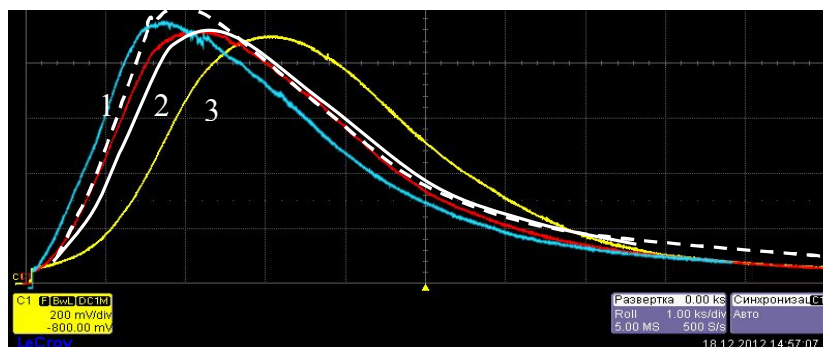


Рис. 4. Осциллограммы напряжения в статическом режиме. 1 - северный полюс возле катода, 2 - южный полюс возле катода, 3 - без магнита.

Действие магнитного поля разной полярности может быть связано с влиянием магнитного поля Земли. Ячейка ориентировалась с севера на юг относительно катод-анод. Поле постоянного магнита складывалось (вычиталось) с магнитным полем Земли (0,59 Гс).

Третья глава посвящена разработке безреагентного способа очистки и обеззараживания воды. Известно, что в движущейся среде возникают пузырьки, которые на границе твёрдых поверхностей схлопываются.

Для несжимаемой жидкости, без учёта вязкости и считая, что пузырёк не содержит газа, Рэлей получил формулу для скорости стягивания пузырька:

$$u = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{P}{\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right)}$$

Здесь R_0 — начальный радиус пузырька, R — радиус в данный момент времени, P — давление в жидкости, ρ — плотность жидкости.

Максимальное давление в окрестности пузырька возникает на расстоянии $1,57R_0$ от его центра:

$$P_{\text{макс}} \approx 0,163 R_0^3 R^{-3} P$$

В силу кумулятивного характера схлопывания пузырька возникают экстремальные параметры: температура ($\approx 1000^\circ\text{C}$) и давление (≈ 100 МПа).

Проводились исследования для увеличения кавитационного коэффициента эжекции, в результате которых разработан струйный насос для создания разрежения. Схема насоса показана на рис. 5.

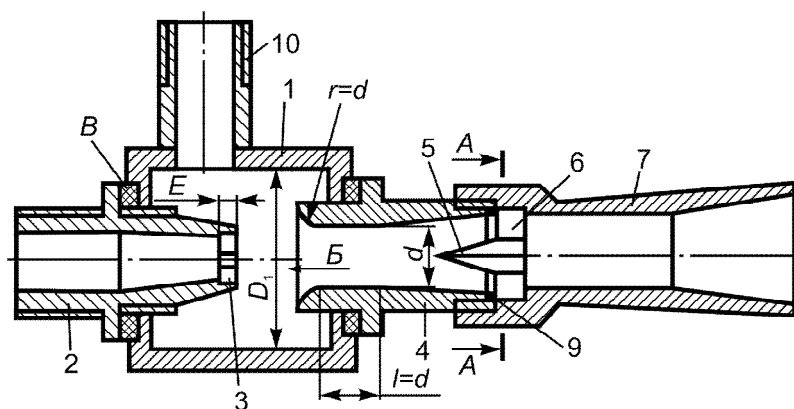


Рис. 5. Струйный насос

Вода поступает в распределительную камеру 1 через сопло 2. Многоствольная дросселирующая насадка 3 разделяет поток на отдельные струи, увлекающие за собой газовую смесь через патрубок 10. Дросселирующая насадка 3 выполнена в виде диафрагмы диаметром D и толщиной $\delta \leq 0,1 D$. Дросселирующая насадка 3 обеспечивает повышенный контакт струй с газом и увеличивает эффект смесеобразования. Разгонная форсунка с цилиндрическим горлом смещает скачок уплотнения за конусный кавитатор 5, за которым образуется полость разрежения. Это способствует увеличению

производительности и эффекту смесеобразования.

В камере смешения 7 образуется кавитационный газожидкостный поток. Разгонная форсунка 4 выполнена в виде сопла Вентури. Струйный насос не подвержен засорению механическими примесями.

На основе струйного насоса выполнен гидродинамический импульсный генератор (рис. 6). Генератор представляет собой горизонтально расположенный цилиндрический полый корпус 9, который имеет диаметрально расположенные резьбовые отверстия, в которые вставлены разгонные форсунки 11. В корпусе 9 размещен цилиндрический полый ротор 12 с двумя диаметрально расположенными одинаковыми отверстиями 13. Выходные отверстия разгонных форсунок 11 и два одинаковых отверстия 13 ротора 12 совмещены по одной диаметральной оси.

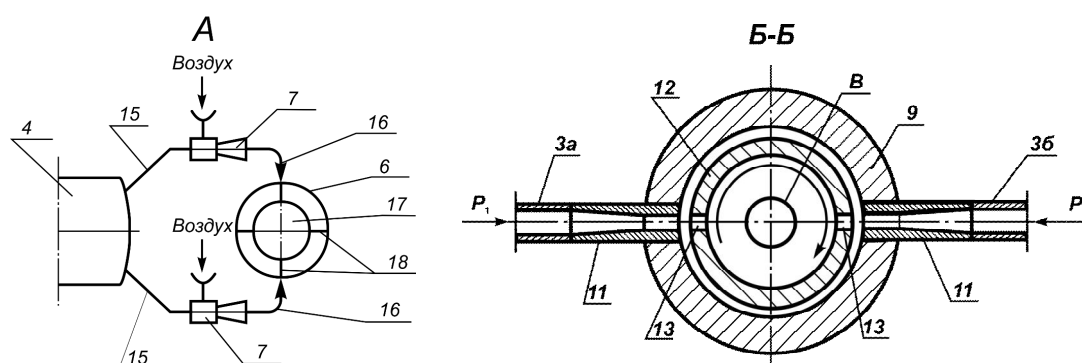


Рис. 6. Гидроимпульсный генератор и его разрез

При подаче воды насосом с давлением 0,12 МПа, через разгонные форсунки 11 в полости ротора 12 сталкиваются встречные струи. При столкновении струй в их поперечном сечении давление достигает 3,2 МПа. В разгонных форсунках 11 в струях воды образуются микропузырьки. Эффект кавитации по всему объёму генератора достигается при столкновении двух струй, создаваемых при вращении ротора.

Кавитационный реактор (КР) представляет собой вертикально расположенный цилиндрический конус, внутри которого на одной вертикальной оси находится защитный экран, который расположен в нижней части КР над разгонными соплами, кроме того защитный экран установлен с зазором коаксиально корпусу КР и закреплен на кронштейнах. КР снабжен коллектором отвода в канализацию воды, содержащей твёрдые частицы, и воздушным клапаном для сброса парогазовой смеси в атмосферу.

Путём применения гидроимпульсного генератора достигается снижение энергозатрат в установке по очистке и обеззараживанию воды.

Экспериментально изучали скорость разрушения в лабораторном кавитационном реакторе родамина Б с начальной концентрацией 10 мг/л в водном растворе. Количество раствора - 6 л с температурой менее 25°C.

Периодически отбирали пробу объемом 10 мл для фотометрирования на длине волны 550 нм. Остаточное количество красителя оценивали по

изменению оптической плотности раствора по градуировочной кривой.

На рис. 7 приведен график зависимости концентрации родамина Б в зависимости от времени обработки. При этом за 1 минуту кавитационной обработки происходит прокачка раствора через реактор один раз.

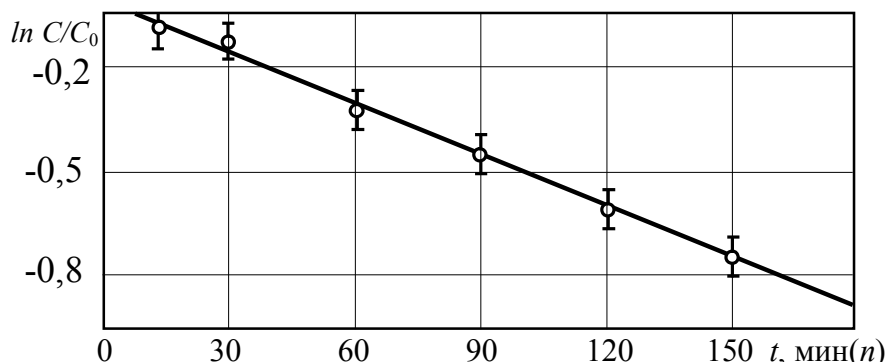


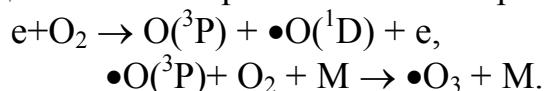
Рис. 7. Зависимость концентрации родамина Б от времени кавитации

Из графика получено уравнение для зависимости изменения концентрации родамина Б от времени обработки t , мин:

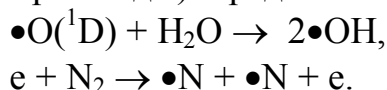
$$\ln C/C_0 = -0,04 - 4,6 \cdot 10^{-3} t,$$

позволяющее оценивать степень очистки при других временах обработки.

Четвертая глава посвящена разработке методов и устройств для очистки воды озоном. Промышленным методом получения озона является его синтез из кислорода или воздуха в барьерном электрическом разряде. Процессы при генерации озона в неравновесной газоразрядной плазме:



В газовом разряде образуется также другие радикалы, как гидроксильный радикал $\bullet OH$ (при наличии паров воды) и радикал атома азота:



Диссоциация молекул O_2 , N_2 электронным ударом является первым этапом образования $\bullet O_3$ и NO_x . В физико-химической модели формирования озона из воздуха выделяют около 140 реакций.

При малых значениях энергии разряда, приходящейся на единицу объема газа, процесс формирования озона в электрическом разряде в атмосфере кислорода можно описать кинетическим уравнением:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{P_1}{d} (k_0 - k_1 C) \quad (1)$$

где C – объемная концентрация озона, k_0 , k_1 – константы образования и распада озона, P_1 – активная мощность разряда, приходящаяся на единицу площади электродов, d – толщина разрядного промежутка.

В генераторе озона с коаксиальными электродами изменение напряжения, влажности воздуха или скорости прокачки газа вызывают в разрядном промежутке искры. При этом прекращается синтез озона.

Повышение удельного энерговклада не менее, чем в 1,5 раза достигается при использовании импульсного знакопеременного напряжения длительностью менее 1 мкс. Для этого параллельно источнику питания генератора озона включен насыщающийся дроссель с сердечником из ферромагнитного материала. Максимальный выход озона наблюдается при числе витков дросселя

$$N = (\Delta B S)^{-1} \int_0^{t_u} U(t) dt$$

где N - число витков обмотки; U - напряжение питания; t_u - длительность импульса; ΔB - перепад индукции в сердечнике; S - площадь сердечника.

На рис. 8 приведена схема подключения источника питания к озонатору. Устройство содержит корпус 1 с электродной системой 2 и высоковольтный источник питания 3, соединенные высоковольтным кабелем 4. Параллельно источнику питания 3 подключен насыщающийся дроссель 5. Подвод воздуха и отвод озono-воздушной смеси осуществляется через патрубки 7 и 8.

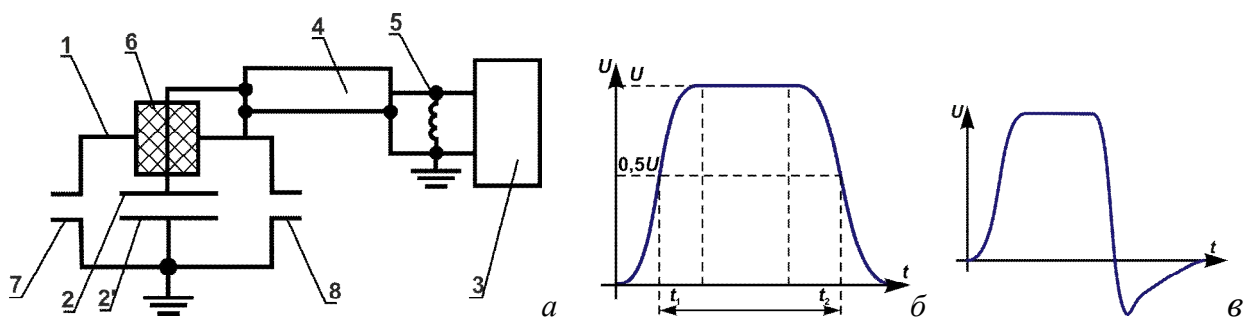


Рис. 8. Схема включения насыщающегося дросселя (а), импульс без дросселя (б), импульс с дросселем (в)

В момент окончания импульса напряжения питания насыщается дроссель 5 и заряженные до напряжения поддержания импульсного тлеющего разряда емкости электродной системы 2 и высоковольтного кабеля 4 разряжаются через насыщенный дроссель 5. При этом ток в электродной системе изменяет направление на противоположное, предотвращая возникновение искрового пробоя. Энергия, запасенная в емкостях электродной системы и высоковольтного кабеля, расходуется на генерирование дополнительного количества озона.

Испытания озонатора с насыщающимся дросселем 5 (рис. 8) показали следующее. Устойчивый синтез озона происходит при напряжении 19 кВ с производительностью 22 г/час озона. При подключении параллельно источнику питания 3 насыщающегося дросселя 5 устойчивый синтез озона происходил при напряжении до 24 кВ с производительностью 34 г/час озона.

Недостатком озонаторов является зависимость концентрации озона от влажности воздуха, поступающего в озонатор. В наших исследованиях использовали высоковольтные импульсы с длительностью от 0,2 до 10 мкс. Из экспериментальных графиков видно, что при длительности импульсов 0,2 мкс, даже при высокой влажности воздуха, производительность составляет 75% от производительности на предварительно осушенном воздухе (рис. 9).

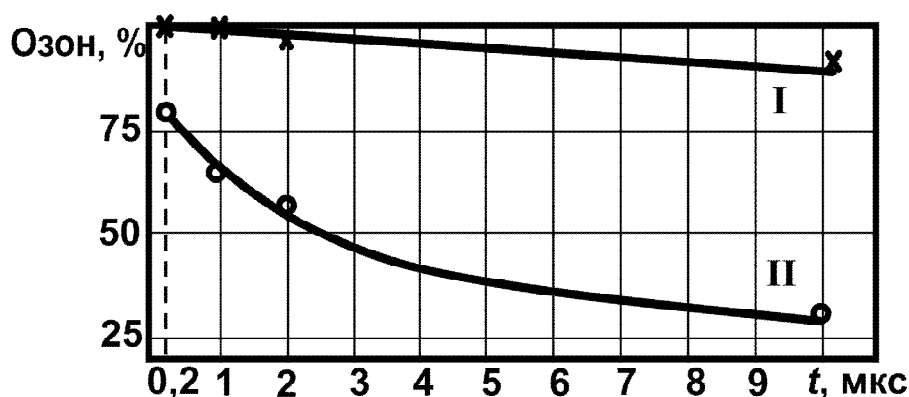


Рис. 9. Зависимость концентрации озона от длительности импульсов. 1 - сухой воздух при 40°C, 2 - воздух с влажностью 100% при 20°C.

Проводили оптимизацию параметров генератора озона. Графики зависимости концентрации озона, при различных расходах подаваемого воздуха, от величины амплитуды импульсов приведены на рис. 10. При увеличении расхода количество производимого озона вначале увеличивается, а затем несколько снижается.

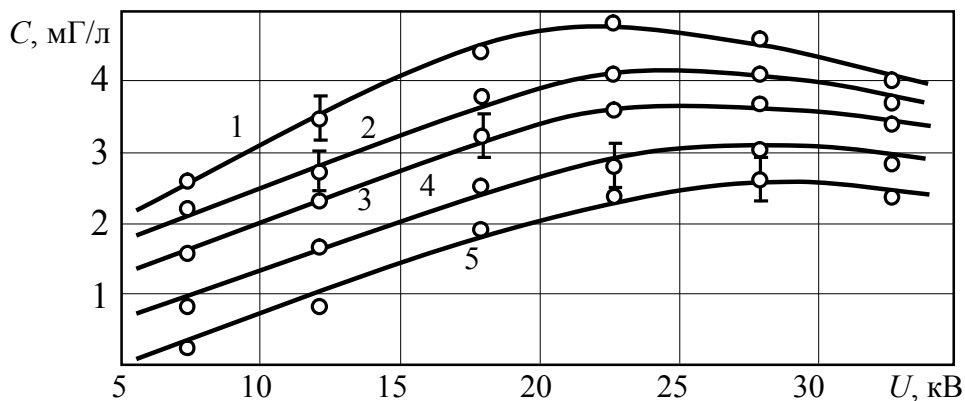


Рис. 10. Зависимость концентрации озона от напряжения питания при длительности импульсов 0,2 мкс для расходов воздуха, л/мин: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200.

Зависимости концентрации озона на выходе озонатора от длины электроразрядной трубки имеют максимум. Максимальная концентрация озона наблюдается при длине трубок 40 см, для режима с высокой производительностью.

Исходя из полученных экспериментальных данных были выбраны

размеры электроразрядного узла и параметры импульсного напряжения. Амплитуда импульсов напряжения 25 кВ, длительность - 0,2 мкс. Для электрической мощности 250 Вт озонатор состоит из 25 электроразрядных элементов с рабочей зоной длиной 40 см. Производительность озонатора – 35 г озона в час на 1 кВт.час электроэнергии при концентрации 3 г/м³.

На рис. 11, *а* показан озонатор с кварцевыми трубками в качестве барьера. Озонатор окружен рубашкой охлаждения с проточной водой. Вывод озона через патрубок, расположенный в нижней части.

Для повышения долговечности озонатора был изготовлен безбарьерный наносекундный озонатор (рис. 11, *б*). Испытания показали, что их удельные характеристики близки, к параметрам барьерных озонаторов и составили 120 г озона на 1 кВт.час электроэнергии при концентрации 3 г/м³.

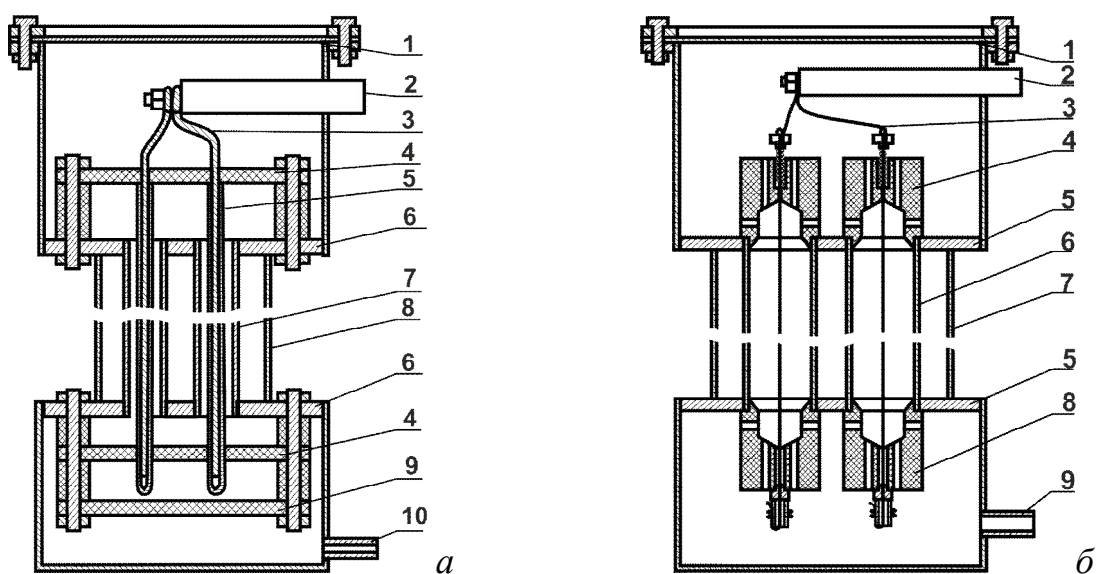


Рис. 11. Конструкции озонаторов. *а* - 1 – сетка; 2 – изолятор; 3 – высоковольтный электрод; 4 – центрирующие пластины; 5 – кварцевые трубки; 6 – трубные поля; 7 –заземленные электроды; 8 – рубашка охлаждения; 9 – ограничивающая пластина; 10 – патрубок. *б* - 1 –сетка; 2 – изолятор; 3 –высоковольтный электрод; 4 и 8 – изоляторы; 5 – трубные поля; 6 – заземленные электроды; 8 – рубашка охлаждения; 9 – патрубок.

Пятая глава посвящена разработке метода интенсификации процесса биоочистки сточных вод. Промышленные и бытовые сточные воды рано или поздно попадают в природные водоемы. Сточные воды могут содержать тяжелые металлы, продукты нефтепереработки, биологически стойкие органические вещества, поверхностно-активные вещества, пестициды.

Зачастую содержащиеся в воде трудно окисляемые вещества также не разлагаются биологически. Если такую воду обработать озоном, то эти вещества разлагаются на более короткие молекулярные фрагменты, которые легче перерабатываются бактериями.

Уравнение массопереноса на границе жидкость-газ для одного пузырька

имеет вид $G_{\text{пуз}} = k' F_{\text{п}} (C_{\text{г}} - C_{\text{в}}) t$, где $G_{\text{пуз}}$ - количество озона, переходящего из пузырька в воду; $k' = 0,012$ л/(м²с) - коэффициент массопередачи; $F_{\text{п}}$ - площадь поверхности пузырька; $C_{\text{г}}$ и $C_{\text{в}}$ - концентрация озона в газе и воде; t - время контакта пузырька с водой, определяемое их групповой скоростью всплытия.

Растворяемый в воде озон участвует в химической реакции и исчезает за счет разложения. Термическое разрушение O_3 подчиняется уравнению Аррениуса с константой $K = 5,90$ моль⁻¹ с⁻¹ (реакция второго порядка).

Уравнение взаимодействия озона в растворе, содержащей органику с большой концентрацией является уравнением псевдопервого порядка. Скорость целевого использования озона на окисление загрязнителей:

$$\frac{dC_o(t)}{dt} = k_1 C_o(t) \quad (1)$$

Скорость озонирования фрагментов исходных молекул загрязнителей:

$$\frac{dC_{no}(t)}{dt} = k_2 C_o(t) C_o(t) \quad (2)$$

Уравнение баланса растворенного в воде озона:

$$\frac{dC_o(t)}{dt} = N k' F_n [C_z(t) - C_o(t)] - K C_o(t) - k_1 C_o(t) - k_1 k_2 C_o(t) C_o(t) \quad (3)$$

Приравнивая нулю дифференциала в левой части (3), получаем выражение для концентрации растворенного в воде озона (при $t \rightarrow \infty$):

$$k_1 k_2 C_o^2(t) + [K + k_1 + N k' F_n] C_o(t) - N k' F_n C_z(t) = 0 \quad (4)$$

Для установившегося режима растворения озона в сточных водах из уравнения (4) относительно постоянных коэффициентов $a = k_1 k_2$, $b = K + k_1 + N k' F_n$, $c = -N k' F_n C_z(t)$ определяется концентрация в воде озона.

Известно, что жизнедеятельность микроорганизмов активного ила в аэротенке связана с величиной окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Процесс нитрификации успешно протекает в окислительной среде электродного потенциала около 400 мВ. Для оценки окислительных свойств системы используют индекс rH_2 - степень аэробности:

$$rH_2 = Eh : 0,029 + 2pH.$$

Оптимальными для аэробного активного ила условиями, с учетом протекания процесса нитрификации, значение rH_2 составляет более 28. Добавление в сточные воды озона приводит к увеличению rH_2 и частичному разложению соединений, не разлагаемых биологически. При этом процессы биоразложения сточных вод значительно ускоряются.

Исследование влияния предозонирования в малых дозах на процесс очистки сточных вод выполнялись совместно с ООО «Энергонефть-Томск» ОАО «Томскнефть» ВНК на канализационных очистных сооружениях (КОС) п. Пионерный Томской области.

Установлено, что окислительные процессы в аэротенке протекают интенсивно при оптимальном значении ОВП. Расчетное количество озона, обуславливающее ОВП менее безвредного уровня – сотые доли мг/л (без учета на окисление). Повышение ОВП негативно воздействует на микроорганизмы. Поэтому в системах с биологической очисткой содержание озона не должна превышать 0,05 мг/л.

Таким образом, предозонирование:

- необходимо проводить малыми дозами озона (от 0,05 до 1,0 мг/л);
- дозировку озона необходимо контролировать по изменению значения ОВП;
- озонирование в небольших дозах позволит понизить отношение ХПК/БПК.

Принципиальная технологическая схема процесса предозонирования приведена на рис. 12.



Рис. 12. Схема КНС КОС п. Пионерный

Сточные воды из КНС озонировали, направляли в резервуар-накопитель и далее в аэротенк. Объем накопительного резервуара составляет 15 м^3 , площадь поверхности - 30 м^2 , разность высот между включением и выключением откачивающего насоса - 0,5 м, полный объем резервуара - 70 м^3 , производительность откачивающего насоса - $40 \text{ м}^3/\text{час}$.

Определение количества озона проводили следующим образом: параллельная задвижка закрыта - расход воздуха через озонатор составляет $12 \text{ м}^3/\text{час}$ по ротаметру, включённому последовательно озонатору. Открывается параллельная задвижка так, чтобы расход через озонатор составлял $2 \text{ м}^3/\text{час}$. Затем увеличивается общий расход так, чтобы через озонатор проходило $12 \text{ м}^3/\text{час}$ газа. Параллельную задвижку открываем так,

чтобы через озонатор расход составил $4 \text{ м}^3/\text{час}$. Поток воздуха через озонатор составляет ориентировочно $1/18$ от потока через параллельную задвижку.

Средний поток на барботирование Q_{Σ} при показаниях ротаметра $Q_{\text{н}}$

$$Q_{\Sigma} = Q_{\text{н}} (1 + 18) = 19 Q_{\text{н}} = 220 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Средний расход воздуха за цикл через озонатор составляет $11 \div 12 \text{ м}^3/\text{час}$. При этом концентрация O_3 в озono-воздушной смеси на выходе озонатора $C_{\text{O}_3} = 1,8 \text{ г}/\text{м}^3$. Приведённая концентрация озона в подаваемом воздухе составит $1/19$ части от этой величины ($0,1 \text{ г}/\text{м}^3$). Производительность озонатора при таких условиях $22 \text{ гO}_3/\text{час}$, среднее время накопления сточных вод (соответственно и барботирования) в течение рабочего дня примерно $0,75$ часа. При этом средняя подаваемая доза озона в накопительный резервуар за время накопления $M_{\text{н}} = 22 * 0,75 = 16,5 \text{ г}$. Проводили исследования при однократно подаваемом количестве O_3 6 грамм с температурой $26 \div 28^\circ\text{C}$ при избыточном давлении $0,12 \text{ Ати}$.

Оценки количество озона, израсходованного на процессы окисления, для дневного режима работы установки при коэффициенте растворения $30 \div 40\%$ от подаваемого количества: $0,18 \div 0,24 \text{ г}/\text{м}^3$ в первом опыте и $0,06 \div 0,08 \text{ г}/\text{м}^3$ во втором. В ночное время продолжительность пребывания сточных вод в резервуаре (продолжительность барботирования) увеличивается. При этом поглощённая и подаваемая доза озона составляет соответственно $0,36 \div 0,48 \text{ г}/\text{м}^3$ и $1,18 \text{ г}/\text{м}^3$, во втором случае $0,12 \div 0,16 \text{ г}/\text{м}^3$ и $0,42 \text{ г}/\text{м}^3$.

Экспериментальное исследование предозонирования показывает, что небольшое количество озона ($0,2 \div 0,02 \text{ г}/\text{м}^3$) при аэрировании позволяет улучшить все показатели очистки сточных вод.

* * *

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработанные водоочистные комплексы, включающие аппараты: струйный насос, импульсный источник питания озонатора, реактор для обработки воды озоном обеспечивают очистку подземных, поверхностных, сточных вод до нормативных требований. Сочетание аппаратов в ВОК определяется степенью загрязнения воды.

2. Эффективность электродиализа водного раствора NaCl концентрацией 20 г/л во внешнем магнитном поле с индукцией 1,2 Тл, силовые линии которого направлены навстречу напряженности электрического поля, повышается как за счет выдавливания объемного заряда возле мембран к их периферийным областям, так и частичной поляризации диполей воды. Предложена схема электродиализатора с использованием постоянных магнитов.

3. Разработанный метод безреагентной очистки природных вод от железа с помощью струйного насоса, с кавитатором, встроенным в проточную часть камеры смешения насоса, обеспечивает очистку воды с высоким содержанием ионов железа. Кавитатор увеличивает эффективность формирования кавитации при подаче очищаемой воды под давлением выше 0,15 МПа в разгонные форсунки.

4. При безреагентной очистке воды на водоочистных комплексах (ВОК) “Водолей” эффективным является использование кавитационного реактора, на основе водоструйного насоса для формирования кавитационных пузырьков. Конструкция используемого насоса исключает его засорение механическими примесями, а кавитационный реактор не требует сезонного профилактического обслуживания.

5. Повышение удельного энерговклада в генератор озона более чем в 1,5 раза обеспечивается подключением, параллельно высоковольтному источнику питания индуктивности, сердечник которой насыщается к концу импульса длительностью 1 мкс. Озонаторы безбарьерного типа, с источниками питания импульсного знакопеременного напряжения внедрены более чем на 40 станциях водоочистки.

6. Разработанная аппаратная схема метода озонирования природных вод обеспечивает снижение эксплуатационных затрат за счет размещения в верхней части реактора узла создания водогазовой смеси, находящегося выше озонатора в герметичном корпусе. Такая компоновка при хорошем перемешивании озона и обрабатываемой воды исключает контакт электродной системы озонатора с водой. Производительность озонатора, размещаемого вне реактора, поддерживается на первоначальном уровне без периодической чистки электродной системы.

7. Предварительное озонирование в количестве $0,02 \div 0,2$ г/м³, при биологической очистке сточных вод с помощью активного ила, необходимое для поддержания оптимального значения ОВП, позволяет улучшить очистку сточных вод по аммонии, нитритам, нитратам и другим показателям.

8. Станция биологической очистки сточных вод “СКБ”, использующая

технологияу предозонирования, прошла успешные испытания на канализационных очистных сооружениях в п. Пионерный Томской области.

* * *

ПУБЛИКАЦИИ по теме работы

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

1. Хан В.А., Мышкин В.Ф., **Цхе А.А.**, Симоненко В.Ю. Электродиализ водных растворов в магнитном поле // Известия ВУЗов. Физика, 2013. - №4/2. – С. 321 – 325.
2. Яворовский Н.А., Поляков Н.П., Хан В.А., **Цхе А.А.**, Мышкин В.Ф. Разработка озонаторов с наносекундными импульсами // Известия ВУЗов. Физика, 2013. - №4/2. – С. 354 – 357.
3. Хан В.А., Лернер М.И., Мышкин В.Ф., **Цхе А.А.** Разработка комплекса безреагентной очистки воды // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2013. – №02(086). С. 769 – 781. Режим доступа: <http://http://ej.kubagro.ru/2013/02/pdf/55.pdf>.
4. **Цхе А.А.**, Хан В.А., Мышкин В.Ф., Колесников В.П., Вильсон Е.В., Почуев Ю.Н., Луканин А.А. Предозонирование – как средство интенсификации процессов биологической очистки сточных вод // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2013. – №03(087). С. 474 – 499. Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/03/pdf/38.pdf>.
5. А.С. Ложкомоев, Е.А. Глазкова, Н.В. Сваровская, О.В. Бакина, А.Н. Фоменко, Е.Г. Хоробрая, М.И. Лернер, **А.А. Цхе** Закономерности адсорбции микроорганизмов волокнистым сорбционным материалом, включающим частицы псевдобемита // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2; URL: <http://www.science-education.ru/108-8973> (дата обращения: 29.04.2013).

Патенты:

6. Пат. РФ № 2439381 Российская Федерация, МПК51 F04F5/04. Струйный насос / **А.А. Цхе**, А.В.Цхе, А.А. Щукин; патентообладатель Государственное образовательное учреждение ВПО «Томский политехнический университет» – опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.
7. Свид. на ПМ №39595 Российская Федерация, МПК7 C02F1/46. Реактор обработки воды озоном / **А.А. Цхе**, Н.П. Поляков, Н.А. Почуев; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Техноимпульс», Учреждение научного обслуживания «Конструкторско-технологический центр» Томского научного центра СО РАН – опубл. 10.08.2004.
8. Пат. РФ №2352386 Российская Федерация, МПК51 B01J19/08. Способ синтеза озона, устройство для его осуществления и электродная система для синтеза озона / **А.А. Цхе**, Н.П. Поляков; патентообладатель Поляков Николай Петрович, Цхе Александр Алексеевич – опубл. 10.12.2008.

Другие публикации:

9. **Цхе А.А.** Способ безреагентной очистки и обеззараживания воды путем создания эффекта взрывной кавитации и устройство для его осуществления / **А.А. Цхе**, А.А. Щукин // Вода и экология. Проблемы и решения. – 2010. - №3. – Санкт-Петербург - С.34-42.
10. **Цхе А.А.** Бинарный метастабильный эффект в критических точках капиллярно-пористых тел / **А.А. Цхе**, А.В. Цхе, А.А. Щукин // Вода и экология. Проблемы и решения. - 2011. - №2. - Санкт-Петербург - С.69-74.
11. Хан В.А. Установка для очистки и обеззараживания воды / В.А. Хан, **А.А. Цхе**, А.А. Щукин, В.Ф. Мышкин / Материалы X Международной научно-практической конференции (15.03.2013) «Современное состояние естественных и технических наук». - М.: Спутник+, 2013. – С.26-28.
12. Хан В.А. Эффект взрывной кавитации как способ безреагентной очистки и обеззараживания воды / В.А. Хан, **А.А. Цхе**, А.А. Щукин, В.Ф. Мышкин / Материалы X Международной научно-практической конференции (15.03.2013) «Современное состояние естественных и технических наук». - М.: Спутник+, 2013. – С.29-31.
13. Мышкин В.Ф. Озонатор на наносекундных импульсах / В.Ф. Мышкин, В.А. Хан, **А.А. Цхе** / Сб. тр. VII научно-техническая конференция «Актуальные вопросы ядерно-топливного цикла ЯТЦ-2013» – Севастополь. Украина, 17.05.2013. – С. 37.
14. Мышкин В.Ф. Эффективность озона при очистке сточных вод / В.Ф. Мышкин, В.А. Хан, **А.А. Цхе** / Сб. тр. VII научно-техническая конференция «Актуальные вопросы ядерно-топливного цикла ЯТЦ-2013» – Севастополь. Украина, 17.05.2013. – С. 36.
15. Мышкин В.Ф. Разработка метода безреагентной очистки воды / В.Ф. Мышкин, В.А. Хан, **А.А. Цхе** / Сб. тр. VII научно-техническая конференция «Актуальные вопросы ядерно-топливного цикла ЯТЦ-2013»

- Севастополь. Украина, 17.05.2013. – С. 35.
16. Хан В.А. Разработка метода кавитационной очистки воды / В.А. Хан, В.Ф. Мышкин, **А.А. Цхе** / Сб. тр. Международной НПК «Актуальные научные вопросы современности» Россия, Липецк, 19.04.2013. – С. 140 - 141.
17. Хан В.А. Разработка импульсного озонатора / В.А. Хан, В.Ф. Мышкин, **А.А. Цхе** / Сб. тр. Международной НПК «Актуальные научные вопросы современности» Россия, Липецк, 19.04.2013. – С. 138 - 139.
18. Хан В.А. Анализ эффективности очистки сточных вод озоном / В.А. Хан, В.Ф. Мышкин, **А.А. Цхе** / Сб. тр. Международной НПК «Актуальные научные вопросы современности» Россия, Липецк, 19.04.2013. – С. 137 - 138.
19. Хан В.А. Электродиализная очистка воды в магнитном поле / В.А. Хан, В.Ф. Мышкин, **А.А. Цхе**, Л.И. Дорофеева, А.У. Камытбаева, С.В. Перминов / Сб. тр. Международной НПК «Актуальные проблемы транспорта и энергетики и пути инновационного поиска решения». - Астана, 20.03.2013. – С. 343 – 345.
20. Хан В.А. Импульсное магнитное воздействие при электродиализной очистке воды / В.А. Хан, В.Ф. Мышкин, **А.А. Цхе**, А.П. Вергун, А.У. Камытбаева, С.В. Перминов / Сб. тр. Международной НПК «Актуальные проблемы транспорта и энергетики и пути инновационного поиска решения». - Астана, 20.03.2013. – С. 340 – 342.
21. Яворовский Н.А., Поляков Н.П., Пельцман А.А., **Цхе А.А.** Электроимпульсная обработка воды // Труды томских ученых по системам водоснабжения-2005, Томск: ТПУ. - С.435-441.

Подписано к печати 22.05.2013 г. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка»
Печать XEROX. Усл. Печ. л. 1,21.. Уч.-изд. л. 1,10.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, www.tpu.ru