

УДК 544.77, 542.06, 537.52

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ ОБРАБОТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В СЛОЕ ЖЕЛЕЗНЫХ ГРАНУЛ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ

Войно Денис Александрович,

аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: voida@gtt.gazprom.ru.

Лобанова Галина Леонидовна,

канд. хим. наук, ведущий профконсультант лаборатории № 12 Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: lobanova@tpu.ru.

Юрмазова Татьяна Александровна,

канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: yur-tatyana@yandex.ru.

Шиян Людмила Николаевна,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: lshiyana@rambler.ru

Мачехина Ксения Игоревна,

канд. тех. наук, ассистент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mauthksu@yandex.ru

Проведено исследование процесса обработки гуминовых веществ в слое железных гранул импульсным электрическим разрядом с целью очистки природных вод от органических соединений гумусового происхождения, что является актуальным для технологий водоподготовки.

Цель работы: определить количественные характеристики процесса водоочистки от гуминовых веществ при электроимпульсной обработке в слое железных гранул.

Методы исследования: фотоколориметрия, рН-метрия, каталитическое окисление, титрометрия, фотометрия.

Результаты. Определена количественная характеристика критической концентрации мицеллообразования в исследуемой системе гумат натрия – ионы железа (II), которая соответствует мольному соотношению компонентов 2:3. При указанном соотношении происходит снижение цветности и химического потребления кислорода раствора за счет участия гумата натрия и ионов железа (II) в окислительно-восстановительных реакциях с последующей коагуляцией и образованием нерастворимых соединений при рН, равном 6,5. Показано, что гумат натрия увеличивает эффективность протекания процесса окисления Fe (II) в Fe (III). Для достижения данного мольного соотношения экспериментально установлено время воздействия импульсного электрического разряда, которое составило 10 с. Экспериментально установленное время обработки является достаточным для достижения мольного соотношения гуминовые вещества – ионы железа, равного 2:3 и дальнейшее увеличение времени обработки можно считать нецелесообразным. Показана роль вторичных процессов, протекающих после отключения разряда. Установлено время контакта активных продуктов эрозии с гуматом натрия, которое составляет 1 ч. В течение этого времени значения перманганатной окисляемости и концентраций ионов железа в растворе достигают предельно допустимых концентраций и дальнейшее увеличение времени контакта не приводит к изменению контролируемых параметров.

Ключевые слова:

Импульсный электрический разряд, эрозия, железо, водный раствор, гуминовые вещества, природные воды.

Введение

В настоящее время проводятся интенсивные исследования процессов очистки воды от примесей с участием различных типов электрических разрядов. [1, 2]. В работе [3] было изучено действие тлеющего и диафрагменного разрядов на водные растворы органических красителей. Показано, что действие тлеющего и диафрагменного разрядов на водные растворы органических соединений приво-

дит к деструкции последних. В работе [4] исследовано воздействие импульсного электрического разряда (ИЭР) в слое металлических гранул, помещенных в водные растворы органических веществ.

Отличие ИЭР в слое металлических гранул, помещенных в водные растворы, от других типов разрядов в водо-воздушном потоке, состоит в комплексе явлений. Первичные явления инициируются развивающимися в исследуемой системе каналами

разрядов (импульсное тепловое, световое и электромагнитное излучения, эрозия металлической загрузки и электродов, ударные волны и кавитационные процессы). Восстановительные свойства свежей поверхности эродируемого металла и склонность присутствующих в обрабатываемом растворе веществ к окислению-восстановлению, приводят к развитию вторичных явлений, способных определять дальнейший ход химических реакций, развивающихся в электроэрозионных реакторах.

Импульсный электрический разряд в гетерогенных системах с проводящими частицами является уникальным инструментом воздействия как на жидкую [5], так и на твердую фазы [6]. Широкий набор воздействующих факторов, включая разрушение металлической фазы в зонах формирования каналов разрядов, приводит к интенсификации массообменных процессов, образованию активных частиц и газообразных продуктов, развитию сопряженных окислительно-восстановительных реакций и др.

В работах [7–10] проведено исследование механизма реакций, протекающих при электроимпульсном воздействии на водные растворы метиленового голубого, фурацилина и зозина. Показано, что при действии импульсного электрического разряда в электроэрозионных реакторах протекают окислительно-восстановительные реакции и адсорбционные процессы, эффективность которых зависит от материала загрузки. Исследуемые водные растворы органических вещества по-разному участвуют в окислительно-восстановительных реакциях и адсорбционных процессах, что определяется природой метиленового голубого, фурацилина и зозина.

Настоящая работа является продолжением изучения комплекса физико-химических процессов в природных водах, содержащих гуминовые вещества при действии импульсных электрических разрядов в слое железных гранул.

Цель работы – определить количественные характеристики процесса водоочистки от гуминовых веществ при электроимпульсной обработке в слое железных гранул.

Для изучения процессов, протекающих при действии разрядов на модельные растворы и подземные воды, содержащие растворенные гуминовые вещества, и процессов их взаимодействия с продуктами эрозии необходимо решить следующие задачи:

- определить количественные характеристики критической концентрации мицеллообразования в исследуемой системе гумат натрия – ионы железа (II);
- изучить влияние гумата натрия на процесс окисления Fe (II) в Fe (III);
- исследовать воздействие ИЭР на растворы гуминовых веществ во временном интервале 5...60 с;
- изучить влияние объема обрабатываемого раствора на изменение химических показателей

(рН, цветность, концентрация $Fe_{общ}$, ПО и химическое потребление кислорода (ХПК);

- оценить активность суспензии по отношению к растворенному гумату натрия.

Материалы и методы исследования

Схема экспериментальной установки представлена в работе [6]. Установка состоит из реактора объемом 1,5 литра со встроенными электродами, между которыми засыпаны железные гранулы массой 300 г, и импульсного источника питания. Амплитуда импульсов напряжения 500 В, длительность 15 мкс, частота следования импульсов 500 имп/с. Энергия импульса 0,5 Дж/имп. Время обработки составляло 30 с. Объем обрабатываемого раствора изменяли от 0,3...0,9 л.

Для исследования устойчивости растворов гуминовых веществ использовали модельные растворы гумата натрия [11, 12], выделенные из торфа болот Томской области, и подземные воды, содержащие наряду с гуминовыми веществами ионы железа и соединения кремния [13]. Исследования проводили по стандартным методикам согласно нормативным документам (НД), приведенным в табл. 1. В таблице приведены значения предельно допустимых концентраций (ПДК).

Таблица 1. Методы химического анализа

Table 1. Methods of chemical analysis

Определяемый компонент Analyte	Единицы измерений Units	НД на методику выполнения аналитических работ Regulations method of analysis	ПДК по СанПиН 2.1.4.1074–01 MPS by the SanRaN 2.1.4.1074–01
Водородный показатель – рН Hydrogen value – рН	единицы рН	ГОСТ Р 51232–98	6–9
Железо общее Total ferrum	мг/л (mg/l)	ГОСТ 4011–72	0,3
Железо (II) Iron (II)	мг/л (mg/l)	ГОСТ 4011–72 (о-фенантролин)	0,3
Цветность Color	град/deg.	ГОСТ 3351–74	20
Кремний Silicon	мг/л (mg/l)	РД 52.24.433–2005	10
Перманганатная окисляемость (ПО) Permanganate value (PV)	мгO ₂ /л mg O ₂ /l	ГОСТ 2761–84	5,0

Центрифугирование проводили сразу после обработки растворов ИЭР, чтобы остановить окислительно-восстановительные реакции в системах эродированный металл – исследуемые вещества. Суспензии центрифугировали, используя центрифугу Allegra 54 R фирмы «Beckman-Coulter» США, при 20000 оборотов в минуту в течение 10 мин.

Влияние активных частиц, инициируемых каналами разрядов, на исследуемые растворы гуминовых веществ оценивали методом исключения. Для этого обрабатывали ИЭР соответствующие объёмы дистиллированной воды, полученные суспензии вводили в раствор гуминовых веществ в количестве, обеспечивающем равные концентрации с исходными растворами. Время контакта составляло 10 с.

Таким образом, гуминовые вещества не участвовали в процессах, инициируемых каналами разрядов, а только контактировали с эродированным металлом и, возможно, с устойчивыми продуктами взаимодействия разряда с водой. Результат взаимодействия оценивали, измеряя pH цветность, концентрацию $Fe_{\text{общ}}$, ПО и ХПК, и сравнивали с показателями исходного раствора.

Концентрацию общего органического углерода измеряли с использованием анализатора общего органического углерода «Sievers 820».

В процессе обработки растворов импульсным электрическим разрядом контролировали pH среды с помощью прибора «Эксперт pH».

Результаты и их обсуждение

Для использования метода электроимпульсной обработки в слое железных гранул в процессах водоочистки необходимо определить физико-химические параметры для эффективного удаления гуминовых веществ из природных вод. К таким параметрам можно отнести соотношение концентраций гуминовых веществ в растворе и продуктов эрозии железных гранул, которое определяется временем обработки раствора, и значения окислительно-восстановительных потенциалов ионов железа и гуминовых веществ.

Для определения физико-химических параметров процесса использовали модельные растворы гумата натрия с концентрацией от 8 до 16 мг/л, что соответствует его содержанию в природных водах [12].

Концентрацию гуминовых веществ в растворе определяли по значению ПО, ХПК и по содержанию общего органического углерода (ТОС). Кроме этого, для растворов органических веществ не менее важным показателем является цветность раствора, что по данным работы [14, 15] характеризуется не только количеством растворенных гуминовых веществ, но и содержанием железа в растворе.

В работах [16, 17] показано, что при определенном соотношении гуминовых веществ и ионов железа в растворе образуется нерастворимый осадок, что приводит к снижению концентрации гуминовых веществ в растворе. Это соотношение называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Методы определения ККМ, используемые в настоящее время, основаны на изменении физико-химических свойств исследуемой системы в области критических концентраций [18]. Количественной характеристикой ККМ в исследуемой системе

служит соотношение концентраций гумата натрия и ионов железа (II) при определенном значении pH раствора.

Для определения ККМ в модельном растворе, содержащем 8 мг/л гумата натрия, изменяли концентрацию ионов железа (II) в диапазоне от 5 до 50 мг/л и наблюдали за изменением цветности раствора и значением ХПК (рис. 1).

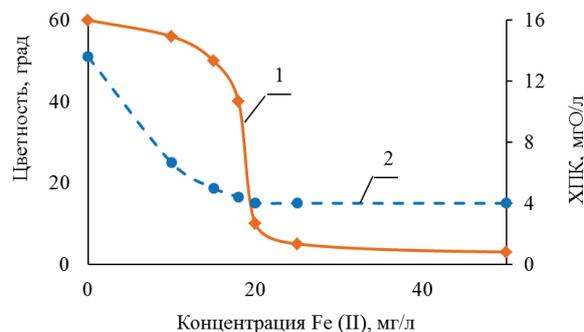


Рис. 1. Зависимость изменения цветности (1) и ХПК раствора гумата натрия (2) от концентрации железа (II) в растворе

Fig. 1. Dependence of color change (1) and chemical oxygen demand (COD) in sodium humate (2) on iron (II) concentration in solution

Полученные экспериментальные результаты показали, что при концентрациях гуминовых веществ 8 мг/л и ионов железа в растворе 20 мг/л, что соответствует мольному соотношению 2:3, происходит снижение цветности и ХПК раствора, что связано с образованием нерастворимых соединений при pH равном 6,5. Согласно литературным данным [17, 18] образование осадка обусловлено взаимодействием растворимого гумата натрия с ионами двух- и трехвалентных катионов металлов.

Кроме обменных реакций, протекающих с образованием осадков, гуминовые вещества могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях и выступать в роли окислителей благодаря наличию в их структуре различных функциональных групп, таких как хиноидные, фенольные, карбоксильные, карбонильные, ответственных за реакции переноса электрона [19, 20].

Экспериментально показано, что взаимодействие гумата натрия с ионами двухвалентного железа сопровождается протеканием ОВР, в которых гуминовые вещества выполняют роль окислителя [16]. На рис. 2 приведены зависимости изменения концентрации железа (II) в дистиллированной воде (1) и в растворе гумата натрия (2) от времени окисления кислородом воздуха при значении pH раствора равного 5,6. Указанное значение pH получено при растворении гумата натрия и сульфата железа (II) в дистиллированной воде при концентрациях 8 и 10 мг/л соответственно.

Из рис. 2 видно, что окисление железа (II) в растворе происходит наиболее эффективно в присутствии растворимых гуминовых веществ, что хорошо согласуется с литературными данными. Напри-

мер, в работах [19, 20] показано, что движущей силой ОВР является разность потенциалов между гуминовыми веществами и ионами железа, что связано с набором редокс-активных структурных фрагментов, отличающихся по значению электродных потенциалов. Разность потенциалов зависит от кислотности среды, возрастая с увеличением значения pH раствора.

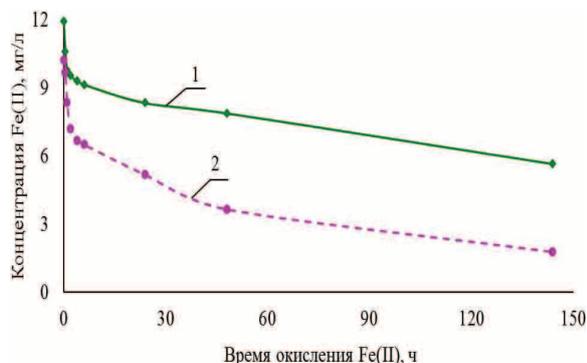


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации железа (II) в дистиллированной воде (1) и растворе гумата натрия (2) от времени окисления кислородом воздуха

Fig. 2. Dependence of iron (II) concentration change in distilled water (1) and in sodium humate solution (2) on time of air oxidation with oxygen

Полученные экспериментальные результаты могут быть реализованы при очистке воды в электроимпульсном реакторе с железной загрузкой.

Известно [8], что при действии импульсного электрического разряда на железные гранулы в водных растворах образуются частицы эродированного железа, протекают окислительно-восстановительные реакции перехода $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и изменяется pH раствора в диапазоне 6,5.....9,5 (рис. 3).

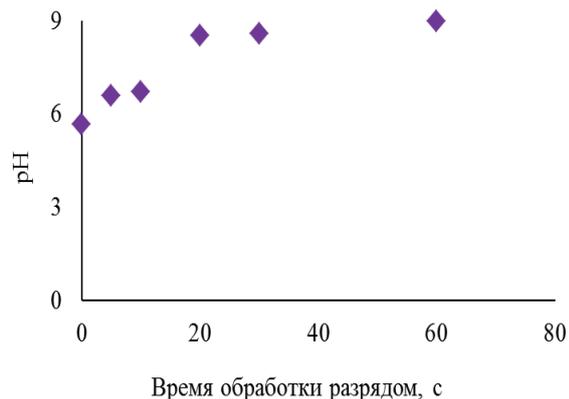


Рис. 3. Изменение pH раствора гумата натрия от времени обработки импульсным электрическим разрядом

Fig. 3. Change in pH of sodium humate solution on time of treatment with pulsed electric discharge

Для создания условий эффективной коагуляции гуминовых веществ в процессе электроимпульсного воздействия исследовали влияние времени обработки на процесс образования нераство-

римой формы гуминовых веществ. На рис. 4 приведена зависимость цветности раствора гумата натрия и концентрации ионов железа (II), образующихся при взаимодействии эродированного железа с водой, от времени обработки импульсным электрическим разрядом.

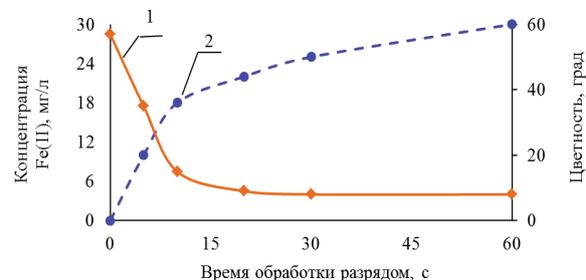


Рис. 4. Зависимость цветности раствора гумата натрия (1) и концентрации ионов железа (2) от времени обработки импульсным электрическим разрядом

Fig. 4. Dependence of sodium humate solution color (1) and iron ion concentration (2) on time of treatment with pulsed electric discharge

Из рис. 4 видно, что наиболее интенсивное снижение цветности до значений ПДК происходит при времени обработки не более 10 с, при котором концентрация ионов железа (II) в растворе соответствует значению 18 мг/л. Экспериментально установленное время обработки 10 с является достаточным для достижения мольного соотношения гуминовые вещества – ионы железа, равного 2:3. Дальнейшее увеличение времени обработки можно считать нецелесообразным. При установленном мольном соотношении происходит взаимодействие ионов железа с гуматом натрия с последующей коагуляцией с образованием осадка. Концентрация ионов железа в растворе не превышает предельно допустимую концентрацию, равную 0,3 мг/л.

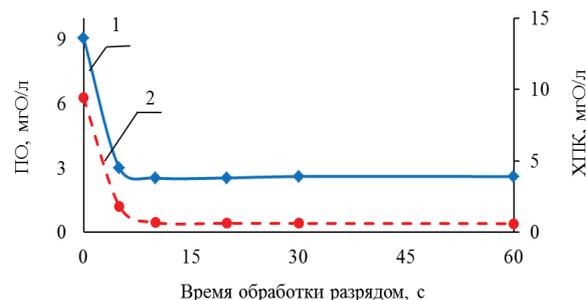


Рис. 5. Зависимость значений ХПК (1) и ПО (2) от времени обработки ИЭР

Fig. 5. Dependence of COD values (1) and PV (2) on time of treatment with pulsed electric discharge

Снижение цветности раствора, как индикатора концентрации гумата натрия, было подтверждено измерением ПО, ХПК и измерением концентрации общего органического углерода (ТОС). На рис. 5 и в табл. 2 показана зависимость изменения этих показателей от времени обработки раствора импульсным электрическим разрядом. Из рис. 5 видно, что

изменение ХПК и ПО хорошо коррелируют с изменением цветности раствора (рис. 4) и максимальное снижение концентрации гуминовых веществ достигается также при времени обработки 10 с.

Изменения концентрации общего, органического и неорганического углерода в исследуемых растворах в процессе обработки ИЭР приведены в табл. 2.

Таблица 2. Изменение концентрации общего, органического и неорганического углерода в исследуемых растворах гуминовых веществ в процессе обработки ИЭР

Table 2. Change in concentration of total, organic and inorganic carbon in the examined humic substance solutions treated with pulsed electric discharge

Время обработки раствора, с Time of solution treatment, s		0	5	10	15	20	30
Концентрация углерода, мг/л Concentration of carbon (mg/l)	общего (Т) total	11,7	11,5	11,2	11,0	10,9	10,5
	общего органического (ТО) total organic	9,2	4,2	2,3	1,9	1,8	1,8
	общего неорганического (ТИ) total inorganic	2,5	7,3	8,9	9,1	9,1	8,7

Из табл. 2 видно, что с увеличением времени обработки происходит снижение концентрации общего органического углерода и при этом наблюдается увеличение концентрации неорганического углерода. Следует отметить, что концентрация общего углерода в исследуемых растворах остается примерно одинаковой. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что при электроимпульсном воздействии происходит деструкция гумата натрия с образованием неорганической формы соединений в виде гидрокарбонатов и карбонатов без образования газообразного CO_2 . Следовательно, основным механизмом, реализуемым при использовании метода электроимпульсной обработки для удаления гуминовых веществ из природных вод, является их взаимодействие с ионами железа с последующей коагуляцией и образованием нерастворимых соединений.

Как было показано в работах [7, 8], в процессе электроимпульсной обработки растворов с участием металлической загрузки наибольший вклад вносят вторичные процессы, протекающие после отключения разряда.

Для изучения активности суспензии подвергали обработке в течение 10 с дистиллированную воду и после отключения разряда добавляли в суспензию раствор гумата натрия. Концентрацию гумата натрия подбирали в количестве, обеспечивающем равные концентрации с исходными растворами, и через определенные промежутки времени (1–6 ч) оценивали активность суспензии по отношению к растворенному гумату натрия. Результат взаимодействия наблюдали по изменению

концентрации общего железа и значению ПО и сравнивали с показателями исходного раствора гумата натрия.

На рис. 6 приведена зависимость изменения общего железа и ПО раствора гумата натрия от времени контакта с активными продуктами эрозии железа.

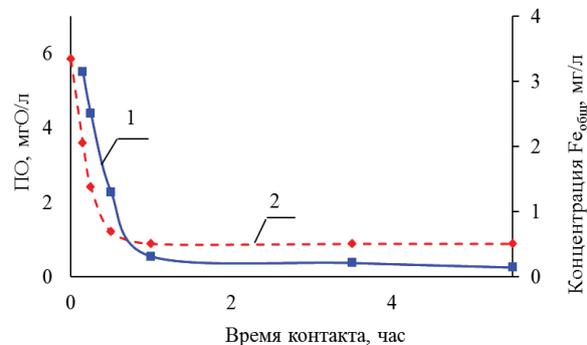


Рис. 6. Зависимость изменения $Fe_{общ}$ (1) и ПО (2) раствора гумата натрия от времени контакта с активными продуктами эрозии железа

Fig. 6. Dependence of change of Fe_{total} (1) and PV (2) of sodium humate solution on contact time with active products of iron erosion

Из рис. 6 видно, что оптимальное время контакта активных продуктов эрозии с гуматом натрия составляет 1 ч, при этом время ПО и концентрация железа в растворе достигают значений ПДК и дальнейшее увеличение времени контакта не приводит к изменению контролируемых параметров. Экспериментально установленное время контакта показывает, что для раствора с концентрацией гумата натрия, равной 8 мг/л, загрузка остается активной как минимум 1 ч после отключения действия разряда. Активность загрузки связана с взаимодействием продуктов эрозии железа с водой и гуматом натрия.

Концентрацию эродированного железа в растворе можно изменять не только временем воздействия ИЭР, но и объемом обрабатываемого раствора.

Для выбора объема рабочего раствора в реакторе исследовали воздействие ИЭР в течение 10 секунд на разные объемы исследуемых растворов гумата натрия с концентрацией 16 мг/л, что соответствует значению ХПК, равному 22,6 мг/л.

В табл. 3 приведены зависимости рН, цветности, $Fe_{общ}$, ПО, ХПК от объема рабочего раствора в реакторе.

Из табл. 3 видно, что исследуемые показатели зависят от объема рабочего раствора. При объеме 300 и 450 мл наблюдается повышенное значение рН, равное 9,7 и 9,1 соответственно. С увеличением объема раствора значение рН стремится к значению 7,5. Цветность раствора изменяется от 114 град. цветности в исходном растворе до 8 град. цветности для объема 0,3 л. Наряду с изменением цветности раствора, характеризующей наличие гуминовых веществ, изменяется и значение ПО и

ХПК. Анализ результатов таблицы показал, что при объеме раствора 0,6 л все контролируемые показатели соответствуют нормативным значениям для питьевой воды и дальнейшие эксперименты на подземных водах выполнены при указанном объеме раствора.

Таблица 3. Зависимости pH, цветности, $Fe_{общ}$, ПО от объема рабочего раствора в реакторе

Table 3. Dependences of pH, color, Fe_{total} , PV on working solution volume in a reactor

Показатели Indices	Исходный р-р гумата натрия Original solution of sodium humate	Объемы обрабатываемого раствора, л Volumes of treated solution, l				
		0,90	0,75	0,60	0,45	0,30
pH	6,5	7,3	7,5	7,6	9,1	9,7
Цветность, град Color, deg.	114	55	35	20	10	8
$Fe_{общ}$, мг/л Fe_{total} , mg/l	1,26	0,84	0,67	0,29	0,25	0,23
ПО, мгО/л PV, mgO/l	14,26	8,20	4,82	2,20	1,82	1,82
ХПК, мгО/л COD, mgO/l	22,6	12,9	6,2	<4,0	<4,0	<4,0

В качестве реальной воды использовали скважинную воду п. Белый Яр Томской области. Вода имеет сложный химический состав и содержит кроме гуминовых веществ ионы железа и соединения кремния. В работах [12, 14] показано, что способность к образованию коллоидных соединений в таком типе вод вызывает проблемы в процессах водоочистки. Трудности удаления примесей в коллоидном состоянии связаны с их устойчивостью к физико-химическим воздействиям, используемым в технологиях очистки воды.

На рис. 7 приведена зависимость изменения ПО и цветности раствора от времени воздействия ИЭР. Минимальное время обработки составляло 5 с, максимальное – 60 с.

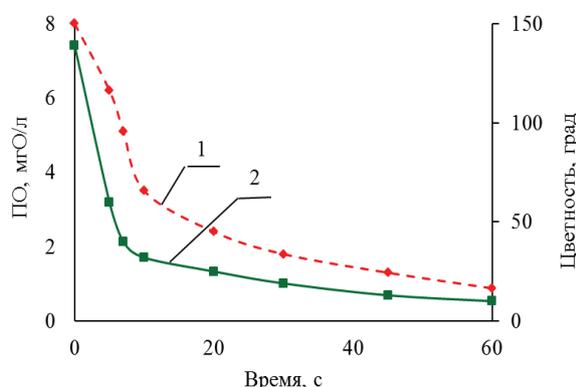


Рис. 7. Зависимость изменения ПО (1) и цветности (2) от времени обработки ИЭР

Fig. 7. Dependence of PV change (1) and color (2) on time of treatment with pulsed electric discharge

На рис. 8 приведены изменения концентрации железа общего и кремния при тех же временах обработки раствора.

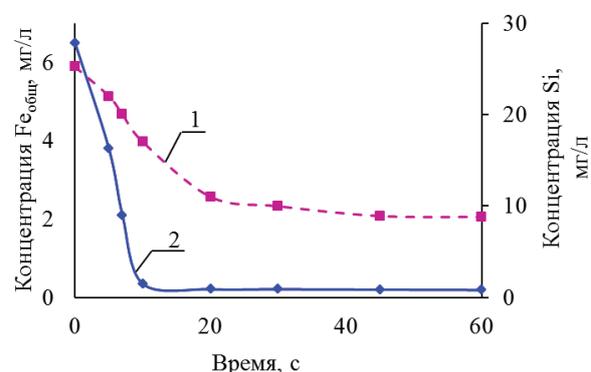


Рис. 8. Зависимость изменения концентрации кремния (1) и концентрации общего железа (2) от времени обработки ИЭР

Fig. 8. Dependence of silicon concentration change (1) and total iron concentration (2) on time of treatment with pulsed electric discharge

Как видно из рис. 7 и 8, при обработке реальной подземной воды происходит снижение концентрации не только гуминовых веществ, но и ионов железа и кремния. Максимальное снижение контролируемых показателей происходит при времени воздействия близком к 10 с обработки, что хорошо коррелируется с полученными выше результатами при обработке модельных растворов гуминовых веществ.

Выводы

1. Определена количественная характеристика критической концентрации мицеллообразования в исследуемой системе гумат натрия – ионы железа (II), которая соответствует мольному соотношению компонентов 2:3. При указанном соотношении происходит снижение цветности и ХПК раствора за счет участия гумата натрия и ионов железа (II) в ОВР с последующей коагуляцией с образованием нерастворимых соединений при pH, равном 6,5.
2. Показано, что гумат натрия увеличивает эффективность протекания процесса окисления Fe (II) в Fe (III).
3. Показано, что наиболее интенсивное снижение цветности до значений ПДК происходит при времени обработки не более 10 с. Экспериментально установленное время обработки является достаточным для достижения мольного соотношения гуминовые вещества – ионы железа, равного 2:3, и дальнейшее увеличение времени обработки можно считать нецелесообразным.
4. Установлено, что объем обрабатываемого раствора влияет на эффективность удаления гуминовых веществ, что связано с изменением pH раствора и концентрации продуктов эрозии в растворе.

5. Показана роль вторичных процессов, протекающих после отключения разряда, которые обусловлены активностью суспензии. Установлено время контакта активных продуктов эрозии с гуматом натрия, которое составляет 1 час. В течение этого времени значение ПО и

концентрации железа в растворе достигают значений ПДК и дальнейшее увеличение времени контакта не приводит к изменению контролируемых параметров.

Работа выполнена по теме 7.1504.2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пискарев И.М. Модель реакций при коронном разряде в системе $O_2(g)-H_2O$ // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 3. – С. 546–551.
2. Зависимость от температуры скорости образования активных частиц при наносекундном стримерном коронном электрическом разряде между твердым электродом и поверхностью воды / И.М. Пискарев, Г.М. Спириков, В.Д. Селемир, В.И. Карелин, С.И. Шлепкин // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41. – № 4. – С. 334–336.
3. Максимов А.И., Хлюстова А.В., Субботкина Н.Н. Исследование деструкции красителей метиленового голубого в водном растворе под действием тлеющего и диафрагменного разрядов // Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 116–120.
4. Электроимпульсный способ очистки воды: пат. 2220110 Рос. Федерация. № 2001126115/15; заявл. 26.09.2001; опубл. 27.12.2003, Бюл. № 13. – 4 с.
5. Щерба А.А., Петриченко С.В. Физическое моделирование и анализ динамики искроплазменных процессов при электроэрозионном диспергировании токопроводящих гранул в жидкости // Техническая электродинамика. – 2004. – № 3. – С. 27–32.
6. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды / Н.Б. Даниленко, А.И. Галанов, Я.И. Корнев, П.В. Балухтин, Т.А. Юрмазова // Нанотехника. – 2006. – № 4. – С. 81–91.
7. Пискарев И.М., Севастьянов А.И., Харитонов Г.С. Разложение ароматических соединений, находящихся в водном растворе, под действием электрического коронного разряда над поверхностью жидкости // Химия высоких энергий. – 1997. – Т. 31. – № 3. – С. 236–237.
8. Исследование процесса электроимпульсного воздействия на железные и алюминиевые гранулы с помощью растворов органических веществ / Г.Л. Лобанова, Л.Н. Шиян, Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 9. – С. 141–145.
9. Parkansky N. Decomposition of Dissolved Methylene Blue in Water Using a Submerged Arc between Titanium Electrodes // Journal Plasma Chemistry Plasma Process. – 2013. № 33. – С. 907–919.
10. Kim J.R. Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron Amended Activated Carbon // American Journal of Analytical Chemistry. – 2013. – № 4. – С. 115–122.
11. Colloid Stability of Iron Compounds in Groundwater of Western Siberia / L.N. Shiyani, E.A. Tropina, K.I. Machekhina, E.N. Gryaznova, V.V. An // SpringerPlus. – 2014. – № 3. DOI: 10.1186/2193-1801-3-260. URL: <http://www.springerplus.com/content/3/1/260> (дата обращения: 08.07.2015).
12. 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.
13. Видяйкина Н.В. Обеспечение экологической безопасности при использовании сельским населением подземных вод для питьевых целей на примере Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа: дис.... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2010. – 153 с.
14. Мачехина К.И. Процесс очистки подземных вод от коллоидных соединений железа и его аппаратное оформление: дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2013. – 121 с.
15. Войно Д.А., Шиян Л.Н., Мачехина К.И. Комплексный подход получения питьевой воды из подземных источников Западной Сибири // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 3. – С. 82–86.
16. Мальцева Е.В. Физико-химические свойства гуминовых кислот, модифицированных методом механоактивации каустобиолитов, и их взаимодействие с биоцидами: дис.... канд. хим. наук. – Томск, 2010. – 127 с.
17. Аюкаев Р.И., Петров Е.Г., Аюкаев Р.Р. Проблемы удаления гумусовых веществ из поверхностных и подземных вод в России // Вода и экология: проблемы и решение. – 2000. – № 1. – С. 3–12.
18. Жуков Б.Д. Коллоидная химия. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. – 384 с.
19. Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids // Geoderma. – 2001. – V. 102. – P. 329–346.
20. Matthiessen A. Determining the redox capacity of humic substances // Vom Vasser. – 1995. – V. 84. – P. 229–235.

Поступила 10.07.2015 г.

UDK 542.06; 544.77, 537.52

ELECTROPULSE TREATING OF HUMIC SUBSTANCE AQUEOUS SOLUTIONS IN A LAYER OF IRON GRANULES AT WATER PURIFICATION

Denis A. Voyno,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.
E-mail: mauthksu@yandex.ru

Galina L. Lobanova,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.
E-mail: mauthksu@yandex.ru

Tatiana A. Yurmazova,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.
E-mail: mauthksu@yandex.ru

Lyudmila N. Shiyan,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.
E-mail: lshiyan@rambler.ru

Ksenia I. Machekhina,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.
E-mail: mauthksu@yandex.ru

The authors have studied the processing of humic substances in a layer of iron pellets with pulsed electric discharge for natural water purification from organic compounds of humic origin in northern regions of Russia, that is relevant for water treatment technologies.

The aim of the research is to determine the quantitative characteristics of water purification from humic substances in electric pulse processing in the layer of iron pellets.

Methods: photocolimeter, pH-meter, catalytic oxidation, titrimetry.

Results. The authors determined the quantitative characteristic of critical micelle concentration in the system sodium humate – iron ions (II), which corresponds to a mole ratio of the components of 2:3. The color of solution and demand of chemical oxygen occur at the specified ratio due to the participation of sodium humate and iron ions (II) in oxidation-reduction reactions with further coagulation and formation of insoluble compounds at pH of 6,5. It is shown that sodium humate increases the efficiency of Fe (II) oxidation in Fe (III). In order to achieve this molar ratio, the action time of pulsed electric discharge was determined experimentally. It is 10 seconds. The paper demonstrates the role of the secondary processes after discharge disconnection. The authors determined the contact time of erosion active products with sodium humate, which is 1 hour. During this time, the values of permanganate oxidation and iron ions concentration in solution achieve the value of maximum permissible concentrations and further increase of the contact time does not result in changing the controlled parameters.

Key words:

Pulsed electric discharge, erosion, iron, aqueous solution, humic substances, natural water.

The subject of the research is 7.1504.2015.

REFERENCES

1. Piskarev I.M. Model reaktsiy pri koronnom razryade v sisteme $O_2(g)-H_2O$ [Response model in the corona discharge in the system $O_2(h)-H_2O$]. *Journal of Physical Chemistry*, 2000, vol. 74, no. 3, pp. 546–551.
2. Piskarev I.M., Selemir V.D., Karelin V.I., Shlepkin S.I. Zavisimost ot temperatury skorosti obrazovaniya aktivnykh chastits pri nanosekundnom strimernov koronnom elektricheskom razryade mezhdru tverdym elektrodom i poverkhnostiye vody [Temperature dependence of active particles formation rate in nanosecond streamer corona electric discharge between the electrode and the solid surface of the water]. *Chemistry High Energy*, 2007, vol. 41, no. 4, pp. 334–336.
3. Maksimov A.I., Khlyustova A.V., Sybotkina N.N. Issledovanie destruktssii krasiteley metylenovogo golubogo v vodnom rastvo-re pod deystviem tleyushchego i diafragmennogo razryadov [Investigation of the degradation of methylene blue dye in aqueous solution under the action of glow and orifice discharges]. *Chemistry and Chemical Engineering*, 2009, vol. 52, no. 9, pp. 116–120.
4. Levchenko Yu.V., Levchenko V.F. Elektroimpulsnyy sposob ochistki vody [Electric pulse method for purifying water]. *Patent RF, no. 2220110*, 2003.
5. Sherba A.A., Petrichenko S.V. Fizicheskoe modelirovanie i analiz dinamiki iskroplazmennyykh protsessov pri elektroerozionnom dispergirovanii tokoprovodyashchikh granul v zhidkosti [Physical modeling and analysis of spark-plasma processes dynamics at electroerosion dispersion of conducting granules in liquid]. *Technical Electrodynamics*, 2004, no. 3, pp. 27–32.
6. Danilenko N.B., Galanov A.I., Kornev Ya.I., Balukhtin P.V., Yurmazova T.A. Primenenie impulsnykh elektricheskikh razryadov v vodnykh rastvorakh dlya polucheniya nanomaterialov i ikh ispolzovanie dlya ochistki vody [Using pulsed electric discharges in aqueous solutions to produce nanomaterials and their use for water purification]. *Nanotechnics*, 2006, no. 4, pp. 81–91.
7. Piskarev I.M., Sevastyanov A.I., Kharitonov G.S. Razlozhenie aromatcheskikh soedineniy, nakhodyashchikhsya v vodnom ra-

- stvore pod deystviem electriceskogo koronnogo razryada nad poverkhnostyu zhidkosti [Degradation of aromatic compounds in aqueous solution under the action of electric corona discharge over liquid surface]. *Chemistry High Energy*, 1997 vol. 31, no. 3, pp. 236–237.
8. Lobanova G.L., Shiyan L.N., Yurmazova T.A., Galanov A.I. Isledovanie protsessa elektroimpulsnogo vozdeystviya na zheleznye i aliminyevye granuly s pomoshchyu rastvorov organicheskikh veshchestv [Investigation of electric-pulse impact on iron and aluminum granules by of organic substance solutions]. *Proceedings of the universities. Physics*, 2014, vol. 57, no. 9, pp. 141–145.
 9. Parkansky N. Decomposition of Dissolved Methylene Blue in Water Using a Submerged Arc between Titanium Electrodes. *Journal Plasma Chemistry Plasma Process*, 2013, no. 33, pp. 907–919.
 10. Kim J.R. Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron Amended Activated Carbon. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2013, no. 4, pp. 115–122.
 11. Shiyan L.N., Tropina E.A., Machekhina K.I., Gryaznova E.N., An V.V. Colloid Stability of Iron Compounds in Groundwater of Western Siberia. *SpringerPlus*, 2014, no. 3. DOI: 10.1186/2193-1801-3-260. Available at: <http://www.springerplus.com/content/3/1/260> (accessed 08 July 2015).
 12. Machekhina K.I., Shiyan L.N., Tropina E.A. Ustoychivost kolloydov zheleza v prirodnykh vodakh [Stability of iron colloids in natural waters]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 7, pp. 1182–1185.
 13. Vidaykina N.V. Obespechenie ekologicheskoy bezopasnosti pri ispolizovanii selskim naseleniem podzemnykh vod dlya pityevykh tseley na primere Tomskoy oblasti i Khanty-Mansiyskogo avtonomnogo okruga. *Dis. Kand. nauk* [Environmental safety in use of groundwater by rural population for drinking purposes by the example of Tomsk Region and Khanty-Mansi Autonomous Region. *Kand. Diss.*]. Tomsk, 2010. 153 p.
 14. Machekhina K.I. *Protsess ochistki podzemnykh vod ot kolloidnykh soedineniy zheleza i ego apparaturnoe oformlenie. Avtoref. Dis. Kand. nauk* [Groundwater purification from iron colloidal substances and its hardware design. *Cand. Diss. Abstract*]. Tomsk, 2013. 121 p.
 15. Voyno D.A., Shiyan L.N., Machekhina K.I. Kompleksniy podkhod polucheniya pityevoy vody iz podzemnykh istochnikov Zapadnoy Sibiri [Integrated approach to obtaining drinking water from underground sources of Western Siberia]. *News of Higher Schools. Chemistry and Chemical Engineering*, 2015, vol. 58, no. 3, pp. 82–86.
 16. Maltseva E.V. *Fiziko-khimicheskie svoystva guminovykh kislot, modifitsirovannykh metodom mekhanoaktivatsii kaustobilotov i ikh vzaimodeystvie s biotsidami* [Physico-chemical properties of humic acids, modified by the method of caustobiolite mechanical activation, and their interaction with biocides. *Dis. Kand. nauk*]. Tomsk, 2010. 127 p.
 17. Ayukaev R.I., Petrov E.G., Ayukaev R.R. Problemy udaleniya gumusovykh veshchestv iz poverkhnostnykh i podzemnykh vod v Rossii [Problems of removing humic substances from surface and ground waters in Russia]. *Water and Ecology: Problems and Solutions*, 2000, no. 1, pp. 3–12.
 18. Zhukov B.D. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid Chemistry]. Novosibirsk, NSTU Press, 2006. 384 p.
 19. Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*, 2001, vol. 102, pp. 329–346.
 20. Matthiessen A. Determining the redox capacity of humic substances. *Vom Vasser*, 1995, vol. 84, pp. 229–235.

Received: 10 July 2015.