



003471306

На правах рукописи

АШИРБАКИЕВА ГУЛЬСЕМ САЛИМОВНА

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ
ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ ВОД В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

28 МАЙ 2009

Тюмень
2009

Диссертационная работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет» Федерального агентства по образованию Российской Федерации

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Шантарин Владислав Дмитриевич.
Тюменский государственный нефтегазовый университет

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Кожевников Юрий Александрович.
Тюменский государственный нефтегазовый университет

кандидат технических наук, доцент
Тюменского государственного архитектурно-строительного университета
Максимова Светлана Валентиновна,

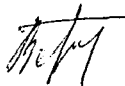
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт проблем освоения Севера
Сибирского отделения РАН
(ИПОС СО РАН)

Защита диссертации состоится «23» июня 2009 г. в 14.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 212.273.02 при Тюменском государственном нефтегазовом университете по адресу:
625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38, зал им. А.Н. Косухина.
Тел./факс: (3452) 41-70-25.
E-mail: berg_vi@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотечно-информационном центре Тюменского государственного нефтегазового университета по адресу: 625039, г. Тюмень, ул. Мельникайте, 72 и на сайте <http://www.tsogu.ru>

Автореферат разослан «20» мая 2009 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



В.И. Берг

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Природные поверхностные воды являются одним из основных источников питьевой водоснабжения. Мониторинг поверхностных вод показывает, что под влиянием урбанизации и хозяйственной деятельности человека происходит постепенное загрязнение природных поверхностных вод различными химическими веществами неорганического и органического происхождения. Поэтому получение чистой питьевой воды, потребляемой человеком, является важной задачей, требующей применения новых подходов и технических решений, обеспечивающих высокую эффективность обработки воды.

Особые трудности возникают при обеспечении водой небольших коллективов, когда строительство крупных водопроводных станций нецелесообразно. В этих случаях более перспективными и наиболее выгодными следует считать физические (безреагентные) способы водоподготовки, не требующие доставки реагентов, устройств и емкостей для их хранения и приготовления, а также капитальных очистных сооружений и больших производственных площадей. Одним из таких способов является электрообработка.

В качестве перспективных методов электрообработки природных поверхностных вод может рассматриваться электрокоагуляция в импульсном постоянном электрическом поле, которая позволит внедрить локальные водоочистные установки без использования выпрямительных устройств.

Загрязнение поверхностных вод зависит не только от количества поступающих стоков, но и от разбавляющей способности и интенсивности перемешивания. Эти два главных фактора, определяющих, хотя и крайне медленную, но естественную самоочищающую способность рек, которые можно учесть для повышения эффективности электрообработки поверхностных вод в импульсном электрическом поле с применением механического перемешивания. Увеличение эффекта коагуляции антропогенных загрязнений и вывода их из дисперсионной среды за счет механического перемешивания в процессах электрообработки практически не изучалось.

Целью работы является повышение эффективности очистки природных поверхностных вод в импульсном постоянном электрическом поле за счет механического перемешивания жидкости.

Объект исследования – метод электрокоагуляционной обработки поверхностных вод в импульсном постоянном электрическом поле.

Предмет исследования – механическое перемешивание воды в импульсном постоянном электрическом поле.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Провести мониторинг поверхностных вод Тобола и нижнего течения

Иртыша.

2. Установить изменения физико-химических свойств воды с определением скорости роста и разрушения ассоциатов воды в результате механического перемешивания.
3. Определить влияние механического перемешивания на развивающиеся процессы электрокоагуляционной очистки поверхностных вод.
4. Определить максимально возможные значения степени очистки от загрязнений и наименьшего расхода энергии при обработке воды в постоянном, импульсном и переменном электрических полях.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования кинетических закономерностей разрушения и восстановления ассоциатов воды при её механическом перемешивании с определением скоростей этих процессов.
2. Определение механохимического разложения воды и влияние этого воздействия на очистку воды.
3. Рекомендации по выбору оптимальных параметров импульсного постоянного электрического поля в процессах очистки природных поверхностных вод.
4. Результаты сравнительного анализа обработки воды в импульсном постоянном, постоянном и переменном электрических полях с применением механического перемешивания.

Научная новизна работы

1. Выявлено механохимическое разложение воды в процессах электрокоагуляции.
2. Экспериментально установлено явление безреагентного изменения удельной электропроводности воды и потенциала водородного электрода в процессе её механического перемешивания.
3. Предложен метод очистки природных поверхностных вод, в импульсном постоянном электрическом поле с применением механического перемешивания.
5. Показано, что очистка воды в импульсном постоянном электрическом поле наиболее эффективно осуществляется с механическим перемешиванием.

Практическая значимость и реализация результатов работы

1. Определен режим электрокоагуляционной обработки природных поверхностных вод в импульсном постоянном электрическом поле с применением механического перемешивания.
2. Проведен расчет электрокоагулятора для очистки природных поверхностных вод в импульсном постоянном электрическом поле с применением механического перемешивания.
3. Результаты исследований могут быть использованы при разработке локальных водоочистных установок для обеспечения качественной водой хозяйственно-питьевого назначения Тобольского района.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением стандартных методик измерения электрохимических характеристик с использованием поверенных средств измерений и аттестованного испытательного оборудования; сравнением полученных результатов с результатами близких по постановке исследовательских задач отечественных и зарубежных авторов и использованием данных проведенного мониторинга; получением воспроизводимых результатов при определении потенциала водородного электрода и удельной электропроводности воды.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на Международных и Всероссийских конференциях (2003–2008 гг.), в том числе: Международной научной конференции «Проблемы природопользования и экологическая ситуация в европейской России и сопредельных стран» (Белгород, 2004), 10-ой Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (СИБРЕСУРС-10-2004), (Новосибирск, 2004), 4-ой региональной научно-практической конференции «Новые технологии - нефтегазовому региону» (г. Тюмень, 2005), VIII INTERNATIONAL SYMPOSIUM “CLEAN WATER OF RUSSIA-2005”, (EKATERINBURG, 2005), Всероссийской научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (г. Тюмень, 2005), Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2005), 4-ой Всероссийской конференции «Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирского мегабассейна», посвященной 50-летию ТюмГНГУ (Тюмень, 2006), 12-ой Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (СИБРЕСУРС-12-2006) (Тюмень, 2006), 13-ой Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (СИБРЕСУРС-13-2007) (Тюмень, 2007), 14-ой Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (СИБРЕСУРС-14-2008) (Омск, 2008), Международной научно-практической конференции «Современная экология – наука XXI века» (Рязань, 2008).

Публикации и вклад автора. Настоящая работа выполнена в научной лаборатории кафедры промышленной экологии Тюменского государственного нефтегазового университета и в Тобольском индустриальном институте. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные, а также анализы по гидрохимическому составу поверхностных вод нижнего течения Иртыша, получены лично автором.

По теме диссертации опубликовано две работы в журналах, рекомендованных ВАК РФ (2007 - 2008 гг.), десять статей в докладах Международных конференций и конгрессах, опубликованных в тематических сборниках Международных и Всероссийских конференций по

проблемам электрокоагуляционных методов очистки природных и питьевых вод.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, выводов и 4-х приложений. Работа содержит 155 страниц текста, 48 рисунков, 19 таблиц и списка цитируемой литературы из 154 наименований.

Автор выражает искреннюю благодарность за поддержку и ценные консультации при подготовке диссертационной работы научному руководителю - профессору, доктору технических наук Шантарину Владиславу Дмитриевичу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна, практическая ценность, результаты апробации работы, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе изучен и проведен мониторинг поверхностных вод Тобола и Иртыша, приведены литературные данные по общей характеристике рек Иртыша и Тобола: климатические и географические факторы. Определено, что Иртыш и Тобол отличаются как по своему химическому составу, так и по величине концентраций загрязняющих веществ. Бассейн Тобола загрязнен такими веществами как тяжелые металлы, фенолы, нефтепродукты, содержание которых в несколько раз превышает ПДК. Поверхностные воды Иртыша, протекающие ниже г. Тобольска до границ ХМАО, являются маломинерализованными, гидрокарбонатного класса, с высоким содержанием железа ($1,0 \text{ мг/дм}^3$) и марганца ($0,26 \text{ мг/дм}^3$), характеризуются относительным постоянством состава в течение года.

Предполагается, что загрязнение поверхностных вод зависит не только от количества поступающих стоков, но и от разбавляющей способности и интенсивности перемешивания.

Обзор электрохимических установок по очистке поверхностных природных вод от антропогенных загрязнений показал, что более всего распространены установки с применением постоянного и переменного электрических полей как раздельно, так и совмещенно, что приводит к увеличению энергетических и материальных затрат.

На основе анализа состояния вопроса, а также поставленной в работе цели, сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описана методика проведения экспериментальных исследований: измерение температурных зависимостей водородного показателя, потенциала водородного электрода, удельной электропроводности воды до и после механического перемешивания.

Для чистоты экспериментов использовалась бидистиллированная вода с удельной электропроводностью $2,0 \text{ мСм/см}$.

Механическое перемешивание воды проводилось перемешивающим устройством модели Diortra n.p. Turnov с помощью двухлопастной стеклянной мешалки. Учитывая, что вода является маловязкой жидкостью и для предотвращения образования воронки на поверхности перемешиваемой жидкости, которая отрицательно сказывается на эффективности перемешивания, принимаем частоту вращения мешалки 90 об/мин .

В работах Аристова Н.А., Воейкова В.Л., Воробьевой С.В., Гуляева Ю.В., Девяткова Н.Д., Диденкулова И.Н., Домрачева Г.А., Ёлкина В.А., Житенева Э.А., Зенина С.В., Колдунова В.В., Кононова Д.С., Пискарёва И.М., Привалова П.Л., Родыгина Ю.Л., Саргаева П.М., Селивановского Д.А., Синицына Н.И., Слесарева В.И., Смирнова О.В., Шантарина В.Д. и др. представлены теоретические и экспериментальные данные по возникновению, образованию, времени существования ассоциатов в воде, кинетическая и агрегативная устойчивость которых и будет определять предел, до которого необходимо повышать напряженность электрического поля.

На основе этих работ впервые описаны экспериментальные данные, полученные до и после механического перемешивания воды, по изучению кинетических особенностей изменения потенциала водородного электрода (ϕ) и удельной электропроводности (χ) воды, как наиболее чувствительных (изменения в 2-4 раза) к воздействию электрических полей.

Время релаксации (время восстановления структуры бидистиллята, τ_B) фиксировалось по изменению значений водородного показателя (pH), потенциала водородного электрода (ϕ), удельной электропроводности (χ) воды. Было зафиксировано, что температурная зависимость имеет характер неравномерного изменения этих показателей в разных температурных диапазонах.

В температурной зависимости времени восстановления (τ_B) исходных значений: pH, ϕ и χ для воды после его механического перемешивания наблюдалось резкое уменьшение τ_B от 0 до $13,7 \text{ }^\circ\text{C}$ и рост τ_B при последующем возрастании температуры от $13,7$ до $25,7 \text{ }^\circ\text{C}$, что интерпретировалось как фазовый переход 2-ого рода (переход гексагональной структуры воды в кубическую. Расчет показал, что эта зависимость может быть описана (в первом приближении) линейно в виде соотношения: $\tau_B / \tau_0 = 3,8 - 0,24 t \text{ (}^\circ\text{C)}$ в температурном диапазоне $(0,4 - 11,6) \text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau_B / \tau_0 = - 4,0 + 0,42 t \text{ (}^\circ\text{C)}$ в диапазоне $(13,5 - 25,7) \text{ }^\circ\text{C}$ (с коэффициентом детерминации $- 0,95$).

Кинетические особенности изменения потенциала водородного электрода при механическом перемешивании приведены на рис. 1.

Обращает на себя внимание мгновенное изменение потенциала водородного электрода (ϕ) бидистиллята в первые 7 сек для всех исследованных температур, свидетельствующее об уменьшении pH.

Процесс сопровождается увеличением удельной электропроводности χ , т.е. происходит разрушение структуры воды предположительно по схеме: $(\text{H}_2\text{O})_{6n} \rightarrow n(\text{H}_2\text{O})_6$, где n , по данным разных авторов, может принимать значения от 5 до 65.

Скорость разрушения структуры бидистиллята в первые 7 сек принимает следующие значения: $0^\circ - 1$, $4^\circ - 0,4$; $9^\circ - 0,4$ и $15^\circ \text{C} - 0,85$ мВ/с. При последующем перемешивании эти скорости уменьшаются до значений: 0,0230; 0,086; 0,17 и 0,03 в том же температурном диапазоне.

Затем следует медленное изменение потенциала водородного электрода до максимального значения (см. рис. 2) и в последующем изменения физико-химических параметров бидистиллята не происходит в течение всего времени разрушения (свыше 1 часа).

Кинетика времени разрушения структуры бидистиллята (τ_r , с) до максимальных отклонений потенциала водородного электрода описывается уравнением: $\phi^{\text{max}} = \alpha + b \cdot \tau_r$ (рис. 1).

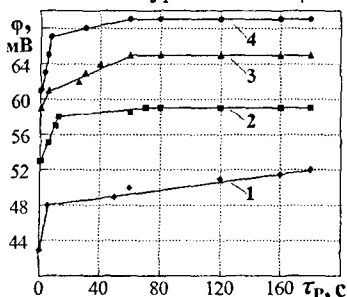


Рис. 1. Кинетика изменения потенциала водородного электрода (ϕ) от времени разрушения (τ_r) структуры бидистиллята в результате его механического перемешивания при температурах: 1- 0°C ; 2- 4°C ; 3- 9°C ; 4- 15°C

Исследование температурной зависимости физико-химических характеристик воды до и после её механического перемешивания представлено на рис. 2.

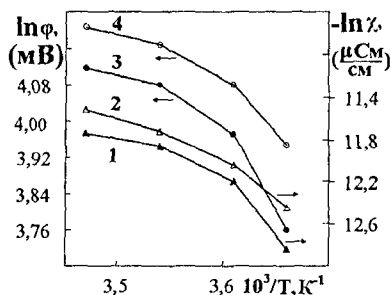


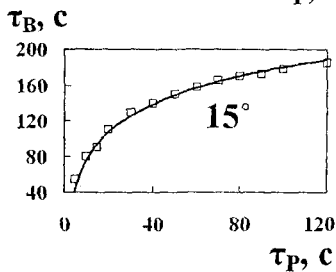
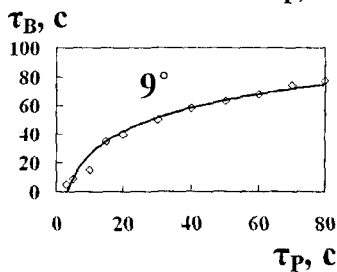
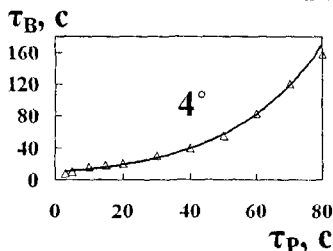
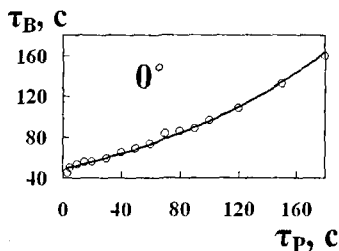
Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности χ (1, 2) и потенциала водородного электрода ϕ (3, 4) бидистиллята в полулогарифмических координатах: до (1, 3) и после перемешивания (2, 4) при достижении максимального отклонения значений χ и ϕ

Анализ приведенных данных позволил рассчитать скорость разрушения структуры воды при ее механическом перемешивании, а по температурным характеристикам φ ($1/T$) и χ ($1/T$) (рис. 2) найти значения кажущейся энергии активации потенциала водородного электрода (W_φ) и энергии активации удельной электропроводности (W_χ) этих процессов (см. табл. 1).

Кинетические характеристики времени разрушения (τ_P) и восстановления (τ_B) структуры бидистиллята до его исходных значений φ и χ при температурах: 0, 4, 9 и 15 °С. представлены на рис. 3.

Таблица 1
Изменение кинетических и физико-химических характеристик бидистиллята до максимальных отклонений в процессе его механического перемешивания

T, °C	$\varphi^{\max} = \alpha + b \cdot \tau_P$ (мВ) начальные / конечные параметры		$\Delta T, ^\circ C$	W, кДж/моль начальные / конечные параметры	
	$\alpha, \text{мВ}$	$b, \text{мВ/с}$		$\varphi^{\max} \sim$	$\chi \sim$
				$\sim \exp$	\exp
				$\{-W_\varphi/RT\}$	$\{-W_\chi/RT\}$
			W_φ	W_χ	
0	48 / 43	0,023 / 1,0	0 - 4	34,9/21,6	84,8/71,4
4	55/53	0,086/0,4	4 - 9	13,0/10,7	22,1/34,4
9	61/59	0,17/0,4	9 - 15	3,6/7,1	34,4/14,2
15	67/61	0,03/0,85	0 - 15	15,3/12,2	43,1/35,8



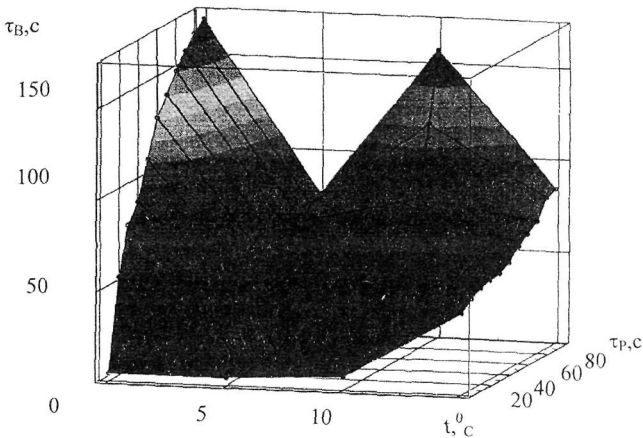


Рис. 3. Кинетические характеристики времени разрушения (τ_p) (механическое перемешивание) и восстановления (τ_B) структуры бидистиллята до его исходных значений ϕ и χ при температурах: 0, 4, 9 и 15 °C

Представление этих данных (рис. 3) в 3-х мерном пространстве позволило сопоставить и оценить степень образования тех или иных структур с изменением свободной энергии Гиббса, увеличение которой сопровождается осветлением фона.

Экспериментальные данные, характеризующие температурную зависимость времени разрушения (τ_p) и восстановления (τ_B) физико-химических свойств воды могут быть обусловлены изменением её структуры.

Следует отметить различный характер этой зависимости в разных температурных диапазонах, которые описываются уравнениями и коэффициентами детерминации, рассчитанные в программе Mathcad-2000:

$T = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\tau_B (\tau_p) = 0,078 \tau_p^{1,392} + 49,866$	0,997
$T = 4 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\tau_B (\tau_p) = 3,252 \tau_p^{2,443} + 12,869$	0,998
$T = 9 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\tau_B (\tau_p) = 32,305 \ln(\tau_p + 5,523) - 66,367$	0,995
$T = 15 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\tau_B (\tau_p) = 39,02 \ln(\tau_p - 1,728) - 1,493$	0,997

Объяснение изменения рН бидистиллята возможно не только с точки зрения разрушения структуры воды, но изменением концентрации ионов H^+ и OH^- в процессе её механохимического разложения, приводящего к разрыву связи Н-ОН с образованием ионов H^+ и OH^- , и их радикалов: $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, компонентов: H_2O , H_2O_2 и продуктов их взаимодействия, что подтверждается проведенными исследованиями по определению концентраций радикалов $\text{OH}\cdot$ в бидистилляте после его

механического перемешивания (см. табл. 2). Известно, что щавелевая кислота окисляется только радикалами $\text{OH}\cdot$, следовательно, количество расходуемых ионов $\text{COO}\cdot$ при концентрации щавелевой кислоты не менее $0,05 \text{ моль/дм}^3$ эквивалента можно принять за выход радикалов. Количество расходуемых ионов $\text{COO}\cdot$ определяется титрованием раствором перманганата калия KMnO_4 с концентрацией $0,05 \text{ моль/дм}^3$ эквивалента.

Концентрация радикалов определяется по формуле:

$$C_{\text{OH}\cdot} = \frac{(X_{\text{хол}} - X_{\text{пробы}}) \cdot K_{\text{KMnO}_4} \cdot T_{\text{KMnO}_4} \cdot 1000}{V}, \text{ мг/дм}^3,$$

где $X_{\text{хол}}$ – объем раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование холостой пробы бидистиллята, см^3 ; $X_{\text{пробы}}$ – объем раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование пробы бидистиллята, подвергнутого механическому воздействию, см^3 ; K_{KMnO_4} – поправка к нормальности раствора KMnO_4 ; T_{KMnO_4} – титр раствора KMnO_4 , мг/см^3 ; $V = 50 \text{ см}^3$.

Таблица 2

Физико-химические характеристики бидистиллята и среднее содержание радикалов $\text{OH}\cdot$ (до / после механического перемешивания)

t, °C	τ_p , с	t, °C	pH, ед. pH	ϕ , мВ	$C_{\text{OH}\cdot}$, ммоль/дм ³
0	0 / 180	0,3	6,44 / 5,74	+50 / +75	0,03160 / 0,03938
4	0 / 70	4,0	6,61 / 5,69	+42 / +89	0,03160 / 0,05111
9	0 / 60	9,3	6,27 / 5,97	+59 / +89	0,03198 / 0,04572
15	0 / 120	15,3	6,20 / 5,47	+64 / +105	0,03184 / 0,03817

Исходя из теории переходного состояния и гидрофобной модели структуры ассоциатов воды, в работе проведен расчет скорости роста ($1/\tau_B$) и разрушения ($1/\tau_P$) структуры воды по уравнению:

$$1/\tau = N_1 \cdot i \cdot q \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

где $N_1 = 3,05 \cdot 10^{22} \text{ л/см}^3$ – число молекул в единице объема жидкой фазы; $E = 18 \text{ кДж/моль}$ – энергия активации самодиффузии молекул воды; $i q \sim 1$ (q – доля нескомпенсированных переходов, i – число молекул на поверхности критического зародыша); $W = 3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ – работа образования критического зародыша из n молекул в воде; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ – постоянная Планка; $R = 8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ – универсальная газовая постоянная; T – температура, °К.

Для расчета значений W воспользовались данными В.П. Скрипова и Д.А. Фридрихсберга. Расчеты возможной массы и размеров кластеров осуществлены в предположении их шарообразной формы.

Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных скоростей изменения структуры воды ($1/\tau_B$ и $1/\tau_P$) приведено в таблице 3.

Таблица 3

Экспериментальные значения скорости разрушения ($1/\tau_P, c^{-1}$) и восстановления ($1/\tau_B, c^{-1}$) структуры бидистиллята при механическом перемешивании и рассчитанной теоретически ($1/\tau_B^{теор}, c^{-1}$)

$T, ^\circ C$	τ_P, c	$1/\tau_P, c^{-1}$	τ_B, c	$1/\tau_B, c^{-1}$	$1/\tau_B^{теор}, c^{-1}$
0	180	$5,6 \cdot 10^{-3}$	170	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
4	70	$1,4 \cdot 10^{-2}$	120	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
9	60	$1,7 \cdot 10^{-2}$	70	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
15	120	$8,3 \cdot 10^{-3}$	180	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$

Экспериментальные данные по порядку величины практически совпадают с теоретически рассчитанными значениями.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по электрокоагуляционной очистке поверхностных вод реки Иртыш (Тобольский район) в импульсном постоянном электрическом поле (ИПЭП).

Увеличение pH воды (рис. 4), обработанной в ИПЭП при значениях токовой нагрузки $I = (0,1-0,15)$ А и соответствующей напряженности электрического поля $E = (15-28)$ В/см, свидетельствует о разрушении части крупных образований воды и, в связи с этим, снижением энергии водородной связи и образовании гидрофобных структур низшего порядка с локализацией ионов водорода в этих структурах. В дальнейшем при увеличении поля происходит стабилизация структурных изменений раствора, и система переходит в новое состояние в процессе развивающихся коагуляционных процессов и вывода части примесных ионов с образованием мицелл и флоккул.

Характер зависимости водородного показателя (рис. 4) практически не изменяется в процессе отстаивания после обработки его в ИПЭП свидетельствующее о достаточности такой обработки. Следовательно, эффективность обработки поверхностных вод в ИПЭП обеспечивается при достаточно низких параметрах электрического поля в пределах значений $E = 15-28$ В/см и $i = 0,1 - 0,2$ А/дм².

Проведенные эксперименты показали (рис. 5а) линейное изменение удельной электропроводности с изменением напряженности электрического поля ($E, В/см$). Снижение χ в диапазоне от 0,10 до 0,25 А (рис. 5б) обусловлено прошедшими процессами коагуляции, а необратимость агрегатов обеспечивается капсулированием их частицами гидроксидов алюминия аноднорастворяющихся электродов.

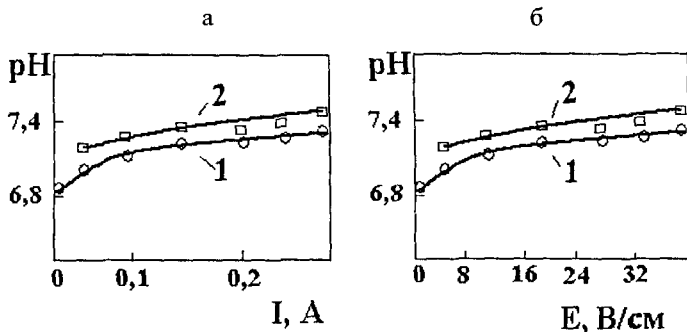


Рис. 4. Зависимость водородного показателя воды от параметров электрического поля после её обработки в ИПЭП: 1 – сразу после обработки; 2 – через 20 мин отстаивания с коагулянтном

Зависимость $\chi = f(E)$ воды после обработки в ИПЭП описывается уравнением $\chi = \chi_0 - k \cdot E$ ($k = 3 \mu\text{См/В}$, $\chi_0 = 379 \mu\text{См/см.}$), а $\chi = f(I)$ - уравнением $\chi = \chi_0 - k_1 \cdot I$, $\chi_0 = 392 \mu\text{См/см}$, $k_1 = 310 \mu\text{См}/(\text{см} \cdot \text{А})$.

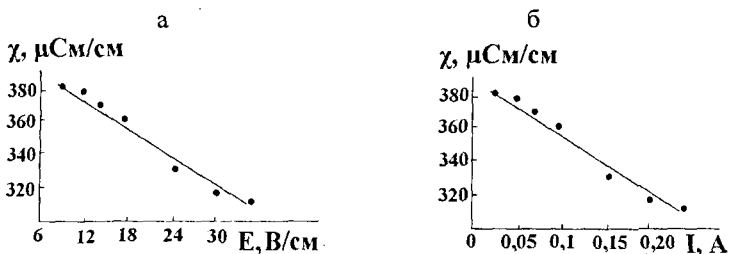


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности χ воды после обработки в ИПЭП: от напряженности (E) - а и тока (I) - б

Приведенные уравнения являются критерием применимости ИПЭП для очистки природной поверхностной воды полем до значений $E \leq (15 \div 28) \text{ В/см}$ и током не превышающим $I \leq 0,15 \text{ А}$, что значительно ниже параметров постоянного электрического поля в пределах $E = (30,5 \div 60,5) \text{ В/см}$, и токовой нагрузки $(0,3 \div 0,6) \text{ А}$.

Полученные данные позволили выделить границы применения ИПЭП: нижняя граница применения алюминиевых электродов (анодов) должна быть ограничена напряженностью поля в пределах до значений $E \leq 28 \text{ В/см}$, а токовая нагрузка не должна превышать $I \leq 0,15 \text{ А}$. При этих условиях осуществлялась очистка поверхностных вод от соединений железа с концентрациями $(0,4 \div 0,6) \text{ мг/дм}^3$.

Дальнейшие эксперименты были осуществлены с механическим перемешиванием воды при этих же параметрах ИПЭП, что позволило

уменьшить время обработки с 30 до 10 минут и провести эффективную очистку от соединений железа с начальной концентрацией $1,0 \text{ мг/дм}^3$ до концентраций ниже ПДК (см. табл. 4, 5).

Механическое перемешивание воды в процессе обработки в импульсном постоянном поле позволило снизить концентрацию алюминия до $0,025 \text{ мг/дм}^3$.

Таблица 4
Концентрация железа и алюминия при обработке воды
в импульсном постоянном электрическом поле

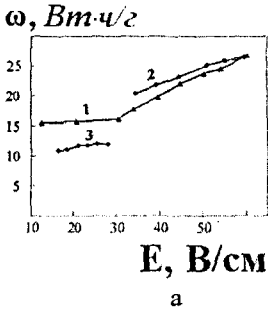
	$i, \text{ А/дм}^2$	$E, \text{ В/см}$	Время обработки мин	$C_{\text{Fe}} \text{ сред.}, \text{ мг/дм}^3$	$C_{\text{Al}} \text{ сред.}, \text{ мг/дм}^3$
без переме- шивания воды	0	0	0	1,065	
	0,08	18,5	30	0,564	0,154
	0,12	23,3	30	0,465	0,385
	0,14	28,0	30	0,361	0,306
с перемеши- ванием воды	0	0	0	1,053	
	0,08	18,5	10	0,530	0,104
	0,12	23,3	10	0,298	0,046
	0,14	28,0	10	0,207	0,025

В четвертой главе проведен сравнительный анализ степени очистки воды от загрязнений и расхода по энергии в импульсном постоянном электрическом поле с применением механического перемешивания, постоянном и переменном электрических полях

В работе экспериментально определены: степень очистки воды от загрязнений ($X = [C_0 - C_E] \cdot 100 / C_0, \%$) и расход энергии ($\omega = I \cdot t \cdot U / C_E, \text{ Вт} \cdot \text{ч/г}$) в постоянном, импульсном постоянном и переменном электрических полях.

В уравнениях: I – сила тока (А); U – рабочее напряжение (В); t – время прохождения тока (ч); C_E – количество шлама после очистки при электрообработке (г); C_0 – количество шлама, которое должно выделиться при электролизе согласно законам Фарадея (г), определяемое из соотношения: $C_E = \alpha \cdot I \cdot t$. Здесь α – электрохимический эквивалент данного вещества, для ионов определяется по уравнению: $\alpha = \frac{E}{F} = \frac{\Delta}{26,8} \text{ (г/А} \cdot \text{ч)}$, где Δ – грамм-эквивалент, F – число Фарадея.

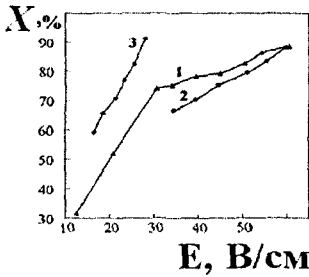
Подбор времени отстаивания осуществлялся на пробах воды, обработанных током в $0,15 \text{ А}$ путем измерения рН, потенциала водородного электрода ϕ и удельной электропроводности воды. Время отстаивания составило 20 мин. Значения физико-химических параметров исходной воды: $\text{pH}^{19,6^\circ} = 7,15 \text{ ед. рН}$, $\phi = -18 \text{ мВ}$; $\chi^{19,9^\circ} = 368 \text{ мСм/см}$.



а

Рис. 6. Расход по энергии при обработке воды в постоянном (1), переменном (2), импульсном постоянном (3) электрических полях с применением механического перемешивания в зависимости от напряженности E поля (В/см)

б



Е, В/см

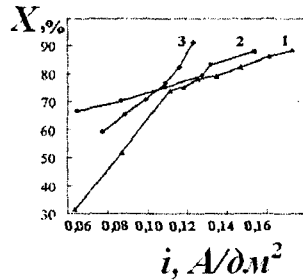
 $i, \text{А/дм}^2$

Рис. 7. Степень очистки воды от загрязнений X (%) по напряженности E , В/см (9 а) и плотности тока i , А/дм² (9 б) при обработке её в постоянном (1), переменном (2), импульсном постоянном (3) электрических полях с применением механического перемешивания

Наибольший расход по энергии наблюдается при очистке воды в постоянном электрическом поле – (16,04÷26,72) Вт·ч/г с напряженностью поля (30,5÷60,5) В/см, степень очистки воды от загрязнений составила (74,1÷88,4) %.

В переменном электрическом поле необходима напряженность поля (39,3÷59,8) В/см для степени очистки воды (70,2÷87,9) %, расход по энергии – (21,81÷26,53) Вт·ч/г.

Наименьший расход по энергии при применении механического перемешивания воды в импульсном постоянном электрическом поле составил (11,71 ÷ 11,99) Вт·ч/г при напряженности поля (18,5÷28,0) В/см, а степень очистки – (70,8÷91,2) % (рис. 6 и 7).

Проведен расчет электрокоагулятора с годовым расходом электроэнергии 400 кВт·ч и производительностью 19,2 дм³/ч.

Результаты физико-химического анализа воды до и после очистки в импульсном постоянном поле с применением механического перемешивания

Определяемый показатель	Единицы измерения	ПДК	Вода до обработки	Вода после обработки
Водородный показатель рН	единицы рН	6-9	7,83	7,97
Мутность	мг/дм ³	1,5	16,43±3,29	0,5±0,1
Цветность	градусы	20,0	21,25±4,25	5,0±2,5
Перманганатная окисляемость	мг О/дм ³	5,0	6,03±0,60	0,24±0,02
Аммиак и ионы аммония (сум.)	мг/дм ³	1,5	0,647±0,032	0,026±0,001
Нитриты	мг/дм ³	3,0	0,061±0,003	0,041±0,002
Нитраты	мг/дм ³	45,0	1,02±0,01	0,86±0,08
Хлориды	мг/дм ³	350	21,12±1,90	16,03±1,44
Медь	мг/дм ³	1,0	0,24±0,06	0,11±0,03
Железо (общее)	мг/дм ³	0,3	1,12±0,22	0,15±0,03
Марганец	мг/дм ³	0,1	0,26±0,07	0,04±0,02
Никель	мг/дм ³	0,1	0,07±0,02	0,06±0,01
Кадмий	мг/дм ³	0,001	0,00025±0,00013	0,00012±0,00010
Свинец	мг/дм ³	0,03	0,029±0,007	0,004±0,001
Алюминий	мг/дм ³	0,2	0,07±0,02	0,033±0,009
Цинк	мг/дм ³	5,0	0,10±0,02	0,031±0,005
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,05±0,02	0,00
АПВ	мг/дм ³	0,5	0,04±0,01	0,03±0,01
Сухой остаток	мг/дм ³	1000	235,00±21,15	159,31±30,27
Фенольный индекс	мг/дм	0,25	0,004±0,002	0,000
Фториды	мг/дм ³	0,7	1,44±0,14	0,45±0,05
Сульфаты	мг/дм	500	27,64±5,53	26,31±5,26

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Мониторинг гидрохимического состава поверхностных вод Иртыша, протекающих ниже г. Тобольска до границ ХМАО, показал, что исследуемые воды являются маломинерализованными, гидрокарбонатного класса, с высоким содержанием железа (1,0 мг/дм³), характеризуются относительным постоянством состава в течение года.

2. Экспериментально установлено явление безреагентного изменения удельной электропроводности и потенциала водородного электрода воды в результате механического перемешивания. Показано, что по

релаксационным изменениям величин удельной электропроводности и потенциала водородного электрода возможно установление процессов разрушения и восстановления ассоциатов воды и расчета скорости этих процессов.

3. Применение механического перемешивания в импульсном постоянном электрическом поле позволило уменьшить время обработки воды с 30 до 10 минут и концентрацию железа ниже ПДК.

5. Рекомендовано проводить электрокоагуляционную обработку природных поверхностных вод с механическим перемешиванием в импульсном постоянном электрическом поле напряженностью $E = 28,0$ В/см и плотностью тока $i_s = 0,12$ А/дм² при времени обработки – 10 мин. Проведен расчет электрокоагулятора с годовым расходом электроэнергии 400 кВт·ч с производительностью 19,2 дм³/ч.

6. Применение импульсного постоянного поля с механическим перемешиванием жидкости позволило снизить расход по энергии на 50 % по отношению к обработке воды в переменном и постоянном электрическом полях.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Аширбакиева, Г.С. Очистка воды в переменном электрическом поле / Г.С. Аширбакиева, В.Д. Шантарин // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2007. – № 3. – С. 110–113.

2. Аширбакиева, Г.С. Проявление структуры воды в механических полях // Известия высших учебных заведений «Нефть и газ». 2008, № 3, с.111–117.

В других журналах и изданиях

1. Аширбакиева, Г.С. Электрокоагуляция как альтернатива бытовым фильтрам в процессах доочистки питьевой воды / Г.С. Аширбакиева, В.Д. Шантарин // Проблемы природопользования и экологическая ситуация в европейской России и сопредельных стран : Материалы междунар. науч.-практ. конф. Белгород, 13-16 сент. 2004 г. – Белгород : БелГУ, 2004. – С. 3–4.

2. Аширбакиева, Г.С. Компенсационный эффект в температурной зависимости кинетических констант активационных процессов при изучении электропроводности воды прошедшей предварительную электрообработку/ Аширбакиева Г.С., Кравченко Н.Н, Шантарин В.Д., Клепалова Л.А. // Проблемы природопользования и экологическая ситуация в европейской России и сопредельных стран : Материалы междунар. науч.-практ. конф. Белгород, 13-16 сент. 2004 г. – Белгород : БелГУ, 2004. – С. 71–75.

3. Аширбакиева, Г.С. Использование постоянного электрического поля для доочистки водопроводной воды / Аширбакиева Г.С., Шантарин В.Д., Завьялова И.В., Кравченко Н.Н. // Природные и интеллектуальные

ресурсы Сибири (СИБРЕСУРС-10-2004) : Материалы 10-ой междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск, 25-26 сент. 2004 г. – Новосибирск : НГУ, 2004. – С. 78–81.

4. Аширбакиева, Г.С. Вода – двухфазная система – льдоподобная структура и жидкая фаза / Г.С. Аширбакиева, В.Д. Шантарин // Новые технологии - нефтегазовому региону : Материалы 4-ой региональной науч.-практ. конф. Тюмень, 25-30 апр. 2005 г. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2005. – С. 30.

5. Godunin, Ya.P. Water purification with electrical discharges/ Очистка воды импульсными электрическими разрядами / Ya.P. Godunin, G.S. Ashirbakieva, V.D. Shantarin // VIII INTERNATIONAL SYMPOSIUM "CLEAN WATER OF RUSSIA - 2005" 19-22 APRIL, EKATERINBURG, 2005. – P. 112.

6. Аширбакиева, Г.С. Определение максимального отклонения исходных значений pH, E_p и χ бидистиллята в зависимости от времени (τ) перемешивания стеклянной мешалкой при разных температурах / Г.С. Аширбакиева, В.Д. Шантарин // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (СИБРЕСУРС-12-2006) : Материалы 12-ой междунар. науч.-практ. конф. Тюмень, 02-04 окт. 2004 г. – Томск : САН ВШ, 2006. – С. 113–116.

7. Аширбакиева, Г.С. Исследование оптимального режима электрообработки воды в переменном поле / Г.С. Аширбакиева, В.Д. Шантарин // Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирского мегабассейна : Материалы 4-ой Всероссийской науч.-практ. конф., посвященной 50-летию Тюменского государственного нефтегазового университета. Тюмень, 27-28 апр. 2006 г. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2006. – С. 62–65.

8. Аширбакиева, Г.С. Кинетические особенности кластерообразования в бидистилляте воды / Г.С. Аширбакиева, В.Д. Шантарин // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (СИБРЕСУРС-13-2007) : Материалы 13-ой междунар. науч.-практ. конф. Кемерово, 03-04. окт. 2007 г. – Кемерово : САН ВШ, 2007. – С. 51–54.

9. Аширбакиева, Г.С. Кинетические особенности механохимической диссоциации воды / Г.С. Аширбакиева, В.В. Агеев, В.Д. Шантарин // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (СИБРЕСУРС-14-2008) : Материалы 14-ой междунар. науч.-практ. конф. Омск, 03-04 окт. 2008 г. – Омск : САН ВШ, 2008. – С. 63–67.

10. Аширбакиева, Г.С. Содержание тяжелых металлов в поверхностных водах реки Иртыш и устья реки Тобол / Современная экология – наука XXI века / Г.С. Аширбакиева ; отв. ред. и сост. проф. Е.С. Иванов : Материалы междунар. науч.-практ. конф. Рязань, 17-18 окт. 2008 г. – Рязань : РГУ, 2008. – С. 155–160.

Подписано к печати 14.06.2009 г.
Заказ № *302*
Формат 60/84 1/16
Отпечатано на RISO GR 3750

Бум. писч. № 1
Уч. изд. л. 1,00
Усл. печ. л. 1,00
Тираж 100 экз.

Издательство “Нефтегазовый университет”
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
“Тюменский государственный нефтегазовый университет”
Отдел оперативной полиграфии издательства
“Нефтегазовый университет”
625039, г. Тюмень, ул. Киевская, 52.