

На правах рукописи

Иванова Светлана Анатольевна

**Разработка технологии очистки природных вод
от соединений бора, аммония и железа**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» Института химии и проблем устойчивого развития РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Зайцев Валентин Алексеевич,
профессор кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Харламова Татьяна Андреевна,
профессор кафедры общей и неорганической химии
Национального исследовательского технологического
университета «МИСиС»

доктор технических наук, профессор
Алексеев Владимир Сергеевич,
главный научный сотрудник ОАО «НИИ ВОДГЕО»

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова (ИОНХ РАН)

Защита состоится «23» сентября 2015 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу 125047 Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.05,
кандидат химических наук, доцент

Яровая Оксана Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Запасы чистой пресной воды, пригодной для питьевых целей, во всем мире уменьшаются, тогда как численность населения и, соответственно, потребление воды неуклонно возрастают. Не исключение и территория Ставропольского края, где, по данным Роспотребнадзора, общее количество источников, пригодных для питьевого водоснабжения составляет 975, из которых 53 (5,4%) - поверхностные водоисточники и 922 (94,6%) - подземные. Однако 82% населения края обеспечиваются питьевой водой из поверхностных источников и только 18% – из подземных. Это связано с тем, что большинство подземных водных источников не соответствуют санитарным нормам и требуют дополнительной, зачастую дорогостоящей, очистки перед их использованием в питьевых целях.

Так, в городе Буденновск (Ставропольский край) уже достаточно долго и остро стоит проблема загрязнения подземных вод соединениями бора, аммония, железа и в меньшей степени другими компонентами. Концентрация соединений бора в подземных водах превышает предельно-допустимые значения, установленные СанПиН 2.1.4.1074-01 в среднем в 2 – 3 раза, достигая максимальных значений в периоды весенних паводков до 5 – 6 ПДК_в; содержание аммонийного азота превышает ПДК_в в 2 – 5 раз, а железа – в 2 – 3 раза.

Оценка степени влияния гидрогеологических факторов на защищенность подземных вод от загрязнения, проведенная сотрудниками Института водных проблем РАН, показала, что на территории Ставропольского края, вдоль границы Кумо-Манычской впадины, размещены очень слабо защищенные подземные воды.

Буденновский район расположен как раз на реке Кума (бассейн реки – 33,5 тыс. км²), которая берёт начало на северном склоне Скалистого хребта в Карачаево-Черкесии. В непосредственной близости к истоку реки находятся захоронения Тырнаузского вольфрамово-молибденового комбината (ТВМК). По данным исследований, проведенных сотрудниками Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, водотоки, после сильных ливней и интенсивного таяния снежного покрова, протекающие через карьеры и вытекающие из подземных горных выработок, насыщены легкорастворимыми минеральными солями целого ряда элементов (Mo, Cs, W, Sr, Sb, Cd, Sc, Co, Cu, As, Se), в том числе соединениями бора и железа, и являются источником этих компонентов в поверхностных и подземных водах Буденновского района.

В связи с тем, что эффективная технология комплексной очистки природных вод от соединений бора, аммония и железа, на сегодняшний день, не разработана, являлось актуальным проведение исследования с последующим созданием технологии очистки от данных компонентов.

Целью работы является разработка технологии комплексной очистки артезианских вод Ставропольского региона от приоритетных, загрязняющих их

веществ: соединений бора, аммония и железа в процессах коагуляции и электрокоагуляции для получения воды питьевого качества.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи:**

1. Проанализировать существующие методы очистки природных вод от соединений бора, аммония, железа и других компонентов;
2. Провести экспериментальные исследования и разработать технологическую схему очистки природных вод от соединений бора, аммония и железа;
3. Определить оптимальные параметры процесса очистки воды из артезианских скважин Ставропольского края на лабораторной установке;
4. Разработать аппаратное оформление технологической схемы, провести опытно-промышленные и промышленные испытания процесса очистки в г. Буденновск (Ставропольский край).

Научная новизна:

1. Впервые изучены процессы выделения соединений бора из природных вод, содержащих от 0,6 до 3,0 мг В/л, методами коагуляции и электрокоагуляции; определены основные физико-химические параметры технологических процессов (рН 9-10, время контакта реагентов – до 5 минут, время отстаивания, аэрации и фильтрации – до 30 минут и другие параметры), позволяющие эффективно проводить очистку воды до санитарных норм.

2. На основании лабораторных и опытно-промышленных наблюдений впервые установлено, что до 90% соединений бора удаляются в процессах электрокоагуляции за счет их сорбции на поверхности коагулянта и около 10% за счет химического взаимодействия.

3. Впервые предложен метод совместного использования электрохимического окисления и аэрации воздухом для выделения соединений бора, железа и аммония (в виде аммиака) из воды при рН 9-10.

Практическая ценность и реализация результатов работы:

1. На основании проведенных исследований разработана технологическая схема и установка для очистки подземных вод Буденновского района Ставропольского края от соединений бора, аммония и железа (получено положительное решение на метод очистки (заявка №2013141986) и патент на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора № RU 143741 U1 от 27.07.2014 года).

2. Проведены опытно-промышленные испытания технологической схемы комплексной очистки артезианской воды от соединений бора, аммония и железа в г. Буденновск (Ставропольский край).

3. На основании полученных данных разработана, спроектирована и сооружена промышленная установка очистки артезианских вод в г. Буденновск, а также проведены ее испытания. Промышленные испытания показали, что концентрации бора, аммония и железа в воде на выходе из установки составили $0,18 \pm 0,05$ мг/л, $0,20 \pm 0,05$ мг/л и $0,22 \pm 0,05$ мг/л, соответственно. Полученные значения значительно

ниже нормативов, установленных СанПиН 2.1.4.1074-01 для питьевой воды, а также СанПиН 2.1.4.1116-02 для бутилированной воды 1 категории.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на Международной научно-практической конференции и школе молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития» в 2010, 2012 и 2013 гг, а также на Межвузовской научно-практической конференции и школе для молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития» в 2011 г.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 8-ми статьях, в том числе в 3-х журналах, рекомендованных ВАК, патенте на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора № RU 143741 U1 от 27.07.2014 года, а также получено положительное решение на метод очистки (заявка № 2013141986).

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 110 страницах, включает 17 таблиц и 24 рисунка; состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 115 наименований, и трех приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** диссертации обоснована актуальность представленной работы, сформулирована основная цель и задачи исследования, дана оценка проблемы загрязнения артезианских источников питьевого назначения в Ставропольском регионе.

По данным анализа физико-химического состава подземных вод Буденовского района Ставропольского края в большинстве скважин на данной территории концентрация бора, аммония и железа значительно превышает требования СанПин 2.1.4.1074-01 (табл.1). Аналогичная ситуация наблюдается и в других районах края.

Таблица 1

Состав воды по данным ГУП СК «Ставрополькрайводоканал», 2006-2012 гг

Наименование показателей	Единицы измерения	Нормы СанПиН	Диапазон значений
Цветность	град.	20	4,7 – 5,6
Мутность	мг/дм ³	1,5	0,42 – 0,5
рН	ед. рН	6,0-9,0	7,9 – 8,2
Окисляемость перманганатная	мг/дм ³	5	1,55 – 2,20
Щелочность общая	мг-экв/дм ³	н/н	5,4 – 6,8
Жесткость общая	°Ж	7	3,6 – 4,7
Бор	мг/дм³	0,5	1,05 – 1,60
Аммонийный азот	мг/дм³	2	4,5 – 10,0
Железо	мг/дм³	0,3	0,1 – 0,8
Марганец	мг/дм ³	0,1	0,01 – 0,2
Нитриты	мг/дм ³	3	0,01 – 0,3
Сероводород	мг/дм ³	0,003	0,003 – 0,007

В **первой главе** диссертационной работы представлен **литературный обзор**. Рассмотрены основные виды загрязнений поверхностных и подземных вод, их соответствие нормативам качества, предъявляемым к питьевой воде в России и за рубежом, а также влияние компонентов питьевой воды на здоровье человека.

Рассмотрены современные методы водоподготовки. Особое внимание уделено загрязнению окружающей среды бором, путям его поступления в источники питьевого назначения и его влиянию на организм человека. Приведен анализ существующих методов удаления бора, описанных в российских и зарубежных публикациях.

Несмотря на то, что бор играет значительную роль в жизнедеятельности растений и животных и входит в число пяти важнейших микроэлементов, долгосрочное потребление воды и пищи с повышенным содержанием бора приводит к нарушениям функций основных систем жизнедеятельности организма у людей и животных, вплоть до тератогенного эффекта.

Существующие методы удаления бора, в основном, применяются для очистки морских и сточных вод горнодобывающих предприятий, концентрация бора в которых достигает десятков граммов на литр воды. Что же касается подземных источников, используемых в питьевых целях, где содержание бора, как правило, составляет 5-10 мг/л, то данные об эффективных методах очистки такого типа вод практически отсутствуют.

Большинство известных методов не получили широкого распространения в связи с высокими энергозатратами (электролиз) и высокой стоимостью материалов (сорбция на неорганических сорбентах, применение ионообменных смол, в том числе борселективных). Описаны также методы удаления бора в процессе опреснения воды с помощью обратноосмотических мембран, однако в процессе очистки образуются большие объемы засоленных вод, сброс которых в пресные водоемы приводит к гибели их экосистем. Данные методы очистки эффективны, если содержание бора в воде превышает 1 г/л, однако на низких концентрациях, они не всегда показывают достаточную степень очистки, что было подтверждено ранее проведенными экспериментами в Ставропольском крае.

Как показали наши исследования, одним из наиболее приемлемых способов удаления бора из природных вод с низким содержанием соединений бора (от 0,6 до 3 мг/л), является метод удаления борат-ионов в процессах коагуляции гидроксидов металлов.

В завершении главы сформулированы основные направления работы.

Во **второй главе** представлена **методическая часть** работы и, прежде всего, методика определения концентрации бора в исследуемой воде. В главе подробно описана усовершенствованная нами методика определения концентрации бора на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» в Центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Как видно из таблицы 2 основные методы анализа имеют небольшой диапазон измерения концентраций и высокую погрешность анализа, кроме того, они весьма

трудоемкие. Разработанная нами методика определения концентрации бора в образцах артезианской воды позволяет количественно определить содержание элемента в пробе на уровне долей нг/л с погрешностью анализа не более 15%.

Таблица 2

Методы определения бора в водных растворах

Метод анализа	Диапазон измеряемых концентраций, мг/л	Погрешность метода, %
Фотометрический метод с азометином-Аш	0,1 - 1	30-40
Флуориметрический метод	0,05 - 5	30
Атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ-Z.ЭТА»	На уровне долей нг/л (ppt)	Не более 15

В главе также описаны методики, которые были использованы для определения содержания ионов железа и аммония в исследуемой воде.

Третья глава диссертационной работы посвящена **экспериментальной части** исследования процесса очистки воды от бора, аммония и железа в процессах коагуляции и электрокоагуляции. В начале главы представлено научное обоснование механизма выделения соединений бора в процессах коагуляции гидроксидов металлов.

В природных водах встречаются только бораты щелочных и щелочно-земельных металлов, а также аммония. Они легко растворимы в воде и гидролизуются в соответствии с уравнениями:



При значения $pH < 7$ бор находит в растворе в виде слабой борной кислоты $B(OH)_3$, при увеличении же pH образуются различные формы борат-ионов. В растворе может существовать большое число полиборат-ионов, однако точно установлено, что в щелочных и мало-концентрированных по бору растворах борат-ионы находятся преимущественно в виде устойчивого моно-иона – $B(OH)_4^-$.

Таким образом, сорбция борат-ионов будет сильно зависеть от pH . С увеличением pH раствора от 7 до 10 количество молекул $B(OH)_3$ уменьшается, тогда как количество борат-ионов, способных сорбироваться на поверхности осадка, либо частично связываться в аква- и гидроксокомплексы, увеличивается. При дальнейшем увеличении $pH > 10$, в растворе будет увеличиваться не только количество борат-ионов (преимущественно $B(OH)_4^-$), но и конкурирующих OH^- ионов, за счет чего сорбция бора резко снижается.

Химическое связывание борат-ионов с нерастворимыми гидроксокомплексами железа (III) вероятно протекает по реакциям с участием концевых OH^- -групп, однако это происходит в очень узком диапазоне значений pH (7-8).

Согласно нашим исследованиям, наибольший вклад вносит сорбция борат-ионов на поверхности осадка. Это показали опытно-промышленные испытания, в ходе которых при замене насоса, перекачивающего воду из реакционной емкости на фильтры, с центробежного на мембранный, концентрация бора на выходе резко снизилась. При диспергировании осадка борат-ионы, сорбированные на его поверхности, вновь переходят в раствор за счет чего и происходит увеличение их концентрации на выходе.

Объектом исследования в настоящей работе была вода, привезенная непосредственно из Ставропольского края. Использование реальной воды позволило исключить влияние компонентов, входящих в состав воды артезианских скважин, на процессы ее очистки. При проведении экспериментов вода из различных скважин усреднялась.

На первом этапе работы в качестве коагулянтов были использованы сульфат алюминия и сульфат железа (III). Вначале эксперименты проводились в статическом режиме.

Предварительные лабораторные исследования показали, что процесс очистки воды от соединений бора наиболее интенсивно протекает в области pH 8 – 9. Как упоминалось ранее, в щелочной среде бор находится в подвижных формах тетра-, пента-, гекса- и других полиборатов. Исходная вода имела нейтральный pH (6,5 – 7,1), поэтому, для повышения эффективности процесса очистки, воду предварительно подщелачивали 10-% суспензией гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$) до pH 8 – 8,5. При добавлении реагента в воду в течение 5 минут происходит интенсивная коагуляция, образовавшиеся хлопья собираются в конгломераты и оседают. Поэтому во всех экспериментах реакционную массу выдерживали в течение 15 минут и затем фильтровали на бумажном фильтре (синяя лента).

Расход реагентов зависит от состава воды и концентрации загрязняющих компонентов, в данном случае бора. Необходимо отметить, что в случае сульфата железа (III) нужно соблюдать точность дозировки, так как избыток реагента или нарушение кислотно-щелочного баланса приводят к образованию большого количества мелких хлопьев осадка, что значительно затрудняет дальнейший процесс очистки воды.

Из полученных экспериментальных данных (рис. 1, 2) видно, что даже при небольшом расходе коагулянтов (от 0,2 мг Al^{3+} /л, в случае использования сульфата алюминия и 0,4 мг Fe^{3+} /л для сульфата железа) достигается эффективная очистка от бора (снижение концентрации с 1,2 мг/л до 0,3 мг/л). Однако полученная вода имела кислую среду (pH 4 – 5) и не могла быть использована в питьевых целях. Чтобы довести pH воды до нормативных значений (pH 7 – 7,5), очищенную воду дополнительно обрабатывали карбонатом кальция ($CaCO_3$). Контактное взаимодействие очищенной воды с карбонатом кальция в динамическом режиме, при времени контакта 15 – 30 с, обеспечивало получение кислотно-щелочного баланса, регламентируемого СанПиН 2.1.4.1074-01.

Концентрации ионов железа и алюминия на выходе также не превышали нормативных значений ($< 0,1$ мг/л).

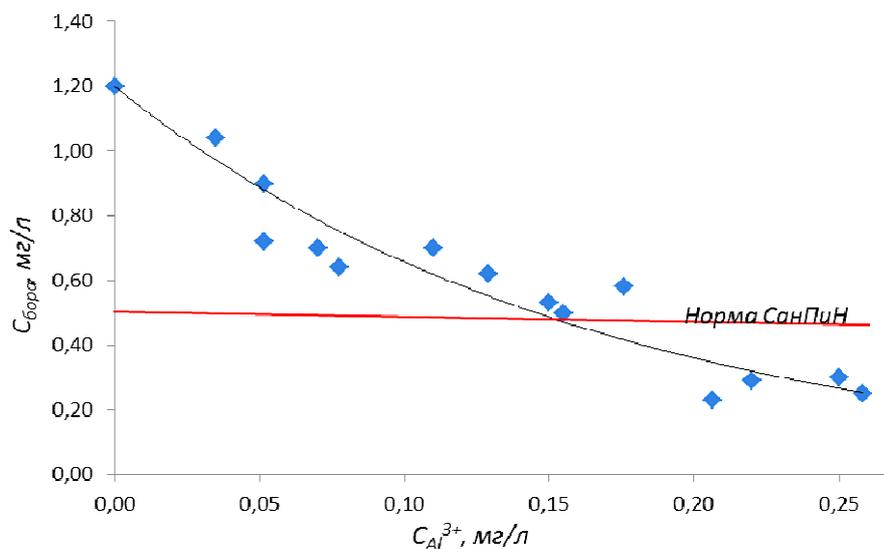


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации бора в воде от концентрации ионов Al^{3+} (в качестве коагулянта использован $Al_2(SO_4)_3$)

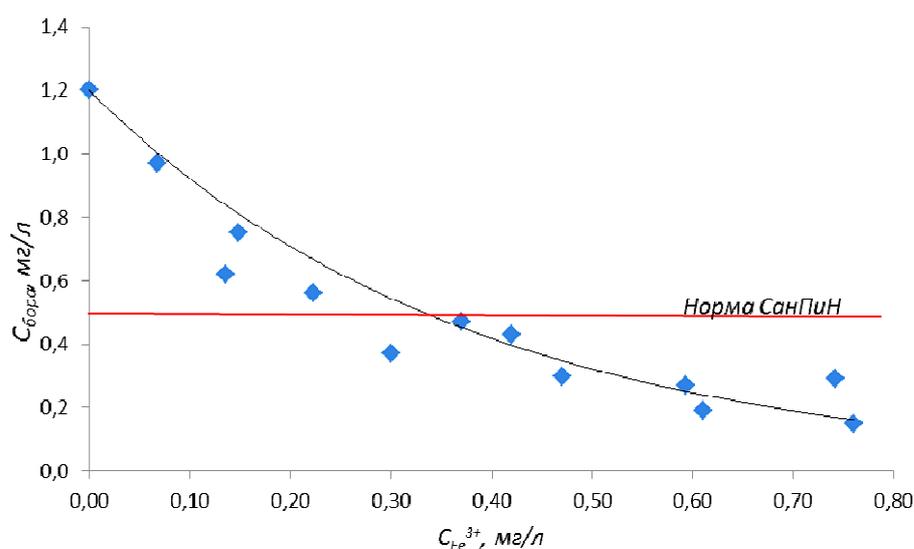


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации бора в воде от концентрации ионов Fe^{3+} (в качестве коагулянта использован $Fe_2(SO_4)_3$)

В процессе очистки образуется небольшое количество осадка (шлама), основными компонентами которого являются гидроксиды железа (III) или алюминия, а также небольшие количества сульфатов кальция и железа. Доля примесей других веществ, в том числе соединений бора, входящих в состав осадка, незначительна.

По предварительной оценке, на 1 м^3 очищенной воды образуется около 100 г осадка. Этот шлам может быть использован в производстве строительных материалов (кирпич, черепица, керамзит), а также в производстве цемента и бетона, а в некоторых случаях – как борсодержащее микро-удобрение.

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема очистки артезианской воды от соединений бора (рис. 3).

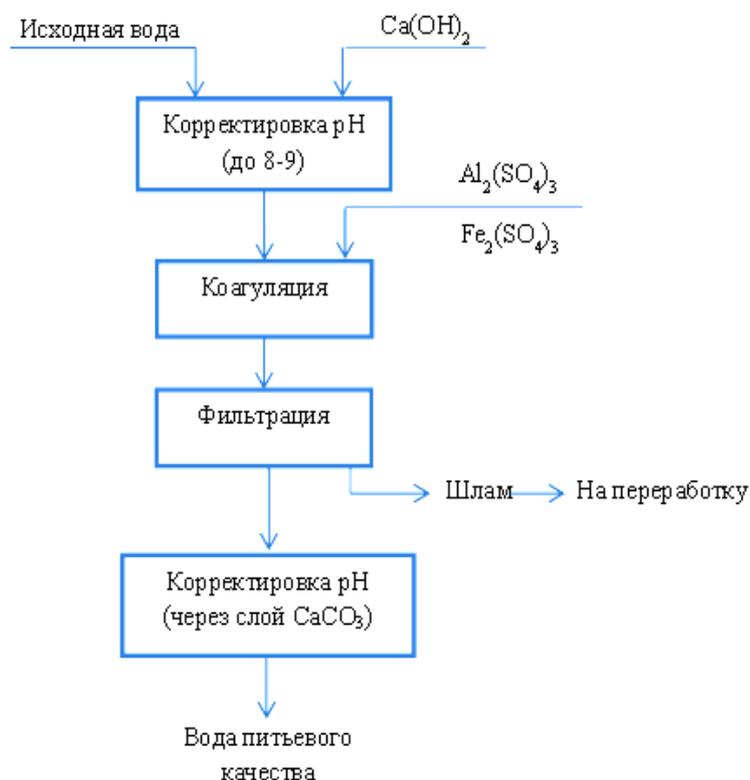


Рис. 3. Технологическая схема очистки артезианских вод Ставропольского края от бора

Для проверки работы предложенной технологической схемы в динамическом режиме была создана специальная установка по очистке воды производительностью до 20 л/ч (рис.4); разработан технологический регламент и проведены укрупненные лабораторные испытания предлагаемой технологии.

Результаты испытаний (табл.3) подтвердили ранее полученные данные и доказали возможность получения воды питьевого качества из артезианских вод содержащих соединения бора при использовании в качестве коагулянтов растворы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.



Рис. 4. Общий вид специальной лабораторной установки

Результаты испытаний процесса очистки артезианских вод от соединений бора в динамическом режиме (концентрация коагулянта – 10%, концентрация бора в исходной воде – 1, 2 мг/л)

Производительность, л/час	Коагулянт	Расход коагулянта, мл/час	Остаточная концентрация бора, мг/л
10	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$12,5 \pm 1,0$	$0,42 \pm 0,04$
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$11 \pm 1,0$	$0,38 \pm 0,05$
15	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$18 \pm 1,5$	$0,40 \pm 0,05$
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$16 \pm 1,5$	$0,36 \pm 0,05$
20	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$24 \pm 1,8$	$0,39 \pm 0,06$
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$22 \pm 1,8$	$0,35 \pm 0,06$

Проведенная нами оценка показала, что использование этих коагулянтов для получения питьевой воды приведет к увеличению себестоимости очистки на 15-20%.

Необходимо отметить, что данный технологический процесс не позволяет уменьшить содержание присутствующих в артезианских водах соединений аммония. Поэтому представлялось необходимым исследовать возможность использования более дешевых и удобных коагулянтов, получаемых в процессе электро-коагуляции, совместив его с процессами удаления соединений аммония. Для этого была разработана лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 5.

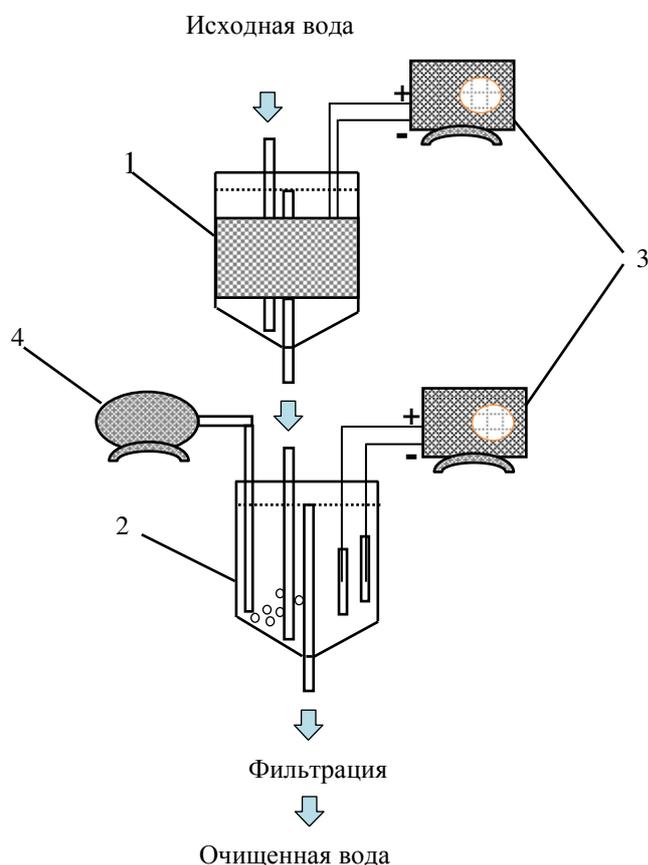


Рис. 5. Схема лабораторной установки очистки воды от бора:

1 – блок электрохимического окисления с растворимым анодом (железная стружка); 2 – блок электрохимического окисления с нерастворимыми электродами; 3 – источники питания постоянного тока; 4 – компрессор.

Под действием электрического тока на растворимом аноде (железная стружка) блока электрохимического окисления образуются ионы железа (II), которые переходят в раствор, окисляются и осаждаются в виде нерастворимых соединений железа (III). В процессе осаждения они коагулируют и связывают борат-ионы.

Как видно из данных, представленных на рисунке 6, уже при малых значениях силы тока количество ионов железа, переходящее в раствор, может обеспечить необходимую степень очистки исходной воды от бора (см. рис. 2).

Однако, образующиеся в данном процессе соединения железа, в основном, представлены ионами Fe^{2+} , которые лишь частично переходят в Fe^{3+} . Поэтому, для окисления двухвалентного железа вода после первого модуля проходит во второй блок электрохимического окисления (БЭХО) с нерастворимым анодом. Образующийся на аноде кислород способствует доокислению ионов железа (II) и, как следствие, более глубокой очистке воды от бора, а также полному осаждению железа. Анализ очищенной воды показал, что суммарная концентрация ионов железа в воде, после фильтрации, не превышала 0,1 мг/л ($ПДК_{\text{в}} = 0,3 \text{ мг/л}$).

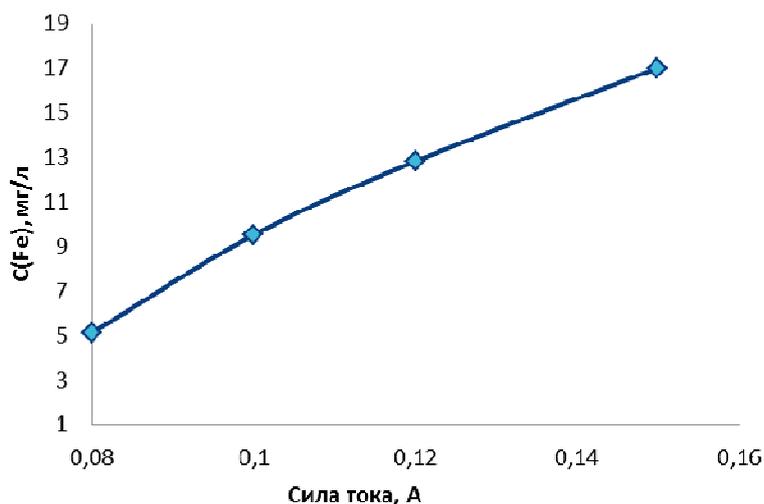


Рис. 6. Зависимость концентрации железа, образующегося в первом БЭХО от силы тока подаваемого на электроды

Важным параметром процесса очистки является значение рН. Исходная вода имеет слегка щелочной рН 7,5-7,8, а, как отмечалось ранее, при более высоких значениях рН бор находится в наиболее подвижных формах. Повышение рН также способствует практически полному удалению соединений железа, так как процесс окисления двухвалентного железа кислородом, растворенным в воде, происходит медленно, а при недостатке растворенного

кислорода и при величине рН <8, железо может оставаться в воде. Таким образом, для эффективной очистки нужно обеспечить подходящую величину рН воды (более 8) и активное окисление двухвалентного железа до трехвалентного.

Был проведен ряд испытаний, в ходе которых менялись различные параметры, такие как рН, концентрация реагентов, наличие дополнительного блока электрохимического окисления, аэрации, а также модернизировались сами модули установки. В данной серии экспериментов использовалась вода, средняя концентрация бора в которой составила 1,6 мг/л. Результаты экспериментов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Данные экспериментов на установке электрохимического окисления

Схема очистки	Концентрация Fe ($O_{\text{бш}}$), мг/л	Корректировка рН в процессе очистки	Время аэрации, мин	Концентрация В, мг/л
Блок электрохимического окисления с растворимым анодом (железная стружка)	5,1	7,5 → 9,5 → 7	-	1,31
	8,2			1,10
	12,0			0,86

Схема очистки	Концентрация Fe (общ.), мг/л	Корректировка pH в процессе очистки	Время аэрации, мин	Концентрация В, мг/л
Блок электрохимического окисления с растворимым анодом (железная стружка) → аэрация	9,6	–	15	1,15
	16,7			0,73
	4,2	8,02 → 9,3 → 8,7	25	1,10
	6,9			0,72
Блок электрохимического окисления с растворимым анодом (железная стружка) → блок электрохимического окисления с нерастворимым анодом (платиново-иридиевый сплав) → аэрация	4,5	7,5 → 8 → 7	30	0,83
	12,8			0,46
	6,8	7,5 → 9,5 → 7	30	0,30
	17,1			0,19

Как видно из полученных данных, наиболее эффективной схемой очистки является та, в которой была введена дополнительная аэрация на второй стадии электрохимического окисления. Введение аэрации также способствует перемешиванию воды во втором БЭХО, что в итоге позволяет добиться требуемых значений концентраций по бору и железу, а, следовательно, получить качественную питьевую воду.

Как отмечалось ранее, помимо бора в исходной воде наблюдалось превышение концентрации ионов аммония. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 аммоний относится к III классу опасности, а его предельное содержание в питьевой воде – 2 мг/л.

Аммоний может попадать в подземные водоносные горизонты со сточными водами и вследствие внесения удобрений в почву. Если в поверхностных водах,

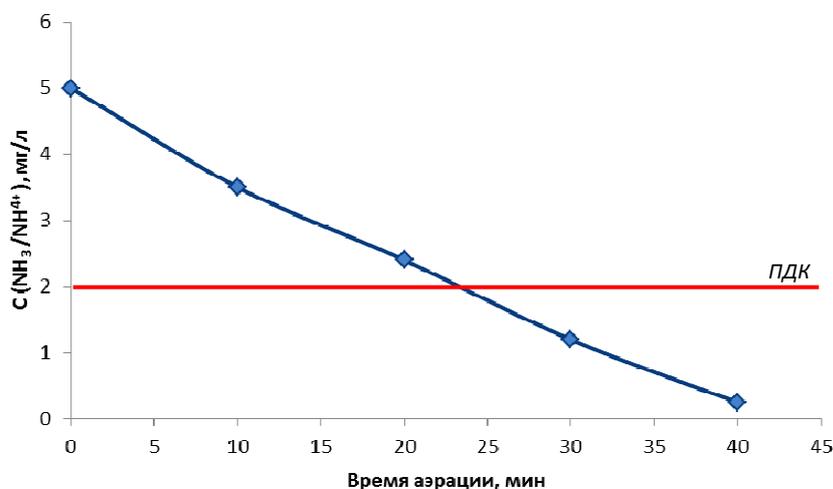


Рис. 7. Зависимость концентрации аммония (по азоту) от времени аэрации

насыщенных кислородом, соединения аммония окисляются до нитрит-ионов (NO_2^-), а затем и нитрат-ионов (NO_3^-), то в подземных источниках этого не происходит.

В представленной схеме очистки воды от бора на ступени аэрации происходит гидролиз солей аммония в щелочной среде и удаление соединений аммония (в процессе продувки).

Как видно из рис. 7, концентрация ионов аммония достигает нормативных значений через 25 минут после начала аэрации (при расходе воздуха до 200 л/час на литр воды).

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема очистки электрохимическим методом (рис. 8).

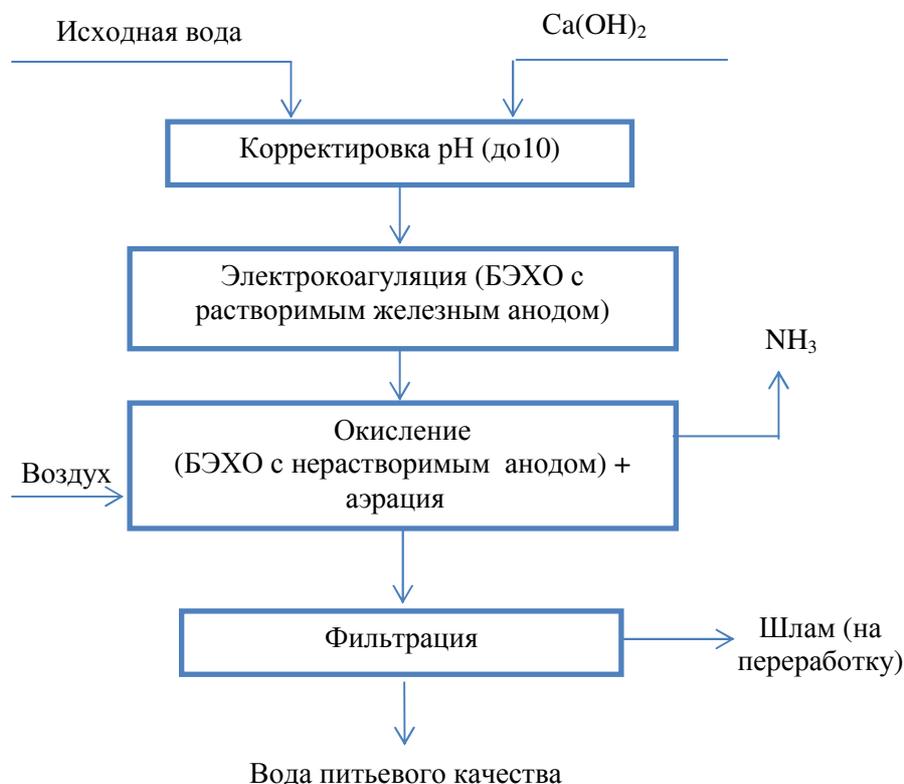


Рис.8. Принципиальная технологическая схема очистки воды от бора электрохимическим методом

После лабораторных испытаний были проведены опытно-промышленные испытания в г. Буденновск, представленные в **главе 4** диссертации. Испытания проводились с использованием коагулянта (10% раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) в статическом режиме с добавлением к технологической схеме (рис. 3) стадии аэрации.

Концентрация бора в исходной воде составляла 1,5 мг/л, а аммония – 5 мг/л. Концентрация бора в воде после фильтрации составила $0,22 \pm 0,08$ мг/л, а содержание ионов аммония – менее 0,1 мг/л.

Для опытно-промышленных испытаний электрохимического метода в динамическом режиме был задействован БЭХО с растворимым железным анодом. Предварительно подщелаченную воду (рН 9,8) пропускали через БЭХО со скоростью 100 л/ч, затем вода поступала в аэратор, где в течение 30 минут происходило доокисление и осаждение образовавшегося в БЭХО гидроксида железа (III). После фильтрации концентрация бора в воде составила $0,43 \pm 0,05$ мг/л, а ионов аммония – менее 0,1 мг/л.

Данная технологическая схема позволяет очистить воду не только от соединений бора, аммония и железа, но также от большинства тяжелых металлов, поступающих в поверхностные и подземные воды от различных производств и захоронений их отходов, и, к сожалению, все чаще являющихся основными загрязняющими компонентами вод питьевого назначения.

На представленный метод очистки получено положительное экспертное заключение (заявка №2013141986) и патент на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора № RU 143741 U1 от 27 июля 2014 года.

По результатам опытно-промышленных испытаний была разработана и испытана промышленная установка комплексной очистки артезианских вод Буденовского района производительностью 6 м³/час, аппаратурно-технологическая схема которой представлена на рис. 9

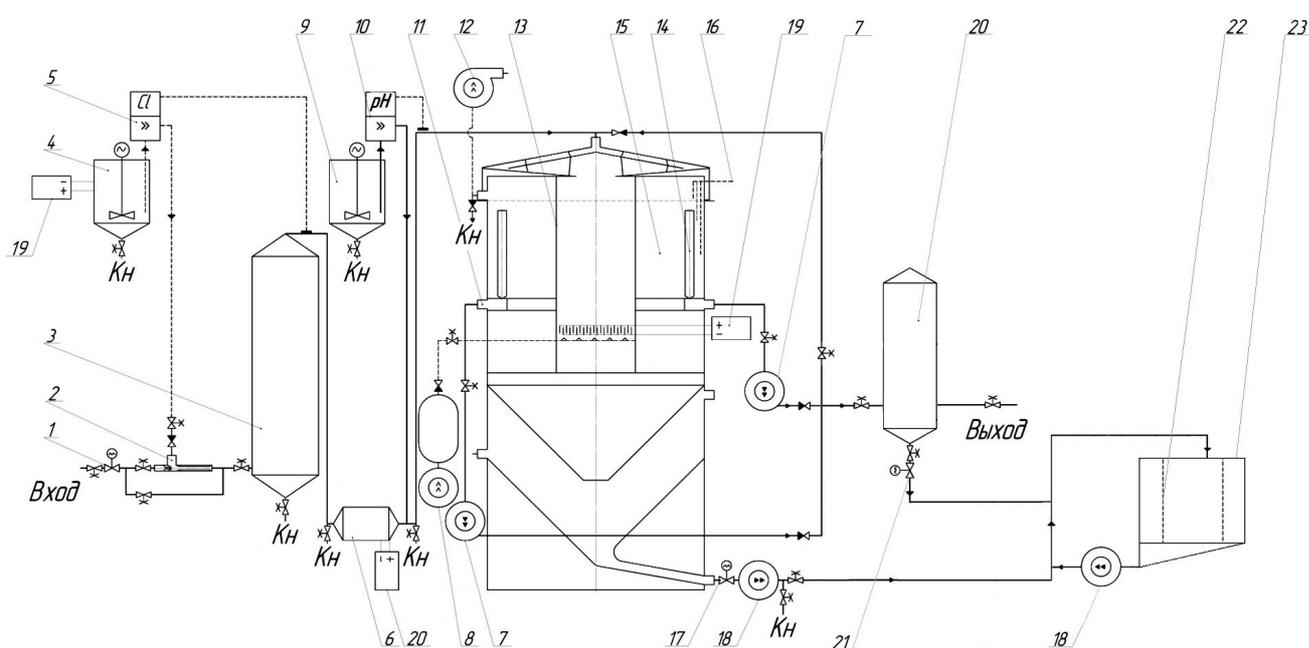


Рис. 9 Аппаратурно-технологическая схема промышленной установки очистки природных вод

1 – затвор дисковой с электроприводом; 2 – эжектор; 3 – реактор-смеситель; 4 – генератор гипохлорита; 5 – дозатор гипохлорита; 6 – генератор коагулянта; 7 – насос самовсасывающий; 8 – компрессор; 9 – расходная емкость; 10 – дозатор рН; 11 – коллектор реактора; 12 – вентилятор; 13 – разделитель потока; 14 – фильтр рукавный; 15 – реактор; 16 – датчик уровня; 17 – затвор дисковой; 18 – насос мембранный; 19 – блок питания; 20 – фильтр рукавный самовстряхивающийся; 21 – кран шаровой с электроприводом; 22 – контейнер шлама фильтрующий; 23 – отстойник шлама.

Подача воды в модуль осуществляется после открытия входного дискового затвора (1), который регулируется по сигналам датчика уровня (16), установленного в реакторе (15). Из расходной емкости (4) с дозированием (5) в реактор – смеситель (3) подается раствор гипохлорита натрия для окисления соединений аммония и железа. Далее поток воды проходит через генератор коагулянта (6), который питается от

источника постоянного тока (19). Регулирование pH обеспечивается подачей известкового молока из расходной емкости (9) с помощью дозатора (10).

Нисходящий поток воды, смешанной с гипохлоритом и коагулянтом со скоростью менее 5 мм/с опускается в средней части реактора со встречной аэрацией сжатым воздухом, подача которого осуществляется от компрессорной установки (8) и газами электролиза раствора (19). В периферийной части реактора скорость подъема воды составляет 1 мм/с, что обеспечивает осаждение образующихся осадков гидроксидов и карбонатов железа и кальция с адсорбируемыми примесями соединений бора. Окисление соединений аммония и двухвалентного железа происходит под воздействием кислорода и хлора, образующихся при электролизе, а также в межэлектродном пространстве средней части реактора.

Образующийся осадок стекает по конусу реактора и, через открывающийся затвор, мембранным насосом (18) шлам откачивается в фильтрующий контейнер (22) отстойник шлама (23). Фильтрат откачивается насосом обратно в отстойник шлама.

В периферийной части реактора на общем коллекторе установлены фильтрующие картриджи (20) рукавные самовстряхивающие 30 мкм. Предварительно очищенная вода из коллектора поступает на вход насоса (7) и далее на фильтры ФРС-540/30 мкм. Учет расхода воды на выходе обеспечивается счетчиком. Отсос газов электролиза и аэрации реактора осуществляется вытяжным вентилятором (12).

Результаты промышленных испытаний представленной аппаратурно-технологической схемы приведены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты промышленных испытаний от 3.02.2015 года (г. Буденновск)

Показатель	ПДК _в , мг/л	Концентрации компонентов, мг/л	
		На входе	На выходе
Железо (Fe суммарно)	0,3	0,4±0,10	0,22±0,05
Бор (В суммарно)	0,5	0,629±0,107	0,18±0,05
Аммоний-ион	2,0	6,2±1,5	0,20±0,05

Таким образом, предложенная технологическая схема и разработанная на ее основе установка позволяют получать воду, полностью удовлетворяющую санитарным нормам, предъявляемым не только к питьевой воде, но и бутилированной воде первой категории, согласно СанПин 2.1.4.1116-02.

По нашим расчетам, себестоимость очистки воды составит около 10 руб/м³ (без учета заработной платы обслуживающего персонала, премий и расходов на обучение). Отпускная цена артезианской воды (без очистки) в настоящее время составляет 20 руб/м³.

Акт о проведении опытно-промышленных испытаний и результаты промышленных испытаний, а также **патент** на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора представлены в приложении диссертации.

Основные выводы по работе

1. Проведенные исследования показали, что удаление бора из природных вод, в том числе артезианских вод Ставропольского региона, при его содержании в воде в интервале 0,6 – 3,0 мг/л возможно осуществить с применением коагулянтов (сульфата железа (III) и сульфата алюминия).

2. Определено, что процесс удаления бора с гидроксидами металлов наиболее интенсивно протекает в области рН 9 – 10, в основном за счет сорбции на поверхности осадка.

3. Показано, что для увеличения экономической эффективности очистки процесс коагуляции можно заменить электрокоагуляцией.

4. Разработана эффективная методика определения концентрации бора в артезианской воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА».

5. На основании проведенных исследований разработаны две технологические схемы (коагуляционной и электрокоагуляционной) очистки артезианской воды и на их основе опытно-промышленная и промышленная установки для очистки артезианских вод от соединений бора, аммония и железа. Получено положительное решение на метод очистки (заявка №2013141986) и патент на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора № RU 143741 U1 от 27.07.2014 года.

6. Показано, что по разработанным технологическим схемам происходит очистка воды от бора, аммония и железа до норм установленных СанПиН 2.1.4.1074-01 для питьевой, а также бутилированной воды 1 категории.

7. Опытные-промышленные и промышленные испытания в г. Буденновске показали технологическую возможность и экономическую целесообразность очистки артезианских вод от соединений бора, аммония, железа и других компонентов методами коагуляции и электрокоагуляции.

Автор выражает искреннюю благодарность за финансовое и организационно-техническое участие в создании лабораторной, опытно-промышленной и промышленной установок ООО "Научно-Производственный Центр Экологические Технологические Системы" и лично генеральному директору И.С. Танскому, зам. ген. директора В.А. Степанищеву, главному технологу В.Н. Наумову, а также руководству "ГУП СК "Ставрополькрайводоканал".

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Н.П. Тарасова, С.А. Иванова, В.Н. Наумов, В.А. Кузнецов, В.А. Зайцев. Очистка подземных вод от соединений бора // Экология промышленного производства. 2013. №1. С. 29 – 32.
2. С.А. Иванова, В.Н. Наумов, И.С. Танский, В.А. Степанищев, В.А. Зайцев, В.А. Кузнецов. Очистка подземных вод от бора методом электрокоагуляции // Вода: химия и экология. 2013. №10. С. 96 – 101.
3. С.А. Иванова, К.О. Кузнецова. Коагуляционная очистка природных вод от соединений бора. // Материалы Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития»: в 4-х частях. Ч.1. Москва, 2012. С. 25 – 28.
4. Иванова С.А. Бор в природных водах: пути поступления и методы очистки // Материалы Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития»: в 4-х частях. Ч.1. Москва, 2013. С. 182 – 186.
5. Тарасова Н.П., Горбунова В.В., Иванова С.А., Зайцев В.А. Экологические проблемы отработанных химических источников тока //Безопасность в техносфере.2011.№ 4.С. 34 – 39.
6. С.А. Иванова, В.А. Зайцев. Чистая вода – главная задача десятилетия 2005-2015 гг.// Материалы Международной научно-практической конференции и научной школы молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития», часть 1. Москва, 2010. С. 61 – 63.
7. Иванова С.А. Проблема качества питьевой воды в Южном федеральном округе // Материалы Межвузовской научно-практической конференции и школы для молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития», в 2-х частях. Ч. 1. Москва, 2011. С. 30 – 32.
8. Устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора: пат. 143741 Рос. Федерация. № 2013153473/05; заявл. 03.12.2013; опубл. 27.07.2014,Бюл. № 21.2 с.
9. Положительное экспертное заключение по заявке №2013141986.

Заказ №

Объем п.л.

Тираж 150 экз.

Типография на Брестской