

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Курбатов Андрей Юрьевич

**Интенсификация процесса очистки воды от железа с применением
волновых гидродинамических устройств**

02.00.04 – “Физическая химия”

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,
профессор Ваграмян Т.А.

Москва 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1 Соединения железа в природных водах.....	7
1.1.1 Окисление и осаждение соединений железа в природных водах	10
1.1.2 Комплексные соединения железа в природных водах	11
1.1.3 Образование сульфидных природных вод	12
1.1.4 Оксиды и гидроксиды железа в природных водах	13
1.1.5 Подземные воды с большим содержанием железа	13
1.2 Кинетика процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в природной воде	14
1.3 Основные методы удаления железа в процессе водоподготовки.....	17
1.4 Волновая и кавитационная обработка воды	35
1.4.1 Кавитационная обработка воды и ее практическое применение в технологических процессах	35
1.4.2 Физико-химические процессы в воде при ее кавитационной обработке	38
1.4.3 Влияние кавитационной обработки воды на энергию активации...	41
1.4.4 Обеззараживающий эффект кавитационной обработки воды	43
1.4.5 Волновая обработка воды.....	44
1.5 Заключение и постановка задачи	47
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	50
2.1 Методика определения массовой концентрации ионов железа в воде спектрофотометрическим методом.....	50
2.1.1 Определение массовой концентрации Fe^{2+} в водном растворе	50
2.1.2 Определение массовой концентрации общего железа в водном растворе.....	52
2.2 Методика приготовления модельных растворов.....	52

2.3	Методика определения рН обрабатываемой воды процесса окисления железа (II)	53
2.4	Методика измерения электропроводности обрабатываемой воды	53
2.5	Методика определения содержания растворенного в воде кислорода ..	54
2.6	Методика определения размера и скорости всплытия кавитационных пузырьков	55
2.7	Методика регистрации спектров звуковых частот, генерируемых ВГУ	56
2.8	Методика определения показателя общих колиформных бактерий КОЕ.....	56
2.9	Методика расчета геометрических параметров ВГУ	57
2.10	Методика проведения волновой обработки воды	61
2.11	Методика регистрации сонолюминесценции в процессе волновой обработки воды	61
2.12	Методика расчета энергии активации реакции окисления ионов Fe^{2+} , находящихся в обрабатываемой воде	63
3.	РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	64
3.1	Результаты волновой обработки при скоростях потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ менее 50 м/с.	66
3.1.1	Кинетика окисления растворенного в воде железа после волновой обработки и без нее	66
3.1.2	Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} от кратности волновой обработки	70
3.1.3	Влияние волновой обработки с эжектированием воздуха на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+}	71
3.1.4	Определение размера и скорости всплытия пузырьков диспергированного воздуха	73
3.1.5	Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} от типа воды, используемой для приготовления модельных растворов.....	77

3.1.6 Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в воде, от их начальной концентрации и температуры обрабатываемой воды....	81
3.2 Результаты волновой обработки при скоростях потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ более 50 м/с.	844
3.3 Регистрация сонолюминесценции в процессе волновой обработки воды	866
3.4 Акустический способ оценки наличия сонолюминесценции при волновой обработке воды.....	888
3.5 Скорость окисления ионов Fe^{2+} в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией	911
3.6 Дезинфицирующее действие волновой обработки воды.....	955
3.7 Определение констант скорости и энергии активации химической реакции процесса окисления ионов Fe^{2+} в Fe^{3+}	966
4. ОПЫТНАЯ УСТАНОВКА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ ВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ	1007
4.1 Режимы работы блока волновой обработки.....	1011
4.2 Режимы работы блока фильтрации.....	1032
4.3 Экономические показатели работы опытной установки очистки воды от железа.....	1044
5. ВЫВОДЫ.....	1066
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	1077

ВВЕДЕНИЕ

Вода – это естественное природное достояние человечества. Наличие воды - необходимое условие его жизнедеятельности. Обеспечение населения качественной питьевой водой способствует улучшению и сохранению здоровья населения и в целом безопасности нации.

По прогнозам ООН, к середине третьего десятилетия XXI в. более 4 млрд. человек будут испытывать нехватку воды питьевого качества, что связано как с изменениями климата, так и с деятельностью человека [1]. В настоящее время около 90% поверхностных и 30% подземных вод, забираемых для нужд водоснабжения, подвергаются дополнительной очистке.

Районы с повышенным содержанием вредных веществ в поверхностных источниках водоснабжения для населения являются существенной проблемой, решение которой возможно за счет применения подземных вод.

Подземные воды меньше подвержены сезонным колебаниям, лучше защищены от опасности загрязнения и заражения, более равномерно распространены по территории, в отличие от поверхностных вод. Подземные воды - сложные многокомпонентные системы, включающие целый комплекс неорганических и органических веществ, газов, микрофлоры. От условий их формирования зависит концентрация минеральных солей в этих водах. Несмотря на то, что качество подземных вод выше, чем поверхностных, они могут не отвечать нормативным требованиям по содержанию отдельных элементов. По данным Государственной геологической службы, примерно 50% подземных вод России содержат железо в концентрациях, во много раз превышающих ПДК. Применение таких вод для питьевых целей без предварительной очистки невозможно.

Железо является важным элементом в организме человека и животных. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 , содержание общего железа в питьевой воде должно быть не более 0,3 мг/л. Длительное употребление воды с

повышенным содержанием железа отрицательно воздействует на состояние кожных покровов человека, печени, почек и пищеварительной системы, а также может привести к различным заболеваниям.

Порог токсичности железа для человека составляет 200 мг/сутки. Летальная доза для человека: 7-35 г.

Загрязненные воды, содержащие значительные количества соединений железа, вредны не только для человека, но и для других живых организмов, а также для техники: железобактерии питаются железом, разъедая его, что приводит к снижению эффективности работы систем теплоснабжения и водоснабжения. Сами по себе эти бактерии для человека не представляют опасности, однако, продукты их жизнедеятельности канцерогенны.

Проблема наличия в подземной воде растворенного железа в последнее время обостряется. Всё это подтверждает важность дальнейшего развития и большего применения технологий удаления железа из подземных вод в нашей стране.

На сегодняшний день в большинстве случаев подготовка воды для питьевого водоснабжения предусматривает очистку её от железа.

К существующим методам удаления железа можно отнести: окисление с последующей фильтрацией, ионный обмен, мембранные методы, дистилляция.

Наиболее широко для окисления железа в воде применяется хлорирование, так как параллельно решается проблема с дезинфекцией. Безопасным и сильным окислителем на сегодняшний день является озон. Однако установки для его производства довольно сложны, дороги и требуют значительных затрат электроэнергии, что ограничивает его применение. Частицы образовавшихся соединений трехвалентного железа имеют достаточно малый размер (1-3 мкм) и поэтому осаждаются достаточно долго, поэтому применяют специальные химические вещества-коагулянты, способствующие укрупнению частиц и их ускоренному осаждению.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Соединения железа в природных водах

Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов и пород под действием углекислоты и органических кислот, которые содержатся в слабокислых болотах и почвенных водах.

В питьевой воде железо может присутствовать как вследствие использования на станциях очистки воды железосодержащих коагулянтов-осветлителей, так и коррозии водопроводных труб [2].

В табл. 1 приведены возможные формы существования соединений железа в природных водах и показатели их констант нестойкости pK [3].

Табл.1. Соединения железа в природных водах и показатели их констант нестойкости

Форма соединений железа	Показатель константы нестойкости ($pK=lgK$)	Форма соединений железа	Показатель константы нестойкости ($pK=lgK$)
1	2	3	4
$Fe^{2+}+OH^{-}=FeOH^{+}$	4,5	$Fe^{3+}+F^{-}=FeF^{2+}$	6,0
$Fe^{2+}+2OH^{-}=Fe(OH)_2$	7,4	$Fe^{3+}+2F^{-}=FeF_2^{+}$	10,8
$Fe^{2+}+F^{-}=FeF^{+}$	1,4	$Fe^{3+}+3F^{-}=FeF_3$	13,8
$Fe^{2+}+Cl^{-}=FeCl^{+}$	0,3	$Fe^{3+}+Cl^{-}=FeCl^{2+}$	1,5
$Fe^{2+}+SO_4^{2-}=FeSO_4$	2,2	$Fe^{3+}+2Cl^{-}=FeCl_2^{+}$	2,4
$Fe^{2+}+CO_3^{2-}=FeCO_3$	4,7	$Fe^{3+}+3Cl^{-}=FeCl_3$	1,0
$Fe^{2+}+HS^{-}=FeHS^{+}$	5,8	$Fe^{3+}+SO_4^{2-}=Fe(SO_4)_2^{-}$	4,0

1	2	3	4
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^- =$ $\text{Fe}(\text{HS})_2$	9,0	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	5,4
$\text{Fe}^{2+} + \text{ФК}^{2-} =$ FeФК^*	4,7	$\text{Fe}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3$	9,7
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{ФК}^{2-} =$ $\text{Fe}(\text{ФК})_2^{2-}$	8,0	$\text{Fe}^{3+} + \text{ФК}^{2-} = \text{FeФК}^+$	7,1
$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^{2+}$	11,8	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{ФК}^{2-} = \text{Fe}(\text{ФК})_2^-$	12,5
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- =$ $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	22,3	$\text{Fe}^{3+} + \text{ФК}^{2-} + \text{OH}^- =$ FeФКОН	20,1
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- =$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$	30,0	$\text{Fe}^{3+} + \text{ФК}^{2-} + 2\text{OH}^- =$ $\text{FeФК}(\text{OH})_2^-$	30,5

*- *ФК* – фульвокислота

Показатель рК характеризует вероятность существования соединения железа в воде при конкретном рН. Чем выше значение рК, тем более устойчиво соединение.

Формы существования железа в природных водах весьма разнообразны: взвешенное, коллоидное, свободные ионы, гидроксокомплексы, комплексы с неорганическими и органическими лигандами [4-9].

Растворимые формы железа представлены в основном гидратированными ионами (главным образом гидрокарбонатами) и солями, содержащими Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые в свою очередь делятся на минеральные (силикаты, фосфаты, сульфаты и т.д.) и органические (сложные соединения с гуминовым, фульво- и таниновыми кислотами).

Форма нахождения железа в воде в значительной мере зависит от геохимических свойств подземных вод, показателем которых является окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и водородный показатель (рН) [4,7].

На рис.1 приведена диаграмма Пурбе, отражающая состояние системы железо - вода в координатах Eh - pH [10].

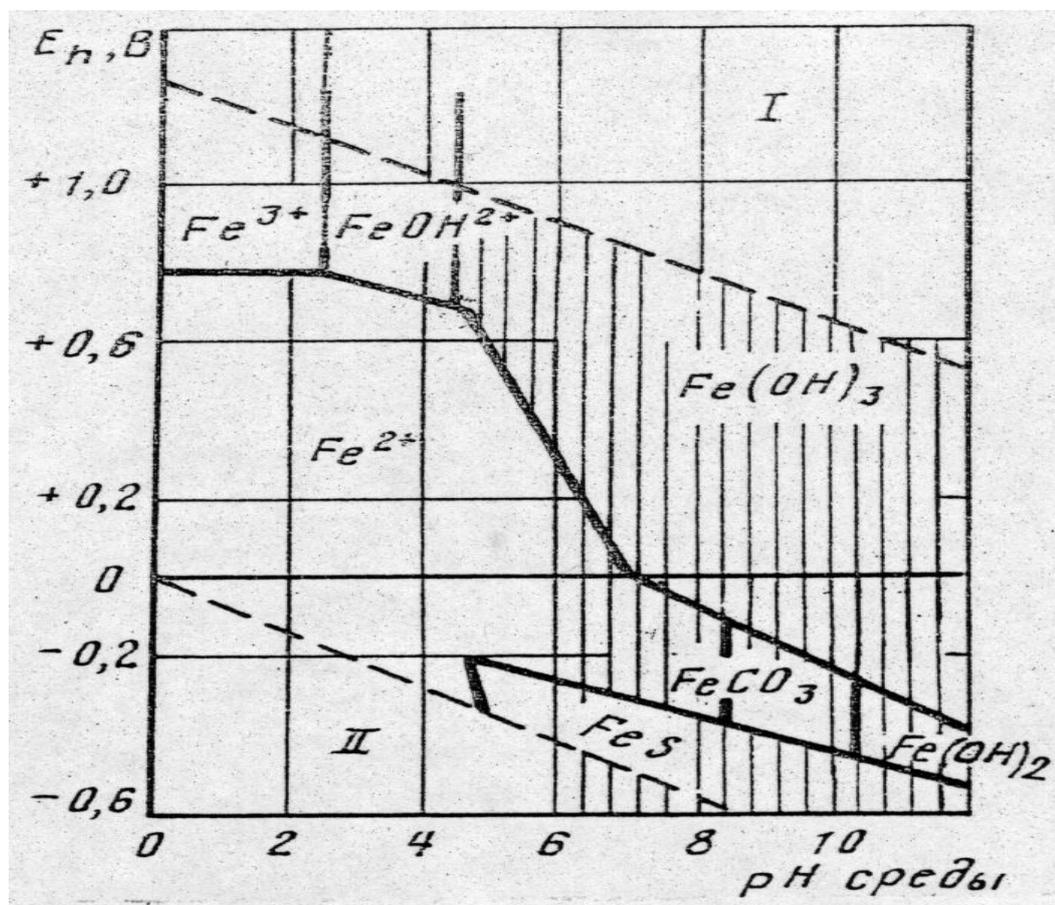


Рис. 1. Диаграмма состояний системы железо — вода в координатах Eh — pH

Заштрихованная область относится к нерастворимым соединениям железа. В зависимости от величины Eh и pH подземных вод железо может находиться в двухвалентном и трехвалентном состоянии.

Из приведенной диаграммы видно, что при значении pH < 4,5 железо находится в воде в виде ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} , $Fe(OH)_2^+$. При pH > 4,5 Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} с образованием $Fe(OH)_3$. В присутствии сульфидов при значениях $Eh < -0,2$ В, pH > 4,5 вероятно образование FeS в виде осадка. В присутствии карбонатов при pH > 8,4 наблюдается образование $FeCO_3$, а при pH > 10,3 образование $Fe(OH)_2$. Для подземных вод значение Eh, как правило, лежит в пределах от -0,2 до +0,5 В, а значения pH составляют 6,5...8,5 [4,11]. В водах с высоким содержанием органических веществ значения Eh лежат в диапазоне 0,10...0,25 В, но иногда могут быть и отрицательными [12].

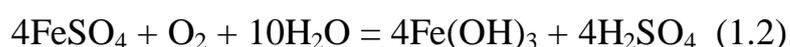
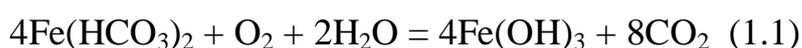
Подземные воды обычно характеризуются окислительным потенциалом, близким к 0, и значениями рН <7,0. В этих условиях двухвалентное железо в воде находится в растворенном состоянии. При контакте с воздухом вода обогащается кислородом, вследствие чего окислительный потенциал системы повышается.

Таким образом, в зависимости от геохимических свойств воды и минерального состава можно предсказать, в какой форме будут находиться соединения железа.

1.1.1 Окисление и осаждение соединений железа в природных водах

В подземных водах соединения двухвалентного железа, как правило, встречаются наиболее часто в виде гидрокарбонатов и сульфатов. Содержание их обычно не превышает 1 мг/л, но может достигать нескольких десятков мг/л [1].

При контакте подземных железосодержащих вод с воздухом происходит окисление железа (II) и гидролиз его продуктов с образованием гидроксида железа (III), например:



Это явление объясняет образование бурого осадка при стоянии на воздухе прозрачной артезианской воды.

На окисление 1 мг железа расходуется 0,143 мг кислорода. Гидролиз солей и окисление железа (II) могут идти одновременно или предварять друг друга в зависимости от количества растворенного кислорода, солевого состава и значения рН природной воды. При недостаточном количестве растворенного в воде кислорода и в присутствии восстановителей гидролиз предшествует окислению:



При окислении и гидролизе соединения железа (II) образуют промежуточные ионы, например, такие как $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и другие ионы [13,14].

Известно также, что 1 мг гидролизующегося в литре воды двухвалентного железа снижает ее щелочность на 0,036 мг-экв/л и способствует образованию 1,6 мг диоксида углерода [13-16].

Особая роль в окислении железа принадлежит железобактериям, которыми принято называть особую группу микроорганизмов, обладающих способностью активировать окисление закисного железа и использовать освободившуюся при этом энергию в своих жизненных процессах.

На рост, развитие и деятельность железобактерий влияет множество факторов – это pH, температура, состав водной среды. Для активности железобактерий необходим интервал значений pH 5,5÷7,5, концентрация растворенного $\text{O}_2 < 1$ мг/л, Eh < 100 мВ, температура 10÷25 °С. Биологические процессы окисления железа будут протекать менее эффективно при присутствии в воде в значительных концентрациях хлора, тяжелых металлов, сероводорода и иона аммония [12].

1.1.2 Комплексные соединения железа в природных водах

В бескислородных (не содержащих в растворе свободный кислород) подземных водах ионы Fe^{2+} подвергаются гидролизу с образованием ионов $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ [15].

При наличии в воде растворенного кислорода ионы Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , которые в дальнейшем подвергаются гидролизу и комплексообразованию – $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{3+}$.

Достаточно прочные комплексы железо образует с ионами фосфорной кислоты (FeHPO_4^+ , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$) [14].

Отдельно следует отметить способность железа к образованию высоко устойчивых комплексных соединений с анионами органических кислот. При

значительных концентрациях фульво- и гуминовых кислот трехвалентное железо находится в подземных водах уже не в виде Fe^{3+} , а в виде устойчивых комплексных соединений типа $\text{Fe}(\text{ФК})_n^{3-2n}$ [4].

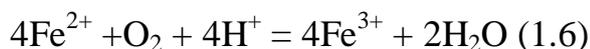
Комплексы железа с ФК могут образовывать крупные по своим размерам формы (более 1 мкм), которые зачастую относят к коллоидным.

Следует отметить, что комплексообразование Fe^{2+} с органическим веществом замедляет процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ в тем большей степени, чем устойчивее комплексное соединение. Это объясняется тем, что в устойчивом комплексном соединении ион Fe^{2+} координационно химически защищен от взаимодействия с OH^- [4,9].

Таким образом, способность железа накапливаться в подземных водах в присутствии органических веществ обусловлена тем, что комплексные соединения Fe^{3+} с органическими веществами способны противостоять его гидролизу.

1.1.3 Образование сульфидных природных вод

При наличии растворенного кислорода может наблюдаться окисление сульфидов железа, содержащихся в воде.



Так же, окисление сульфидов происходит ионами Fe^{3+} , со скоростью процесса примерно в 10 раз большей, чем при окислении кислородом.



Если ионы Fe^{3+} не образуются в других процессах, то процесс окисления этим способом прекращается, вследствие быстрого расхода ионов Fe^{3+} .

1.1.4 Оксиды и гидроксиды железа в природных водах

Оксиды и гидроксиды железа (III) плохо растворимы в воде, однако в природных средах они подвержены процессам восстановления преимущественно органическими кислотами и микроорганизмами.

Ряд окислителей для органических веществ по силе воздействия выглядит так: $O_2 > NO_3^- > MnO_2 > FeOOH > SO_4^{2-}$.

Таким образом, при отсутствии в системе O_2 и NO_3^- , окисление органических веществ будет протекать за счет гидроксидов железа и марганца. Это в свою очередь, приведет к образованию ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} вследствие восстановления трехвалентных ионов из их гидроксидов.

Восстановление Fe^{3+} в присутствии органического вещества происходит вследствие того, что многие органические кислоты имеют стандартный электродный потенциал меньше, чем система $\{Fe^{3+}/Fe^{2+}\}$. Поэтому при совместном нахождении в воде таких органических соединений и Fe^{3+} происходит его восстановление. Кинетика такого восстановления зависит от pH среды. В кислых водах (pH меньше 3) такое восстановление происходит практически мгновенно [19].

1.1.5 Подземные воды с большим содержанием железа

Если подземные воды не содержат растворенного кислорода и сульфидов железа, то содержание железа в них может достигать 100 мг/л. Формируются такие воды в песчано-глинистых и карбонатных отложениях верхних горизонтов многих артезианских бассейнов [1].

1.2 Кинетика процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в природной воде

Скорость, с которой происходит окисление ионов Fe^{2+} , зависит главным образом от значений рН воды, содержания в ней железа и концентрации растворенного кислорода [18]. Реакция может быть представлена уравнением:



Кинетика данной реакции, предложенная Штаммом и Лее, представлена в виде:

$$-d(\text{Fe}^{2+}) / dt = K [\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2, \quad (1.9)$$

где K - константа, являющаяся функцией температуры и буферной емкости природной воды.

Приведенное уравнение показывает, что реакция протекает интенсивно при более высоких значениях рН и в условиях, близких к состоянию насыщения воды кислородом. При рН равной 6,5 окисление ионов Fe^{2+} протекает чрезвычайно медленно [17].

В работах [18,19] установлены следующие практические закономерности этого процесса:

- сульфат и хлорид железа (II) окисляются растворенным в воде кислородом даже при повышенной температуре весьма медленно;
- скорость этих реакций значительно замедляется при снижении начальной концентрации соли железа (II) в растворе.
- понижение температуры резко уменьшает скорость этих реакций;
- процессу окисления сопутствует изменение рН обрабатываемых вод, обусловленное гидролизом продуктов реакции - солей железа (III);
- реакции имеют 1-й порядок по концентрации растворенного кислорода при заданных температурах и давлении и второй порядок по аналитической концентрации ионов Fe^{2+} , их скорость может быть выражена уравнением:

$$-d(\text{Fe}^{2+}) / dt = K[\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}]^2 \quad (1.10)$$

В работе [18] на основании результатов экспериментов, утверждается, что кинетика реакции окисления строго не подчиняется ни уравнению первого, ни уравнению второго порядков относительно железа (II).

В работе [17] приводится следующее кинетическое уравнение процесса окисления железа (II) кислородом:

$$-d(\text{Fe}^{2+}) / dt = K_1[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2] \quad (1.11)$$

Учитывая, что в соответствии с условиями реализации экспериментов концентрация кислорода может быть принята за время процесса неизменной, получаем:

$$-d(\text{Fe}^{2+}) / dt = K'[\text{Fe}^{2+}] \quad (2.17), \text{ где } K' = K_1[\text{O}_2] \quad (1.12)$$

В этой же работе говорится, что реакция окисления ионов Fe^{2+} кислородом воздуха в воде имеет первый порядок по железу и первый порядок по кислороду.

Проведенные исследования в работах [18,19] показывают, что в реакции с кислородом участвуют все ионы Fe^{2+} , находящиеся в различных состояниях. При этом состояние ионов Fe^{2+} в растворе предопределяет их реакционную способность в реакции с кислородом, которая является суммой одновременно протекающих независимых реакций взаимодействия ионов железа (II) и молекулярного кислорода. В этих работах показано, что гидроксо- и ацидокомплексы железа (II) (сульфатные и хлоридные) обладают значительно большей реакционной способностью в реакциях с кислородом по сравнению с аквакомплексами железа (II).

В работе [17] процесс окисления ионов Fe^{2+} рассматривается как двухстадийный, в котором реакция окисления ионов Fe^{2+} описывается уравнением:



а последующая стадия гидролиза железа (III) - выражением:



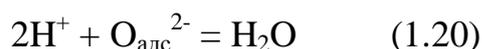
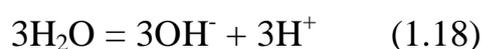
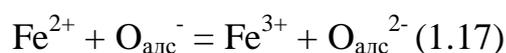
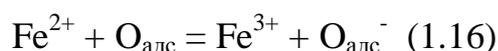
Суммарное уравнение реакции представлено в виде:



Как следует из последнего уравнения, в процессе реакции концентрация ионов водорода увеличивается, что в свою очередь приводит к увеличению скорости обратной реакции. В результате суммарная скорость окисления ионов Fe^{2+} кислородом и гидролиза трехвалентного железа должна уменьшаться при уменьшении значения величины рН.

Длительность процесса окисления ионов Fe^{2+} , определенная в лабораторных условиях на модельных растворах, на практике может значительно сокращаться в результате каталитического воздействия некоторых осадков, ряда присутствующих в воде анионов (особенно сульфатов и фосфатов) и следов металлов, например, меди, которые могут оказывать сильное влияние на окисление железа кислородом или химическими окислителями. Напротив, присутствие в природной воде гуминовых кислот замедляет процесс окисления железа (II) [17].

По теории адсорбционных катализаторов А.М. Фрумкина [20] предполагается, что поверхность осадка гидроксида железа (III) адсорбирует кислород в виде атомов (отрицательно заряженных ионов и в других формах), в которых кислород является энергичным окислителем и активизирует процесс в соответствии со следующими механизмами:



Из приведенного материала можно сделать вывод о том, что процесс окисления растворенного в воде железа является весьма сложным и требует дальнейшего изучения.

1.3 Основные методы удаления железа в процессе водоподготовки

Подготовка воды для питьевого водоснабжения практически повсеместно предусматривает очистку её от железа. Связано это с тем, что присутствие ионов железа в питьевой воде может приводить к накоплению его в печени в виде коллоидных оксидов, получивших название гемосидерина, вредно воздействующего на клетки печени, вызывая их разрушение. Высокое содержание железа в воде приводит к неблагоприятному воздействию на кожу, может сказаться на морфологическом составе крови, способствует возникновению аллергических реакций [21]. В соответствии с требованиями СанПиН 2.1.4.1074-01, содержание железа в воде не должно превышать 0,3 мг/л. В артезианских источниках воды средней полосы России содержание железа достигает иногда 10 мг/л. По этой причине очистка воды артезианских и наземных источников от железа в настоящее время является актуальной задачей.

Для извлечения растворенного в воде двухвалентного железа необходимо его окислить и перевести в нерастворимую форму, после чего, образовавшиеся гидроксидные соединения железа отфильтровать.

Скорость окисления солей двухвалентного железа, растворенных в воде сравнительно низки из-за малой растворимости кислорода в воде и медленного в естественных условиях насыщения воды кислородом воздуха.

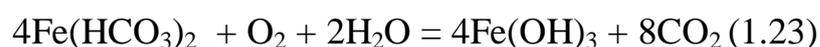
Вначале двухвалентное железо переходит в малорастворимый гидроксид [18]:



Далее происходит окисление до труднорастворимого гидроксида по уравнению:



Суммарная реакция окисления железа:



Гидроксид трехвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коагулирует, переходя в оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ в виде бурых хлопьев.

Из приведенных выше уравнений реакций стехиометрический расчет показывает, что на окислении 1 мг Fe^{2+} расходуется 0,143 мг растворенного в воде кислорода, а содержание свободной углекислоты увеличивается на 1,57 мг.

Используемые в настоящее время технологии удаления из воды железа включают в себя процессы, позволяющие увеличивать скорость окисления ионов Fe^{2+} с последующим образованием и отделением нерастворимых фаз либо процессы их извлечения с помощью мембранных технологий или ионного обмена.

Используемые в настоящее время способы очистки воды от железа можно разделить на 2 группы:

1. Способы, предусматривающие предварительное окисление железа:

- реагентное окисление;
- аэрация;
- электрохимическое окисление;
- каталитическое окисление;
- биологическое окисление и т.д.

2. Способы, не требующие предварительного окисления железа:

- ионообменная очистка воды;
- сорбционная очистка;
- очистка воды с помощью мембран (в зависимости от размеров пор);

Способы из первой группы более дешевы и просты в использовании, так как после стадии окисления нерастворимые соединения железа остается только механически отфильтровать, что не является сложной задачей. Фильтры для этой задачи можно использовать как сменные, так и регенерируемые. Вторая группа способов имеет более сложное аппаратное оформление и предъявляет жесткие требования к поддержанию технологических параметров в узком диапазоне оптимальных значений.

Помимо этого, регенерация фильтрующих сред зачастую является достаточно трудоемким процессом.

Рассмотрим основные способы, основанные на предварительном окислении ионов Fe^{2+} в воде.

Реагентное окисление используется для обезжелезивания поверхностных вод с дальнейшим фильтрованием. Этот способ применяют при высоком содержании железа и низких значениях рН.

К наиболее распространенным химическим окислителям, применяемым для реагентного окисления Fe^{2+} в питьевой воде, относятся хлор (и некоторые его соединения), перманганат калия, озон и др.

Применение химических окислителей при очистке воды позволяет не только значительно ускорить процесс образования нерастворимых гидроксидов железа, но и попутно решать проблемы обеззараживания и очистки воды от загрязнителей органического происхождения.

Наиболее широкое применение для очистки и обеззараживания воды получило хлорирование. Хлорирование и фильтрование с линейной скоростью воды 5-6 м/ч дает высокий эффект очистки воды по железу [11,22].

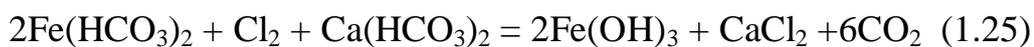
При взаимодействии двухвалентного железа с хлором протекает реакция:



По стехиометрическим расчетам при окислении 1 мг Fe^{2+} расходуется 0,64 мг Cl_2 . При наличии в воде гуминовых и фульвокислот обработка хлором может привести к образованию мутагенных соединений - диоксинов [23].

При большом содержании железа целесообразно дозировать реагенты перед сооружениями для осветления воды (отстойниками), т.к. продолжительность фильтроцикла может оказаться меньше необходимой, что приводит к недостаточному времени контакта железа (II) с реагентами [17].

Двухвалентное железо окисляется хлором в присутствии гидрокарбоната кальция по реакции:



Продолжительность реакции для природных вод в интервале рН 6-8, составляет несколько минут, причем скорость ее возрастает с уменьшением рН [15-17,20,24-40].

Более эффективным окислителем для обезжелезивания воды является озон. При его использовании параллельно с процессами окисления происходит обеззараживание воды и улучшение ее органолептических свойств. Преимущества процесса озонирования заключаются в компактности озонаторных установок, возможности полной автоматизации процесса. Недостатком является большое потребление электроэнергии, что делает этот метод наиболее дорогостоящим.

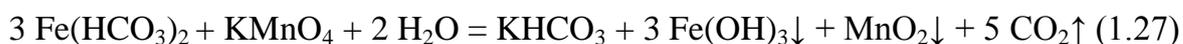


По стехиометрическому расчету расход озона на окисление 1 мг Fe^{2+} составляет 0,42 мг.

Для достижения требуемой степени очистки воды от железа, а также ее обеззараживания, необходимая концентрация озона в воде должна составлять 3,5 мг/л при времени обработки 3-5 мин [41,42].

При озонировании воды первоначально образуется мелкодисперсная взвесь оксидов железа, которая катализирует распад озона. Как правило, озонирование может быть оправдано лишь для водопроводов большой производительности, в основном при заборе воды из поверхностных источников [43].

Для окисления железа в воде применяют также перманганат калия, который добавляют в обрабатываемую воду непосредственно перед фильтрацией, что позволяет быстро и эффективно окислить Fe^{2+} до нерастворимого гидроксида, согласно следующим уравнениям:



В соответствии с приведенными уравнениями реакций на окисление 1 мг Fe^{2+} тратится 0,71 мг перманганата калия.

Реагентным методам очистки воды от железа при применении ряда реактивов присуща высокая эффективность. Так при использовании озона и перманганата калия степень извлечения железа близка к 100%, она ниже для хлора и его производных (до 80-90%). К недостаткам этих методов следует отнести повышенную стоимость и дефицитность реактивов, особенно KMnO_4 и озона.

Следует также отметить, что присутствие в воде органических соединений некоторые реактивы, например Cl_2 , NaClO , ClO_2 могут образовывать соединения повышенной токсичности, загрязняющие воду и понижающие ее качество, в целях повышения которого необходимо вводить дополнительные операции. Таким образом, можно сделать вывод, что указанные обстоятельства существенно ограничивают область применения реагентных методов в процессе обезжелезивания природных вод, заставляя использовать их только в тех случаях, когда отсутствует возможность применения других методов.

Наиболее привлекательными с экологической точки зрения являются безреагентные способы окисления железа, растворенного в воде. Наиболее простым и распространенным методом является аэрация.

Аэрационные методы представляют собой наиболее простой прием обезжелезивания природных вод, заключающийся в насыщении воды кислородом воздуха с целью окисления железа (II) и перевода его в труднорастворимый гидроксид железа (III). Чаще всего этот метод применяют при наличии в воде гидрокарбонатов и сульфатов железа (II) [15,17,20].

К основным аэрационным методам обезжелезивания воды относят:

- “упрощенную аэрацию” с последующим фильтрованием через зернистую загрузку;
- “глубокую аэрацию” с последующим фильтрованием;

- “метод “Виредокс”

Метод упрощенной аэрации основан на способности воды, содержащей железо (II) и растворенный кислород, при фильтровании через зернистый слой (песок, антрацит, керамическая крошка), выделять железо на поверхности зерен, образуя каталитическую пленку из гидроксидов двух- и трехвалентного железа. Эта пленка активно интенсифицирует процессы окисления и выделения железа из воды [42,44].

Метод глубокой аэрации заключается в окислении кислородом воздуха закисного железа (II) с образованием коллоида гидроксида железа, его коагулировании и выделении в осадок в виде нерастворимых соединений с последующей фильтрацией.

При контакте воды, содержащей железо (II), с воздухом, кислород растворяется в воде и окислительный потенциал системы повышается. Если при этом создать условия для удаления части растворенной углекислоты, то рН системы возрастет до значения, обеспечивающего при данном окислительном потенциале выпадение в осадок гидрата окиси железа. При этом, в зависимости от рН воды и наличия в ней окислителей и восстановителей, окисление железа (II) может предшествовать гидролизу, идти параллельно с ним или окислению будут подвергаться продукты гидролиза солей железа (II) [18,19]

Однако, независимо от последовательности процессов окисления и гидролиза, их конечным продуктом является хлопьевидная взвесь гидроксида железа (III).

Глубокая аэрация воды производится различными способами:

- эжектированием воздуха;
- разбрызгиванием воды в воздухе специальными устройствами;
- пропусканием воды через контактные или вентиляторные градирни.
- барботированием воздуха в воду через дырчатые или пористые материалы.

В частности в РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан метод насыщения

воды воздухом посредством барботирования его через диспергирующий материал, в качестве которого были использованы трубчатые мембраны [45].

Достаточно редко используемым методом очистки воды от железа является метод «Виредокс», при котором происходит инъекция в водоносные горизонты воды, обогащенной кислородом воздуха. Образовавшиеся в результате окисления растворенным в воде кислородом нерастворимые соединения железа задерживаются в толще водоносного грунта. При этом методе очистки воды содержание железа в ней изменялось от 10,4-11,8 до 0,1 мг/л [46].

Аналогичный метод исследовался в НИИ ВОДГЕО [17,47]. Сущность его заключается в создании вокруг скважин искусственных окислительных геохимических барьеров путем подачи в пласт кислородосодержащей воды. Доставленный в пласт кислород адсорбируется на водовмещающих породах и при последующей откачке воды окисляет содержащееся в ней железо, которое гидролизует и осаждается в порох пласта.

Имеющийся отечественный и зарубежный опыт испытания технологии внутрипластовой очистки свидетельствует о том, что она приемлема при концентрации железа в подземных водах до 8 мг/дм³, при отсутствии его трудноокисляемых комплексных соединений. При этом более эффективно процесс очистки протекает в следующих породах: песках, песчаниках, гравии и гальке.

Недостатком данного способа является то, что процесс обезжелезивания воды в пласте является трудноуправляемым. Кроме того, по причине коагуляции водосодержащих пород пузырьками воздуха и соединениями железа вблизи водозабора дебит скважин снижается. Вследствие этого через 5-10 лет водозабор резко снижает свою производительность, а через 15-20 лет - ликвидируется [34,48].

Процесс обезжелезивания подземных вод можно интенсифицировать с помощью отстойников, работающих по методу тонкослойного течения обрабатываемой воды [49,50]. В этом случае осаждение осуществляется в

наклоненных к горизонту под углом 45-60° пакетах пластин или труб. Расстояние между пластинами (или диаметр труб) составляет 25-100 мм. Тонкослойное осаждение отличается малыми габаритами аппаратов, простотой в эксплуатации и значительной экономией промывной воды.

Для обезжелезивания подземных вод предложены также схемы, включающие аэрирование с последующим фильтрованием через гранулированную загрузку из магнетита и магнетитовых кварцитов, воды, предварительно аэрированной в магнитном поле [51,52].

Для удаления малых концентраций железа из воды предложен способ, отличающийся тем, что после окисления аэрированием вода проходит через загрузку из волокон поливинилацетата с размером пор 0,01-0,5 мкм, где задерживается гидроксид железа. Регенерацию загрузки осуществляют минеральными кислотами [53].

Компанией ЗАО “Тензор-микрофильтр” разработана и выпускается установка для очистки воды от железа, в которой скорость процесса окисления железа увеличена при помощи устройств специальной конструкции, где за счет дробления воды до брызг субмикронных размеров, при одновременном эжектировании воздуха, происходит резкое увеличение площади соприкосновения воды с воздухом. При исходном содержании железа в воде 40 мг/л удается достичь остаточной концентрации по железу 0,1 – 0,3 мг/л.

При обезжелезивании подземных вод, содержащих до 40 мг/л железа (II), применяют аэратор, в верхнюю часть которого подают обрабатываемую воду, а в нижнюю - сжатый воздух. После такой обработки воду подают на контактный фильтр [32,54].

Существуют электрохимические методы окисления соединений двухвалентного железа с последующей фильтрацией образовавшихся нерастворимых соединений трехвалентного железа. Сущность этого метода заключается в том, что при пропускании обрабатываемой воды между алюминиевыми или стальными пластинами – анодами происходит

растворение металла, в результате чего в воду переходят ионы алюминия или железа, коагулирующие с образованием хлопьев $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$, на поверхности которых адсорбируются ионы, коллоидные и диспергированные соединения железа, а также другие примеси воды. Далее этот осадок отфильтровывают. Установлено в частности [55], что для обезжелезивания воды в качестве анодов целесообразно применять алюминий, а в качестве катодов - медь или латунь.

При обработке природных вод электрохимическим методом наряду с обезжелезиванием достигается их осветление и обесцвечивание, а также обескремнивание и снижение окисляемости. Однако электрохимический метод не нашел широкого применения в практике водоподготовки, т.к. известные в настоящее время установки маломощные.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана электрохимическая установка для одновременного окисления двухвалентного железа и обеззараживания воды. Окисление железа происходит за счет выделяющегося при подводе электрического тока к блоку электрохимического окисления кислорода и активного хлора. В результате соединения трехвалентного железа выпадают в осадок и легко отфильтровываются из воды, а избыток активного хлора служит для обеззараживания воды [56].

Согласно [57] проводят электрообработку очищаемой воды с помощью нерастворимых анодов. При этом низкие катодные плотности тока ($0,3-0,6 \text{ мА/см}^2$) препятствуют выделению газообразного водорода и обеспечивают весомую долю разряда ионов железа (II) и, таким образом, высокий выход реакции.

Для обезжелезивания воды в ряде случаев используют также аппараты, снабженные медными электродами. При этом через очищаемую воду пропускают периодически реверсируемый постоянный ток при условии $0,3 \leq \delta \leq 6$ и $30 \leq T \leq 300$ (где δ – плотность тока на электроде, А/дм^2 , T – период времени между изменениями направления электрического тока, с). За счет

реакции на медных электродах железо активно и эффективно окисляется [58].

Еще одной разновидностью электрохимического метода является наложение на постоянный ток переменного при плотности его $0,05 - 0,2$ А/дм² [59]. Для этого используют обычную схему с разделительным конденсатором и дросселем. Сообщается [59], что при производительности установки 5 л/ч и начальной концентрации железа 5,0 мг/л, его остаточное содержание составляет 0,5 мг/л.

Часто используемым методом для промышленного водоснабжения отдельных, не самых крупных предприятий или отдельных коттеджей, является метод, основанный на каталитическом окислении железа.

Каталитическое окисление железа с последующей фильтрацией применимо для достаточно высокой производительности ($0,5-20,0$ м³/ч и более в зависимости от сорбента, исходных качеств воды, геометрических характеристик резервуара – баллона из стекловолокна или нержавеющей стали). Реакция окисления железа происходит внутри резервуара установки на гранулах “засыпки” – специальной фильтрующей среды с каталитическими свойствами.

На сегодняшний день самыми распространенными каталитическими материалами, как природного, так и искусственного происхождения, является Birm Fine, Manganese Greensand, Pyrolox, МТМ и МЖФ.

В первую очередь каталитические и фильтрующие свойства этих материалов определяются их высокой пористостью, обеспечивающей среду для протекания реакции окисления и обуславливающей возможность абсорбции железа. Кроме того, они способны подщелачивать среду для ускорения процесса окисления двухвалентного железа. Однако процесс каталитического окисления происходит только на поверхности зерен каталитического материала, что приводит к увеличению объема “засыпки”, необходимого для эффективной работы фильтра, и тем самым существенно ограничивает скорость фильтрации. Кроме того, по мере увеличения

химической стойкости и устойчивости к истиранию, значительно увеличивается стоимость каталитической загрузки.

Широко применяется в качестве каталитической засыпки синтетический материал *Virm* – прочный, гладкий алюмосиликатный минерал, полученный из вулканической золы и обработанный диоксидом марганца. Для получения стабильных результатов исходная вода должна иметь концентрацию железа до 3 мг/л, рН от 8.0 до 8.5, содержание аммония менее 0,1 мг/л, не содержать сероводорода, нефтепродуктов и свободного хлора. В очищенной воде можно достичь концентрации железа менее 0,1 мг/л.

Недостатками материала *Virm* являются его высокая склонность к истиранию, из-за чего за год теряется до 10–15 % засыпки, и узкий диапазон рабочих значений рН – 8,0–9,0. Его преимущество – невысокая стоимость.

Manganese Greensand представляет собой пористый носитель (цеолит), в структуру которого введен марганец. Это натриевый глауконит (Na_2Z), предварительно обработанный раствором хлорида марганца, который необратимо поглощается цеолитом:



При последующем контакте с раствором перманганата калия на поверхности частиц образуется слой высших окислов марганца:



В такой форме марганцевый цеолит служит источником кислорода, который окисляет ионы двухвалентного железа до трехвалентной формы.

Регенерация каталитической загрузки проводится раствором перманганата калия с последующей промывкой водой. При максимальных концентрациях марганца в исходной воде до 1 мг/л, величине рН более 7 и концентрации аммония менее 0,1 мг/л в очищенной воде может быть достигнута концентрация марганца менее 0,1 мг/л.

Purolox – это плотный и тяжелый природный песок, содержащий оксиды марганца высших степеней окисления. Из-за его высокой плотности

для промывки фильтров противотоком требуется большой напор промывной воды. Для восстановления рабочей емкости материала не требуется химическая регенерация.

МТМ - легкий пористый материал на основе цеолита в виде гранул с нанесенными на их поверхность оксидами марганца (II). Является аналогом Manganese Greensand по принципу работы, механизму восстановления окислительной способности. Для обычной регенерации достаточно использовать раствор перманганата калия, приготовленный из расчета 1,5 - 2 г (сухого веса) на литр загрузки МТМ.

Компания «Альянс-Нева» разработала и выпускает новый каталитический активный фильтрующий материал – МЖФ - для решения проблемы эффективной очистки воды от ионов тяжелых металлов. МЖФ – гранулированный, пористый материал с развитой удельной поверхностью, являющейся продуктом переработки доломитных пород, состоящий из смеси оксидов и карбонатов кальция и магния, а также оксидов алюминия и кремния. В его порах закреплен каталитически активный компонент - диоксид марганца, равномерно распределенный по объему зерна [60].

Биологическое обезжелезивание применяют, если в воде высокое содержание сероводорода и углекислоты. Такая вода с очень низким показателем рН не может быть очищена от избыточного железа методом упрощенной аэрации. Ее подвергают фильтрации через колонии бактерий, высаженных на медленных фильтрах с песчано-гравийной загрузкой. Затем воду подвергают сорбционной очистке для задержания продуктов жизнедеятельности бактерий и ультрафиолетовому обеззараживанию.

Биологический метод позволяет использовать значительно большую скорость фильтрования по сравнению с традиционными методами (30-35 м/ч вместо 5-7 м/ч) [36,56].

Известно использование двухступенчатого биофильтра для очистки артезианской воды от соединений железа (3-9 мг/дм³) в

полупроизводственных условиях [37,61] Концентрация железа снижалась до 0,1-0,2 мг/дм³.

Предложен также биохимический метод для очистки природных вод от железа, сущность которого заключается в том, что в реакторе, чаще всего на фильтрующей загрузке, высеивают колонии железопотребляющих бактерий, поглощающих железо из воды в процессе своей жизнедеятельности.

Отмирающие бактерии образует на зернах загрузки пористую массу, содержащую окислы железа. Метод успешно использовался в ГДР [20]. В качестве зернистой загрузки может быть использован обычный или кварцевый песок, а также активированный уголь. На этих загрузках выращивают биопленку микроорганизмов типа *Galionella ferruginea*, *Clonothrix fusca*, *Lepthothrix ocharea*, *Lepthothrix echinata* и *Nitrosomas Nitrosobacter*. Воду перед подачей на фильтр обрабатывают кислородом воздуха или смешивают с насыщенной кислородом водой.

Известна станция обезжелезивания воды с расчетной производительностью 500 м³/ч, построенная в г. Страсбурге (Франция) и реализующая процессы биологического обезжелезивания воды [35,62].

Установки биохимической очистки отличаются эффективностью и длительностью эксплуатации. При содержании в исходной воде до 8 мг/л железа остаточные концентрации не превышают 0,05 мг/л.

Практикуют и другие приемы бактериальной обработки. Так, для очистки грунтовых вод от железа, в источник периодически закачивают содержащую кислород воду, аэрированную в оксигенаторе. В результате такого притока кислорода в смеси грунтовой и аэрированной вод успешно развиваются бактерии типа *Lepthothrix ocharea*, *Lepthothrix echinata*, которые и обеспечивают снижение концентрации железа почти до нуля.

Далее рассмотрим способы очистки воды от железа, не требующие предварительного окисления последнего.

Для очистки воды от ионов двухвалентного железа применяются ионообменные смолы - катиониты. Причем все шире на смену природным

ионитам приходят синтетические ионообменные смолы. Эффективность использования ионного обмена при этом значительно возрастает. Катиониты способны удалять из воды не только растворенное двухвалентное железо, но также и другие ионы металлов, в частности, кальций и магний [63].

На катионитовом фильтре может быть задержано находящееся в ионной форме железо:



Однако применение ионного обмена для обезжелезивания ограничивает присутствие в обрабатываемой воде трехвалентного железа, которое быстро «забивает» смолу и плохо оттуда вымывается. Поэтому крайне нежелательно присутствие кислорода или других окислителей в воде, проходящей через ионообменник. По этой же причине ограничен и диапазон значений pH, в которых ионообменная смола эффективна. Кроме того, наличие в воде органических веществ, в том числе органического железа, приводит к быстрому зарастанию ионообменной смолы органической пленкой, служащей питательной средой для бактерий [42,64]. Поэтому ионообменные катиониты обычно применяются для обезжелезивания лишь в тех случаях, когда требуется очистка воды до высокой степени чистоты.

После насыщения ионообменные смолы регенерируют, отмывая соляной, серной кислотами, растворами едкого натра или хлорида натрия.

Недостатком процесса ионного обмена является высокая стоимость ионообменных смол и необходимость использования реагентов для элюирования (регенерации) смол после их насыщения.

Следующим способом очистки воды от железа, не требующим их предварительного окисления до нерастворимых соединений, является сорбционная очистка с использованием активированного угля.

Существует два основных способа такой обработки:

- добавка активированного угля в виде реагента (“углевание” воды)

- фильтрование воды через слой гранулированного зернистого сорбента в сорбционных фильтрах.

Добавление активированного угля происходит за определенное время до фильтрации, необходимое для достаточного взаимодействия обрабатываемой воды с углем.

Среди недостатков сорбционных технологий с применением активированных углей стоит отметить:

- дороговизна материала;
- сложный и трудоемкий процесс регенерации углей;
- время пребывания очищаемой воды в угольной загрузке 10-15мин
- концентрация активированного угля в воде перед фильтрами не должна превышать 5 мг/л.

В последние годы разработана технология производства и использования активированных углеродных волокон в качестве сорбентов для ионов металлов [56].

Большое внимание уделяется также угольно-минеральным сорбентам - перспективным материалам, которые сочетают в себе полезные свойства минеральной матрицы и активных углей. Однако применение этих материалов в водоочистке нецелесообразно из-за их дороговизны.

Следующим способом, не требующим предварительного окисления железа, является мембранный метод. Мембраны применяются для удаления из воды как растворенного, так и коллоидного железа. Мембранные процессы можно классифицировать по размерам задерживаемых частиц на следующие типы:

- микрофильтрационные (MF),
- ультрафильтрационные (UF),
- нанофильтрационные (NF),
- обратноосмотические (RO).

При переходе от микрофильтрации к обратному осмосу размер пор мембраны уменьшается и, следовательно, уменьшается минимальный размер

задерживаемых частиц. При этом чем меньше размер пор мембраны, тем большее сопротивление она оказывает потоку и тем большее давление требуется для процесса фильтрации.

Микрофильтрационные мембраны имеют размер пор 0,1-1,0 мкм.

Ультрафильтрационные мембраны с размером пор от 0,01 до 0,1 мкм удаляют крупные органические молекулы (молекулярный вес больше 10 000), коллоидные частицы, бактерии и вирусы, не задерживая при этом растворенные соли. Такие мембраны применяются в промышленности и в быту и обеспечивают стабильно высокое качество очистки, не изменяя при этом минеральный состав воды.

Нанофильтрационные мембраны характеризуются размером пор от 0,001 до 0,01 мкм. Они задерживают органические соединения с молекулярной массой выше 300 и пропускают 15-90 % солей в зависимости от структуры мембраны.

Обратноосмотические мембраны содержат самые узкие поры. Они задерживают все бактерии и вирусы, большую часть растворенных солей и органических веществ (в том числе железо и гумусовые соединения, придающие воде цветность и патогенные вещества), пропуская лишь молекулы воды небольших органических соединений и минеральных солей с небольшой молекулярной массой.

Однако мембранные методы являются дорогостоящими и редко используются для обезжелезивания. Кроме того, мембраны легко подвергаются “зарастанию” органической пленкой и “забиванию” поверхности нерастворимыми частицами, в том числе ржавчиной, а также поглощают растворенное двухвалентное железо и теряют способность эффективно задерживать другие вещества [65,66]. Применение мембранных методов при водоподготовке оправдано там, где просто необходима высокая степень очистки воды, в том числе и от железа, например, в медицинской или пищевой промышленности.

Способ очистки воды от железа путем фильтрования через модифицированную загрузку нельзя полностью отнести ни к одной из перечисленных выше двух групп. Поскольку в нем имеются признаки обеих групп, т.к. наряду с очисткой от неокисленных форм железа происходит их частичное окисление.

Суть метода заключается в том, что на поверхности зерен загрузки образуется пленка, которая адсорбирует из воды железо, а так же способствует его каталитическому окислению. В качестве зернистых загрузок используются песок, цеолит, керамзит, антрацит, винипласт, полистирол и другие носители.

Один из механизмов образования пленки заключается в следующем. “Загрузку” обрабатывают раствором FeSO_4 и FeCl_3 . На отрицательно заряженной поверхности зерен адсорбируются $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, постепенно агломерируя и покрывая всю поверхность загрузки. При фильтровании происходит адсорбция железа на поверхности пленки с последующим окислением. Условия применения: содержание Fe^{2+} в воде до 6-10 мг/л, рН - более 6,7 [67].

При содержании в воде свободной углекислоты выше 50 мг/л, железистая пленка на зернах загрузки не образуется, потому что все железо (II) находится в виде растворимой соли $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. При высоком значении рН происходит быстрое окисление двухвалентного железа в трехвалентное.

Исследования показали, что только присутствие железа (II) в воде, поступающей в фильтр, обеспечивает образование пленки и высокий эффект обезжелезивания [63]. Например, если все железо в воде находится в виде Fe (II), то пленка образуется через 5,5 суток, а если 64% от общего железа - через 12 суток, при отсутствии железа (II) - она не образуется совсем.

Наиболее распространенными способами фильтрования через модифицированную загрузку являются:

1. Метод фильтрования на каркасных фильтрах [64].

2. Фильтрация на патронных фильтрах [33,68]. Сущность метода заключается в том, что в содержащую двухвалентное железо воду вводится воздух для растворения кислорода. Вода движется в направлении фильтрующего элемента через слой гидроокиси железа, сформированный на патроне фильтра.

Сначала происходит фильтрация с постепенным закупориванием пор фильтрующей перегородки. Затем начинается фильтрация с образованием первоначального слоя осадка, и на этом заканчивается процесс зарядки фильтров и начинается фильтрация с обезжелезиванием воды [63].

Метод "сухой" фильтрации. Суть метода заключается в фильтрации водо-воздушной смеси, создаваемой нагнетанием воздуха через незатопленную фильтрующую загрузку, с последующим отсосом из поддонного пространства. При этом создается турбулентный режим движения смеси, что способствует качественному контакту воды с поверхностью зерен контактной массы [69]. На зернах фильтрующей загрузки формируется адсорбционно-каталитическая пленка из соединений железа, повышающая эффективность процесса обезжелезивания [17,25].

Был разработан способ обезжелезивания воды фильтрацией через незатопленную загрузку с большим избытком воздуха по напорной прямоточной схеме или обычным фильтрацией в открытом фильтре [45,70].

Метод обезжелезивания воды путем фильтрации через омарганцованный песок предусматривает формирование на поверхности зерен "загрузки" пленки, состоящей из MnO_2 – 72,45% и MnO – 2,33%, Mn_2O_3 – 2,84%, K_2O – 7,8%, H_2O – 14,54%. Адсорбционно-каталитическая способность пленки снижается при уменьшении концентрации в ней MnO_2 [71]. Преимущество получаемых пленок-сорбентов, состоящих в основном из оксидов марганца, заключается в более плотной структуре сорбирующей пленки, объем которой в 4-5 раз меньше пленок, образовавшихся из $Fe(OH)_3$ [64].

При выборе фильтрующих материалов, используемых в процессах обезжелезивания воды, есть возможность использования широкого спектра материалов от традиционных (кварцевый песок, каменный уголь, мраморная крошка и т.п.) до специальных, таких как доломит, активированный уголь, полимеры. Это обстоятельство делает метод очистки природных вод от железа фильтрованием чрезвычайно привлекательным, т.к. позволяет, варьируя загрузки, добиваться большей селективности, снижая при этом стоимость получения самих загрузок.

Наиболее простым, дешевым и экологически рациональным способом удаления железа из природных вод можно считать способ окисления кислородом воздуха. Недостатком данного способа является необходимость длительной (до нескольких суток) выдержки обрабатываемой воды в контакте с воздухом [72], насыщающим ее кислородом. При этом скорость процесса окисления растворенного в воде двухвалентного железа в значительной степени зависит как от концентрации растворенного в воде кислорода, так и от площади поверхности раздела фаз вода-воздух.

1.4 Волновая и кавитационная обработка воды

1.4.1 Кавитационная обработка воды и ее практическое применение в технологических процессах

Для облегчения возникновения процесса кавитации в воде необходимо наличие в ней растворенных газов, которые влияют на образование кавитационных пузырьков весьма сложным образом [73].

По способу генерирования кавитация может быть акустической и гидродинамической [74].

Акустическая кавитация возникает при распространении ультразвуковых волн в жидкости. В результате переменных давлений, создаваемых в объеме жидкости источником ультразвуковых колебаний,

происходят разрывы сплошности жидкости [75], вследствие того, что жидкости легко «выдерживают» большие сжатия, но чрезвычайно чувствительны к растягивающим напряжениям.

Для получения кавитации акустическим способом требуются дорогостоящие ультразвуковые генераторы, но при этом явление кавитации возникает только в непосредственной близости от самого источника звуковых волн. Следует отметить, что это, в свою очередь, приводит к разрушению ультразвукового генератора, снижая его надежность и работоспособность. Интенсивность ультразвука, требуемая для образования кавитации, зависит от частоты колебаний и природы самой жидкости [76].

Гидродинамическая кавитация возникает в турбулентных потоках жидкости в моменты разрыва ее сплошности [75]. Одним из примеров генерирования гидродинамической кавитации можно считать прохождение потока жидкости через местное сужение с последующим резким расширением.

В результате гидродинамической кавитации происходит ряд эффектов:

- излучение звуковых импульсов;
- дегазация;
- люминесценция;
- диспергирование;
- изменение электропроводности;
- изменение электрического потенциала и др.

Под люминесценцией понимают свечение кавитационной области вследствие развития высоких давлений и температур внутри кавитационных пузырьков при их схлопывании. Теоретически возможное давление внутри схлопывающихся кавитационных пузырьков может достигать 50000 атм. при температуре 50000 °С, если внутри пузырьков отсутствуют пары жидкости и растворенные в ней газы [77].

В реальных условиях фиксируются давления до 10000 атм. при температурах до 10000 °С.

Часто наблюдаемый сине-голубой свет сонолюминесценции примерно соответствует теоретическому излучению «абсолютно чёрного тела» при температуре 6000 °С, хотя мы можем не видеть более «высокотемпературной» ультрафиолетовой составляющей, активно поглощаемой жидкостью [78].

Сравнительная оценка интенсивности кавитационных процессов, вызванных использованием гидродинамических и акустических кавитаторов показывает, что применение гидродинамической кавитации дает возможность более полно использовать энергию, затрачиваемую на ее образование [79]. Следовательно, КПД гидродинамической кавитации значительно превышает КПД акустической.

Следует отметить, что явление кавитации, кроме различных нежелательных последствий, обладает рядом полезных свойств, применяемых в различных технологических процессах.

При коллапсе кавитационного пузырька сам пузырек становится «уникальным микрореактором», где протекают различные физико-химические процессы. При гидродинамической кавитации происходит одновременное протекание процессов механического диспергирования как жидких, так и твердых компонентов потока (размер частиц порядка 1 мкм) и интенсивного турбулентного перемешивания [80,81].

В зависимости от внешних условий схлопывания пузырьков могут происходить по-разному. Наиболее вероятной является схема несимметричного схлопывания кавитационного пузырька с образованием микроструи жидкости, обладающей высокой скоростью, а, следовательно, и ударной силой. Многократно повторяющиеся удары микроструй жидкости, имеющих скорость 100-500 м/с, являются причиной эрозии твердых тел рядом с местами образования кавитации. [80]. Данное свойство кавитации активно применяют для очистки различных поверхностей от продуктов коррозии [82-84]. Также за счет микрогидроударов, возникающих при

коллапсе кавитационных пузырьков, очищают различные детали, получают очень устойчивые эмульсии и т.д. [85,86].

Наряду с этим предложены способы очистки нефтезагрязненных вод [87-89] и сточных вод [86,90-94] с применением кавитационной обработки.

Работы [94-95] показывают, что различные технологические процессы на основе кавитационной обработки являются наиболее экономичными и производительными, а вот время обработки может по разному влиять на результат, т.к. увеличение времени обработки не всегда ведет к увеличению технологического эффекта.

Исходя из всего вышперечисленного, при применении явления кавитации для интенсификации различных технологических процессов необходимо учитывать все аспекты проведения каждого технологического процесса (давление, температуру, химический и фазовый состав перекачиваемой среды, наличие в ней твердых частиц и растворенных газов, и т. д.).

1.4.2 Физико-химические процессы в воде при ее кавитационной обработке

Физический эффект кавитационной обработки водных растворов заключается в следующем. В местах схлопывании кавитационных пузырьков локально возникают высокие давления (до 10000 атм.), температуры (1000-10000° С) и образуются волны разрежения-сжатия [96].

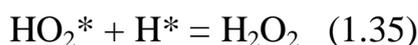
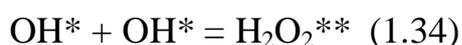
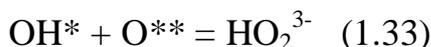
При кавитационной обработке воды изменяются ее физико-химические свойства, увеличивается рН воды, происходит процесс активации. В результате чего такая вода локально превращается в активный растворитель даже труднорастворимых веществ без введения дополнительных химических добавок [81,97,100-103].

Показано, что вследствие столкновений молекул воды, обладающих значительной кинетической энергией, с другими молекулами происходит разложение молекул воды до OH^* и H^* [104-107,108].

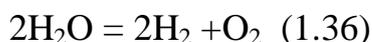
Реакция протекает по свободно-радикальному механизму с образованием на первой стадии гидроксильных радикалов OH^* , которые, в свою очередь, порождают разветвленную цепную реакцию:



В качестве промежуточных продуктов может образоваться H_2O_2



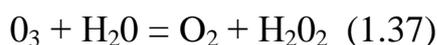
Возможным источником свободного кислорода в кавитационной камере можно считать термическое разложение молекул воды:



При наличии в кавитационном пузырьке достаточного количества кислорода или водорода могут осуществляться реакции трансформации радикалов. Присутствие радикалов H^* и OH^* при сонолизе воды было доказано методом "спиновых ловушек". Каждый из этих ультрахимических процессов осуществляется за время между двумя столкновениями частиц порядка 10^{-14} с. [109-111].

Также в кавитационной камере не исключается образование озона, являющегося сильным окислителем. Наличие озона и пероксида водорода в реакционной среде может приводить к деструкции и окислению органических загрязнителей [112,113].

Наличие озона в водах приводит, в первую очередь, к протеканию реакций присоединения его к двойной или простой связи в углеводородах. В водных растворах возможно протекание реакции:



Пероксид водорода может инициировать процесс распада озона с образованием гидроксильного радикала. Это подтверждается изменением рН и электропроводности растворов. Изменение величины рН с 6,0 до 6,5 свидетельствует об образовании гидроксил - ионов в процессах озонирования [114].

Присутствие примесей в системе может как ослабить, так и интенсифицировать процесс кавитации [115]. Примеси могут быть инертными твердыми частицами или проявлять каталитическую активность, увеличивая скорость реакции взаимодействующих частиц. Присутствие твердых частиц способствует образованию дополнительных центров для зарождения кавитации, увеличивая кавитационную активность, а, следовательно, и химические эффекты.

В [116] подтверждено, что солевой состав среды оказывает влияние на химические процессы, протекающие при кавитации. В частности, присутствие солей уменьшает давление насыщенных паров жидкости и увеличивает поверхностное натяжение, что в свою очередь приводит к увеличению интенсивности схлопывания кавитационных пузырьков [117,118].

Как видно из литературы, существует достаточно много различных мнений по поводу протекающих взаимодействий в гидродинамической камере. Данные взаимодействия нельзя объяснить лишь кавитационным перемешиванием компонентов обрабатываемой среды. Это подтверждается протеканием химических превращений, не идущих без воздействия кавитации.

Химические процессы, происходящие в воде при гидродинамической и акустической кавитации одинаковы, но объем воды, подвергающийся воздействию кавитации, значительно отличается [119-122]. При генерировании гидродинамической кавитации процесс окисления активными частицами можно реализовать во всем потоке обрабатываемой воды, а при

акустической кавитации эта зона будет только вблизи излучателя ультразвука.

1.4.3 Влияние кавитационной обработки воды на энергию активации

Протекание химических процессов связано с разрывом и образованием новых межатомных связей. Этот процесс связан с энергетическими затратами на преодоление внутримолекулярных сил взаимодействия, поэтому каждому элементарному процессу соответствует определенное значение энергии активации (E_a). Частица может участвовать в процессе только в том случае, если ее энергия станет большей, чем энергия активации процесса E_a [123]. Следует отметить, что при даже незначительном изменении энергии активации и температуры кинетика химических процессов может существенно изменяться.

Воздействие на величину энергии активации происходит по двум основным механизмам.

По первому механизму влияние силового поля приводит к появлению в обрабатываемой среде градиента потенциальной энергии, вследствие чего глубины потенциальных ям становятся разными. Их неравенство приводит к появлению дрейфовой составляющей движения частиц [124].

По второму механизму при растяжении или сжатии обрабатываемой среды происходит изменение межмолекулярного расстояния, что в свою очередь вызывает изменение энергии межмолекулярной связи, от которой напрямую зависит изменение энергии активации физико-химических процессов.

В работах [122] предположили, что активность воды – следствие нарушения ее структуры. Вблизи схлопывающегося кавитационного пузырька происходит локальное высвобождение энергии (образование мощных полей давлений и температур), в результате чего нарушаются связи

в кластерах воды, что приводит к увеличению подвижности молекул воды. Вследствие роста подвижности увеличиваются амплитуды колебаний атомов, происходит изменение фаз колебаний соседних молекул, возбуждение электронов у водорода и кислорода при переходе их на более высокий потенциальный уровень энергии. Происходящее энергетическое изменение, существующее достаточное время, позволяет считать данное состояние активным.

В работах [126] показано, что при активации веществ в дезинтеграторе в электронной оболочке их атомов, с некоторого энергетического уровня, происходят достаточно стабильные изменения.

По данным [125], если в процессе коллапса кавитационного пузырька на конечных стадиях его схлопывания образуются достаточно высокие температуры, то может происходить возбуждение и ионизация молекул инертных газов в кавитационной полости [127,128]. При взаимодействии молекул благородных газов с водой происходит процесс передачи энергии возбуждения к молекулам воды [129,130]. Вследствие того, что энергия возбуждения молекул воды меньше энергии возбуждения атомов газов, обратная передача энергии происходит не может [109-111].

Так как возбужденные молекулы воды неустойчивы (10^{-9} с), они возвращаются в первоначальное состояние или рассеивают энергию при столкновениях с другими частицами в виде тепла или излучения в виде фотонов. Помимо этого, возбужденная молекула воды может также диссоциировать [129,130].

Применение активированной воды, полученной при кавитационной обработке, увеличивает урожайность с/х культур 10-15 % [131-133] и положительно влияет на растения и живые клетки [22,26,40,41,43,57,68].

1.4.4 Обеззараживающий эффект кавитационной обработки воды

По расчетным данным уровень кавитационного воздействия на некоторые микроорганизмы можно считать достаточным для их разрушения [134].

В работах [135] показано, что гидродинамическая кавитация оказывает дезинфицирующее действие на микроорганизмы, причем его эффективность прямо пропорциональна интенсивности кавитации. При увеличении интенсивности кавитации рост микроорганизмов замедляется [57,68].

В результате кавитационной обработки воды, содержащиеся в ней микроорганизмы, к примеру, кишечной палочки, при условии, что клетка имеет сферическую форму и находится в непосредственной близости от коллапсирующего кавитационного пузырька, испытывают касательные напряжения, сдавливания, градиентные сдвиги, адиабатический и термошок [134]. В результате чего в клеточной оболочке возникают деформации растяжения, приводящие к ее разрыву.

Под действием радиальных сил клетка может быть частично вдавлена в объем пузырька или испытывать воздействие со стороны нескольких расширяющихся кавитационных пузырьков.

Процесс разрушения клеток, который достаточно хорошо описан в [136], дает объяснение обеззараживающего действия кавитации при обработке питьевой воды. С данным механизмом согласуются также результаты экспериментов с клетками стрептококка и дрожжевой клетки *Kluveromyces fragilis* [137].

Применение активированной воды, полученной в результате кавитационной ее обработки, способствует удалению вирусов из тканей, пораженных инфекцией [138].

Еще один бактерицидный эффект, вызванный кавитационной обработкой воды, связан с возможностью образования в ней перекиси водорода.

Исследования, проведенные в [127], показали, что величина затрат при использовании кавитационного обеззараживания примерно в 10 раз ниже, чем при использовании озонирования, в 3 раза - чем при хлорировании и в 1,6 раза ниже, чем при использовании ультрафиолетового облучения для обеззараживания.

1.4.5 Волновая обработка воды

Как было указано выше, процесс схлопывания кавитационных пузырьков сопровождается возникновением волн разрежения-сжатия, распространяющихся в объеме жидкости со скоростью звука. Кроме того, при использовании волновых гидродинамических устройств (ВГУ) для реализации процесса гидродинамической кавитации, при определенных режимных параметрах возникают пульсации волн давления с постоянной частотой и средней амплитудой. Вследствие этого процессы, протекающие в обрабатываемой жидкой среде при использовании ВГУ в общем случае можно именовать волновой обработкой среды. Изучением закономерностей протекания этих процессов занимается волновая механика.

Теоретические основы волновой механики были заложены советскими учеными из института машиноведения под руководством профессора Ганиева в 80-х годах прошлого столетия. Ими была предложена принципиальная конструкция и разработан математический аппарат для расчета волновых гидродинамических устройств (ВГУ), использующих энергию перекачиваемой жидкости для реализации волновых и кавитационных явлений в обрабатываемой среде.

При этом наибольший эффект может быть достигнут при определенном сочетании параметров воздействия на многофазную среду и динамических свойств самой среды [75,139].

Из работ группы ученых под руководством профессора Ганиева Р.Ф. [149-152], известно, что такие устройства были опробованы для

интенсификации тепло-массообменных процессов для решения разных технологических задач, в том числе для насыщения жидкости газом [140].

На рисунке 2 представлена принципиальная схема волнового гидродинамического устройства, использованного в работах [149-151].

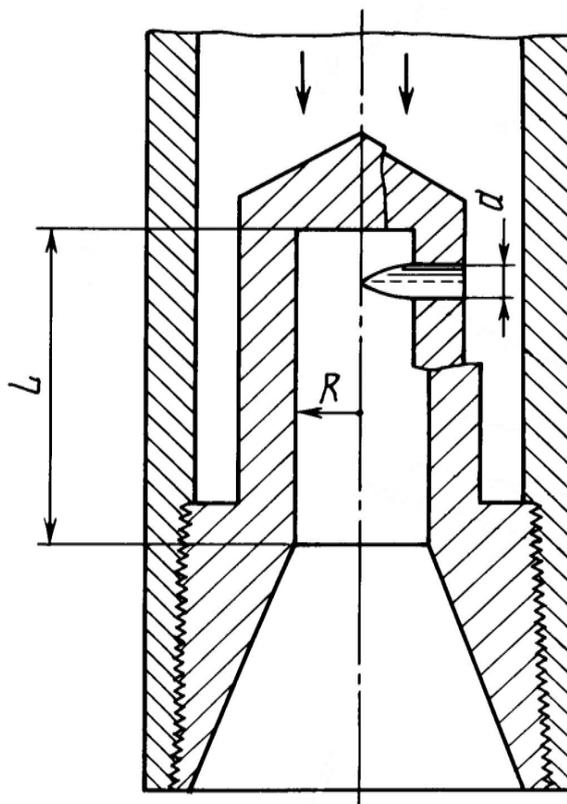


Рис. 2. Принципиальная расчетная схема ВГУ

L – длина рабочей камеры

R – радиус рабочей камеры

d – диаметр входных тангенциальных каналов

Волновое гидродинамическое устройство включает в себя рабочую камеру с определенными геометрическими параметрами, в которую через входные тангенциальные каналы поступает жидкость. Жидкость, поступающая из тангенциальных каналов в рабочую камеру по касательной к ее внутренней цилиндрической поверхности, меняет свою траекторию, создавая разрежение по оси рабочей камеры за счет возникновения в потоке центробежных сил и образования радиального градиента статического

давления, что при достаточно больших скоростях потока приводит к образованию кавитационной каверны и вызывает пульсации волн давления с определенной частотой и амплитудой [152]. При этом скорость жидкости у стенки рабочей камеры значительно превышает ее среднее значение, а у оси происходит резкое падение давления и выделение мельчайших пузырьков газов из жидкости.

Учеными из группы профессора Ганиева Р.Ф. было установлено оптимальное отношение площади поперечного сечения к площади боковой поверхности рабочей камеры ВГУ:

$$\frac{S_3}{S_4} = 0.325 \frac{L^4 Q^3}{S_5^3 R^4} \left[\frac{N}{\left(M - \frac{1}{2} \xi_2 \frac{Q^2}{S_5^2} \right) \left(M + N - \frac{1}{2} \frac{Q^2}{S_5^2} \right)} \right]^{1.5}, \quad (1.38) \text{ где}$$

Q – расход жидкости $\text{м}^3/\text{с}$,

S_5 – суммарная площадь сечения входных тангенциальных каналов, м^2 ;

S_4 - площадь боковой поверхности рабочей камеры, м^2 ;

S_3 - площадь поперечного сечения рабочей камеры, м^2 ;

L - длина рабочей камеры, м ;

R - радиус рабочей камеры, равный $\sqrt{\frac{S_3}{\pi}}$, м ;

d - диаметр входных тангенциальных каналов, м , равный $2\sqrt{\frac{S_5}{n\pi}}$, где

n – количество тангенциальных каналов в рабочей камере;

P_0 - давление нагнетания жидкости в подающем трубопроводе, Па ;

ρ - плотность жидкости, прокачиваемой через ВГУ, $\text{кг}/\text{м}^3$;

H - высота столба жидкости в подводящем трубопроводе, м ;

ξ_2 - коэффициент гидравлических потерь во входных тангенциальных каналах (коэффициент Дарси);

$$N = \frac{Q^2}{S_5^2} \cos^2 \left[\arcsin \left(1 - \frac{d}{2R} \right) \right];$$

$$M = \frac{P_0}{\rho} + gH ;$$

При определенных значениях скорости потока в тангенциальных входных каналах и геометрических параметров рабочей камеры в последней образуется совершающая автоколебания кавитационная каверна, от которой постоянно отрываются кавитационные пузырьки, которые сносятся исходящим потоком в диффузор, где происходит их схлопывание, приводящее к созданию мощных волн давления, заданная частота следования которых (Ω) определяется формулой [152]:

$$\Omega = \left[\frac{6\sqrt{\pi}Q^2}{S_5 S_3} + \left(\rho M - \frac{1}{2} \xi_2 \frac{Q^2}{S_5} \right) \frac{1}{\rho(R - r_k)} \right]^{0.5}, \quad (1.39)$$

где:

P – давление жидкости на входе в волновое устройство Па, равное $P_0 + \rho \cdot g \cdot H$;

r_k – радиус кавитационной каверны, м.

1.5 Заключение и постановка задачи

Одним из простых и экологически целесообразных способов очистки природных вод от железа является окисление последнего кислородом воздуха с последующей очисткой воды от образовавшихся нерастворимых соединений трехвалентного железа с помощью разнообразных фильтров. Основным недостатком такого способа очистки является необходимость

длительной (до нескольких суток) выдержки обрабатываемой воды в контакте с воздухом, насыщающим ее кислородом, т.к. лимитирующей стадией процесса является взаимодействие двухвалентного железа с кислородом, растворенным в воде и с кислородом воздуха на границе раздела фаз вода-воздух [144].

Таким образом, наиболее простым способом интенсификации процесса окисления двухвалентного железа кислородом воздуха может считаться существенное увеличение поверхности контакта фаз вода-воздух. В различных типах устройств этого добиваются разными способами. Например:

- принудительной эжекцией воздуха в воду. Воздух диспергируется при смешивании с потоком жидкости [140].
- принудительным диспергированием жидкости в потоке воздуха. Сначала поток жидкости диспергируется до капельного состояния и затем смешивается с потоком воздуха [141].
- с помощью волновой обработки водо-воздушной смеси, приводящей к ультратонкому диспергированию пузырьков воздуха в воде [129,130,142,143].

Обзор существующих способов очистки воды от железа [144] за счет увеличения поверхности ее контакта с воздухом при эжектировании последнего или барботировании его через мембраны позволяет сделать вывод о необходимости существенного уменьшения среднего размера диспергированных в воде пузырьков с целью увеличения удельной поверхности контакта фаз и уменьшения скорости всплытия пузырьков (с помощью керамических мембран удается получить пузырьки воздуха размером 350 – 450 микрометров, при скорости всплытия 0,0668-0,1102 м/с [145].

Добиться значительного увеличения поверхности контакта воды с воздухом возможно либо за счет создания медленно оседающего «тумана» из достаточно мелких капелек воды, либо за счет образования в воде достаточно

мелких медленно всплывающих пузырьков воздуха. С точки зрения простоты аппаратурно-технологического оформления процесса и его экономической эффективности более перспективным представляется диспергирование в воде пузырьков воздуха.

Добиться этого возможно с помощью волновой обработки воды, в ходе которой при определенном сочетании таких параметров, как физико-химические свойства водо-воздушной смеси и гидродинамические параметры ее движения происходит резкое возрастание степени диспергирования воздуха (увеличение удельной площади контакта фаз вода-воздух) и быстрое насыщение воды кислородом воздуха [146,147]. Как следствие, волновая обработка должна способствовать интенсификации процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в воде.

Привлекательность применения волновой обработки для очистки воды от растворимых соединений железа связана, в первую очередь, с отсутствием необходимости использования химических реагентов, возможностью обработки воды с различным содержанием железа, долговечностью и простотой конструкции используемого оборудования, а также возможностью обработки больших объемов воды за короткий промежуток времени [148].

Таким образом, целью данной работы была выбрана интенсификация процесса очистки природных вод от растворенных соединений железа с использованием волновых гидродинамических устройств. Для этого необходимо было решить следующие задачи: исследовать влияние режимов волновой обработки на скорость процесса окисления железа, подобрать оптимальные геометрические параметры волновых гидродинамических устройств (ВГУ) и режимы волновой обработки, определить оптимальные режимы процесса фильтрации воды, прошедшей волновую обработку, для достижения норм ПДК по содержанию железа.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика определения массовой концентрации ионов железа в воде спектрофотометрическим методом.

2.1.1 Определение массовой концентрации Fe^{2+} в водном растворе

Концентрация ионов Fe^{2+} в обрабатываемой воде определялась в соответствии с руководящим документом РД 52.24.521-2009, зарегистрированным ЦМТР ГУ НПО “Тайфун” 10.06.2009 года. Суть метода заключается в том, что ионы Fe^{2+} в кислой среде (рН около 4) взаимодействует с 1,10-фенантролином с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса о-фенантролина сульфата с железом с максимумом в спектре поглощения при 510 нм.



Выполнение измерений.

Все используемые для анализа растворы готовились согласно руководящему документу РД 52.24.521-2009.

Мембранный фильтр с размерами пор 0.45 мкм кипятили в течении 3 - 5 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, а затем в дистиллированной воде.

Далее отбирали 200-250 мл исследуемой воды и фильтровали через предварительно очищенный мембранный фильтр.

Перед отбором пробы для анализа отфильтрованной воды пипетку несколько раз промывали в анализируемой отфильтрованной воде.

Затем отбирали 25 см³ отфильтрованной воды в колбу с притертой пробкой, добавляли 3 см³ буферного раствора, 1 см³ раствора 1,10-фенантролина, перемешивали, затем добавляли 1 см³ раствора трилона Б, вновь перемешивали, и закрывали колбу. После этого добавляли те же реактивы в колбу с 25 см³ дистиллированной воды для проведения холостого опыта. Содержимое обеих колб доводили до 50 см³ дистиллированной водой,

перемешивали и через 15-20 минут проводили измерение оптической плотности образовавшегося соединения.

Измерение оптической плотности стабилизированных окрашенных 1,10-фенантролином комплексов железа (II) проводили на спектрофотометре СФ-2000 (ЗАО “ОКБ СПЕКТР”, Санкт-Петербург, Россия), при длине волны 510 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см.

Строили калибровочный график, вычитая оптическую плотность холостой пробы из оптической плотности пробы. По калибровочному графику находили концентрацию ионов Fe^{2+} .

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяли измерение с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до 50 см^3 дистиллированной водой. Объем аликвоты (от 1 см^3 до 25 см^3) выбирали таким образом, чтобы концентрация железа (II) в разбавленной пробе находилась в диапазоне от $0,2\text{ мг/дм}^3$ до $0,5\text{ мг/дм}^3$.

Вычисление результатов измерений.

По градуировочной зависимости находили массовую концентрацию ионов Fe^{2+} , отвечающую полученному значению оптической плотности. Массовую концентрацию ионов Fe^{2+} (X), мг/дм^3 , в анализируемой воде рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot K}{V}, (2.1)$$

где:

C - массовая концентрация ионов Fe^{2+} , найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3 ;

K - коэффициент, учитывающий систематическую погрешность; $K = 0,93$, если “C” принимает значения менее $0,13\text{ мг/дм}^3$, в других случаях $K = 1$;

V - объем аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см^3 .

2.1.2 Определение массовой концентрации общего железа в водном растворе

Метод определения массовой концентрации общего железа основан на переводе всех ионов железа в двухвалентные путем кипячения с раствором гидрохлорида гидроксилamina,



с последующим взаимодействием ионов Fe^{2+} с о-фенантролином с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса о-фенантролина сульфата с железом с максимумом поглощения при 510 нм.



Выполнение измерений.

Отбирали 50 см³ фильтрованной анализируемой пробы или меньший объем, в зависимости от предполагаемого содержания железа. Приливали 1 см³ 10 %-го раствора гидрохлорида гидроксилamina и кипятили до уменьшения объема примерно наполовину. Пробу охлаждали, затем содержимое переливали в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводили дистиллированной водой до метки. Дальнейший анализ проводили в соответствии с определением концентрации двухвалентного железа, приведенным в п.2.1.1.

2.2 Методика приготовления модельных растворов

Для проведения экспериментов по изучению влияния режимов волновой обработки на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} готовили модельные растворы сульфата железа (II) марки «Ч» в различных типах вод.

Выбранную для каждого отдельного эксперимента воду перед началом эксперимента термостатировали в открытом сосуде при перемешивании в течение 4 часов для достижения равновесной концентрации растворенного в ней кислорода.

Далее в термостатируемый раствор добавляли расчетное количество сульфата железа (II) марки «Ч» для получения модельного раствора с необходимой концентрацией ионов Fe^{2+} .

2.3 Методика определения pH обрабатываемой воды процесса окисления Fe^{2+}

Определение pH обрабатываемой воды до и после волновой обработки проводили при помощи лабораторного анализатора жидкости АНИОН 4102 (ООО НПП «Инфраспак-Аналит», Новосибирск, Россия).

2.4 Методика измерения электропроводности обрабатываемой воды

Измерение электропроводности проводили при помощи кондуктометра HI23151 («HANNA instruments», Германия) следующим образом. В химический чистый стакан емкостью 200 мл отбирали пробу исследуемого водного раствора, опускали в стакан зонд, при этом отверстия муфты должны были быть полностью погружены. Слегка постукивали зондом по дну стакана, чтобы удалить попавшие внутрь муфты пузырьки воздуха. Далее при помощи кнопок на приборе выбирали предел измерения. Значение электропроводности водного раствора, измеренное при помощи прибора, отображалось на его дисплее.

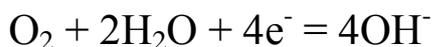
2.5 Методика определения содержания растворенного в воде кислорода

Измерение концентрации кислорода в воде проводили с помощью прибора АКПМ-02 (Анализатор Кислорода Портативный Многофункциональный, сертификат RU.C.31.002.A № 26765) с сенсором АСсО₂-05, фирмы “ООО «Альфа БАССЕНС», Москва, Россия.

Сенсор обладает высокой селективностью к кислороду и не подвержен влиянию других электрохимически активных газов, ионов, органических молекул и окислительно-восстановительных систем, присутствующих в анализируемой воде.

Для данного типа сенсора не требуется внесение коррекции на температурную зависимость коэффициента растворимости кислорода в исследуемой воде, т.к. амперометрический сенсор АСсО₂-05 снабжен системой термокомпенсации, учитывающей изменения газопроницаемости мембраны и растворимости кислорода в воде в зависимости от температуры.

Работа анализатора основана на катодной поляризации – 600 мВ относительно вспомогательного электрода и измерении тока, возникающего в результате электрохимической реакции восстановления кислорода из исследуемой воды, протекающей по схеме:



Полученный при измерениях сигнал с АСсО₂-05 прямо пропорционален массовой концентрации растворенного кислорода в анализируемой воде.

Сигналы сенсора и датчика температуры усиливаются, нормируются и оцифровываются. После расчета и внесения автоматической коррекции на температурную зависимость коэффициента проницаемости кислорода в газопроницаемой мембране и температурную зависимость коэффициента растворимости кислорода в воде, результат отображается на дисплее анализатора в заранее выбранных единицах измерения.

2.6 Методика определения размера и скорости всплытия пузырьков диспергируемого воздуха

По литературным данным, определение размеров и скорости всплытия проводилось для пузырьков сферической формы.

Для определения размеров пузырьков применяли фотографический метод, в котором с помощью оптического микроскопа МБС-10, оснащенного фотоприставкой МФУ (ОАО Лыткаринский завод оптического стекла”, Московская область, Россия) были получены фотографии пузырьков диспергированного в воде воздуха.

Полученные при помощи оптического микроскопа фотографии обрабатывались и анализировались при помощи программного обеспечения “ImageScope Color”.

Данное программное обеспечение на основании анализа полученных данных с фотографий с учетом их масштаба отображало результат в виде графика по процентному распределению диспергированных в воде пузырьков воздуха в зависимости от их размера. На основании полученной гистограммы делали вывод о среднем размере полученных диспергированных пузырьков воздуха в воде.

Скорость всплытия диспергированных пузырьков воздуха в воде определяли двумя следующими методами.

Первый метод. При помощи оптического микроскопа МБС-10, оснащенного фотоприставкой МФУ делали видеозапись всплытия диспергированных в воде пузырьков воздуха, расположенных в фокусе, на фоне микрометрической шкалы. Анализируя время и пройденное расстояние отдельными пузырьками, определяли среднюю скорость всплытия диспергированных в воде пузырьков воздуха.

Второй метод заключался в измерении времени, за которое полностью рассеивается “туман” из диспергированных пузырьков воздуха в ёмкости с водой. Зная высоту этой емкости, рассчитывали скорость всплытия пузырьков воздуха.

2.7 Методика регистрации спектров звуковых частот, генерируемых ВГУ

Для регистрации спектров звуковых частот, образующихся в процессе волновой обработки воды, применяли анализатор спектра высокого разрешения AU19-U2 (частота дискретизации 250кГц) и гидрофон ВС-312 (стандарт IEEE P1451.4) (оба производства ЗАО "Электронные технологии и метрологические системы", Москва, Россия), который был установлен в ячейку с ВГУ. Данные с анализатора спектра регистрировались на персональном компьютере и обрабатывались с помощью программного обеспечения, поставляемого в комплекте с анализатором спектра.

Для регистрации спектра звуковых частот, генерируемых при работе ВГУ в обрабатываемой воде, датчик анализатора спектра помещали в непосредственной близости (5 см) от ВГУ. Сигнал, полученный от датчика, обрабатывался с помощью программного обеспечения "ZETLab" после чего отображался на экране в виде графика амплитудно-частотной характеристики.

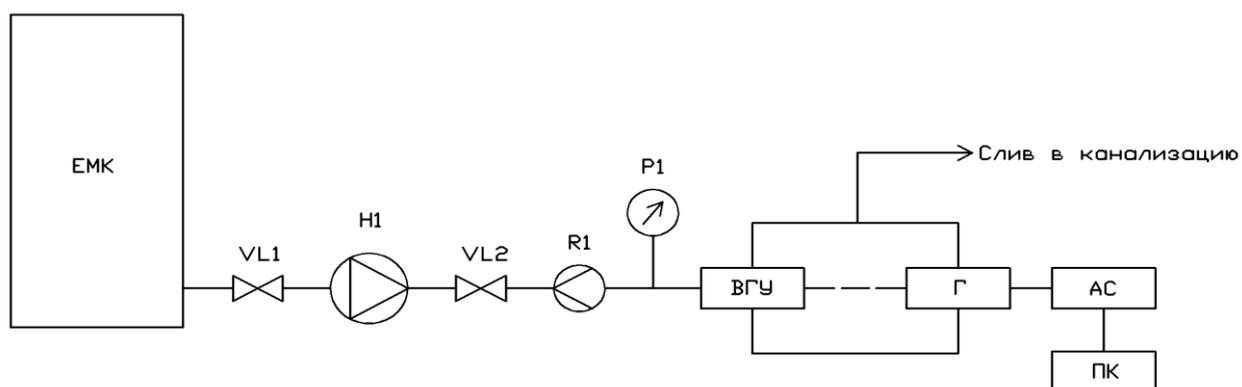


Рис. 3. Принципиальная схема установки для регистрации спектров звуковых частот ВГУ

ЕМК – емкость, VL, VL2 – кран шаровый, Н1 – насос, R1 – расходомер, P1 – манометр, ВГУ – волновое гидродинамическое устройство, Г – гидрофон, АС – анализатор спектра, ПК - персональный компьютер

2.8 Методика определения показателя общих колиформных бактерий КОЕ

Санитарно-микробиологический анализ воды на предмет изменения показателя общих колиформных бактерий КОЕ (E.Coli) в результате волновой обработки проводился по нормативному документу МУК 4.2.1018-01 в “Центре гигиены и эпидемиологии в городе Москве”. Отбор проб производился согласно ГОСТ Р 53415-2009.

Суть метода заключалась в следующем. Из каждой пробы делают посеvy не менее двух объемов по 1 мл. После тщательного перемешивания пробы воды вносят по 1 мл в стерильные чашки Петри, слегка приоткрывая крышки. После внесения воды в каждую чашку вливают (8-12 мл на чашку диаметром 90-100 мл) расплавленного и остуженного до 45-49 °С питательного агара после пломбирования края посуды, в которой он содержится. Затем быстро смешивают содержимое чашек, равномерно распределяя по всему дну, избегая образования пузырьков воздуха, попадания агара на края и крышку чашки. Эту процедуру проводят на горизонтальной поверхности, где чашки оставляют до застывания агара. После застывания агара чашки с посевами помещают в термостат вверх дном и инкубируют при температуре 37 °С в течение 24 ч.

Подсчитывают все выросшие на чашке колонии, наблюдаемые при увеличении в 2 раза. В результате получают количество колониобразующих единиц (КОЕ) в 1 мл исследуемой пробы воды.

2.9 Методика расчета геометрических параметров ВГУ

На рисунке 4 представлена принципиальная схема применяемого волнового гидродинамического устройства с подачей воздуха непосредственно в его рабочую камеру.

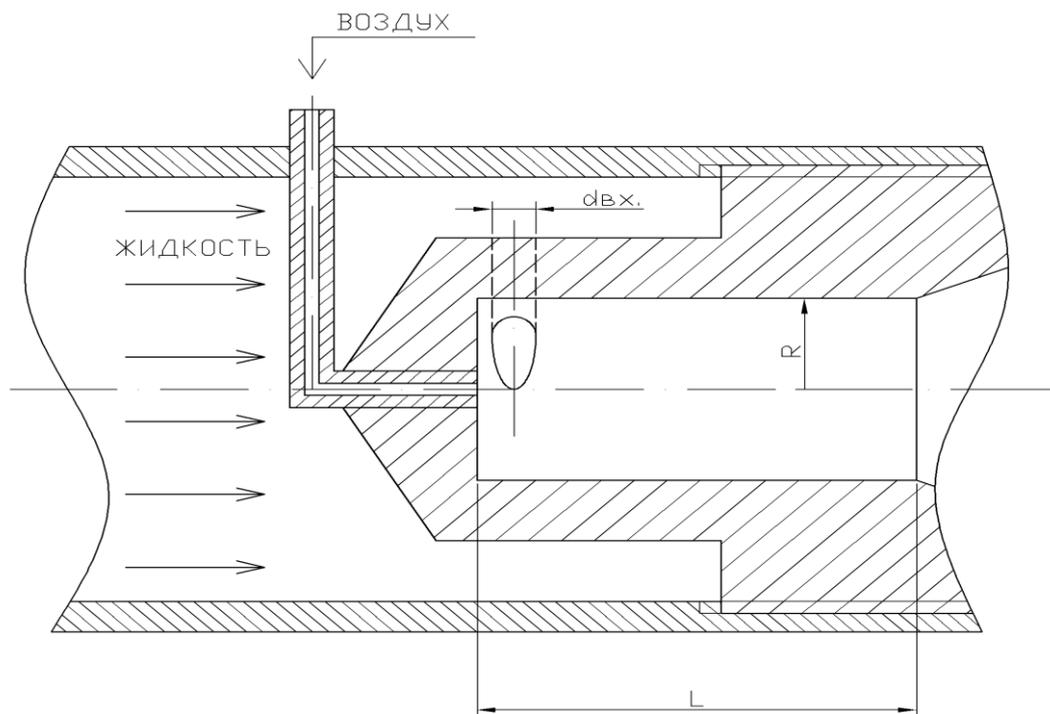


Рис. 4. Принципиальная расчетная схема применяемого ВГУ с подачей воздуха

L – длина рабочей камеры;

R – радиус рабочей камеры;

d – диаметр входных тангенциальных каналов.

Расчет основных параметров для создания волновых гидродинамических устройств был основан на работах коллектива авторов под руководством профессора Ганиева Р.Ф. [149-152].

С помощью установленных в этих работах зависимостей были определены основные геометрические параметры ВГУ.

Исходя из технической характеристики лабораторного насоса и необходимости обеспечения линейной скорости потока перекачивания жидкости через тангенциальные каналы ВГУ не менее 20 м/с была определена площадь поперечного сечения S каждого входного тангенциального канала (при условии, что все входные каналы имеют одинаковую площадь сечения):

$$S = \frac{Q}{v \cdot n}; \quad (2.2),$$

где:

Q - расход жидкости через ВГУ, м³/с;

v - линейная скорость потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ, м/с;

n – количество тангенциальных каналов в рабочей камере ВГУ.

Соответственно, при цилиндрической форме каналов, диаметр каждого из входных тангенциальных каналов равен:

$$d = 2\sqrt{\frac{S}{\pi}}; \quad (2.3)$$

Учитывая, что площадь боковой поверхности рабочей камеры (S₄)

$$S_4 = L \cdot 2\pi R, \quad (2.4)$$

а площадь поперечного сечения рабочей камеры (S₃)

$$S_3 = \pi R^2 \quad (2.5)$$

выражаем длину рабочей камеры:

$$L = \frac{R \cdot S_4}{2 \cdot S_3} \quad (2.6)$$

Использував соотношение S₃/S₄ и зависимости, приведенные в литературном обзоре:

$$\frac{S_3}{S_4} = 0.325 \frac{L^4 Q^3}{S_5^3 R^4} \left[\frac{N}{\left(M - \frac{1}{2} \xi_2 \frac{Q^2}{S_5^2} \right) \left(M + N - \frac{1}{2} \frac{Q^2}{S_5^2} \right)} \right]^{1.5}, \quad (2.7)$$

находим длину L и радиус R рабочей камеры ВГУ.

Учитывая небольшой расход рабочей жидкости и, соответственно, небольшой фактический размер диаметров двух входных тангенциальных каналов цилиндрической формы, при разработке и изготовлении разных вариантов экспериментальных ВГУ также использовалась упрощенная формула, связывающая диаметр входных тангенциальных отверстий d и радиус рабочей камеры R [149-151]:

$$R = \frac{2 \cdot d + (3 - 5 \text{ мм})}{2}; \quad (2.8)$$

Эта формула применима при расходах рабочей жидкости до 8-10 м³/час при двух цилиндрических тангенциальных входных каналах, что соответствует режимам проведения экспериментов, используемым в рамках настоящей работы.

Для технической реализации режимов волновой обработки воды, содержащей ионы Fe^{2+} , было рассчитано и изготовлено несколько экспериментальных волновых гидродинамических устройств из нержавеющей стали марки 12Х18Н9Т. Отличия их состояли в соотношениях длины и радиуса рабочей камеры к площадям входных тангенциальных каналов и в количестве последних.

На случай необходимости быстрого изменения текущих режимных параметров процесса волновой обработки предусмотрены специально изготовленные “заглушки” для входных тангенциальных каналов, позволяющие изменять суммарную площадь входных тангенциальных каналов, тем самым меняя скорость потока жидкости в них.

Для обеспечения эффективного функционирования изготовленных экспериментальных ВГУ (для устранения возможности засорения входных тангенциальных каналов) перед входом в ВГУ предусмотрен серийный сетчатый фильтр.

2.10 Методика проведения волновой обработки воды

Обрабатываемая вода из емкости с исходным модельным раствором насосом подается под давлением, отображаемым на манометре, на вход в волновое гидродинамическое устройство (ВГУ). При необходимости в процессе волновой обработки можно подавать воздух непосредственно в ВГУ, за счет разрежения, создаваемого по оси потока жидкости при прохождении ее через ВГУ. Расход воздуха, эжектируемого в волновое устройство, регулировали ротаметром RMA-26-SSV (DWYER, США).

При прохождении через ВГУ в жидкости реализуются как кавитационные, так и волновые эффекты, о которых уже говорилось ранее. Так же в результате волновой обработки происходит максимальное насыщение воды кислородом воздуха. Все это приводит к интенсификации процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в воде.

Обработанная вода накапливается в емкости с обработанным модельным раствором, откуда берется проба для анализа на содержание ионов Fe^{2+} .

Таким образом, в процессе волновой обработки воды, содержащей ионы Fe^{2+} , мы осуществляем контроль массовой концентрации ионов Fe^{2+} , находящихся в воде, непосредственно перед входом в ВГУ и сразу после выхода из ВГУ (для определения скорости окисления ионов Fe^{2+} после однократной волновой обработки).

2.11 Методика регистрации сонолюминесценции в процессе волновой обработки воды

Для фиксирования сонолюминесценции, возникающей в процессе волновой обработки воды, была создана специальная светоизолированная ячейка [153], в которую было помещено ВГУ. Напротив выхода из ВГУ

установлен фотоэлектронный умножитель Phillips XP1110, подключенный к усилителю HVPS-320, соединенному с осциллографом С1-112А (рис. 5).

При возникновении вспышки света в результате волновой обработки воды, на осциллографе регистрировался электрический сигнал, полученный с фотоэлектронного умножителя.

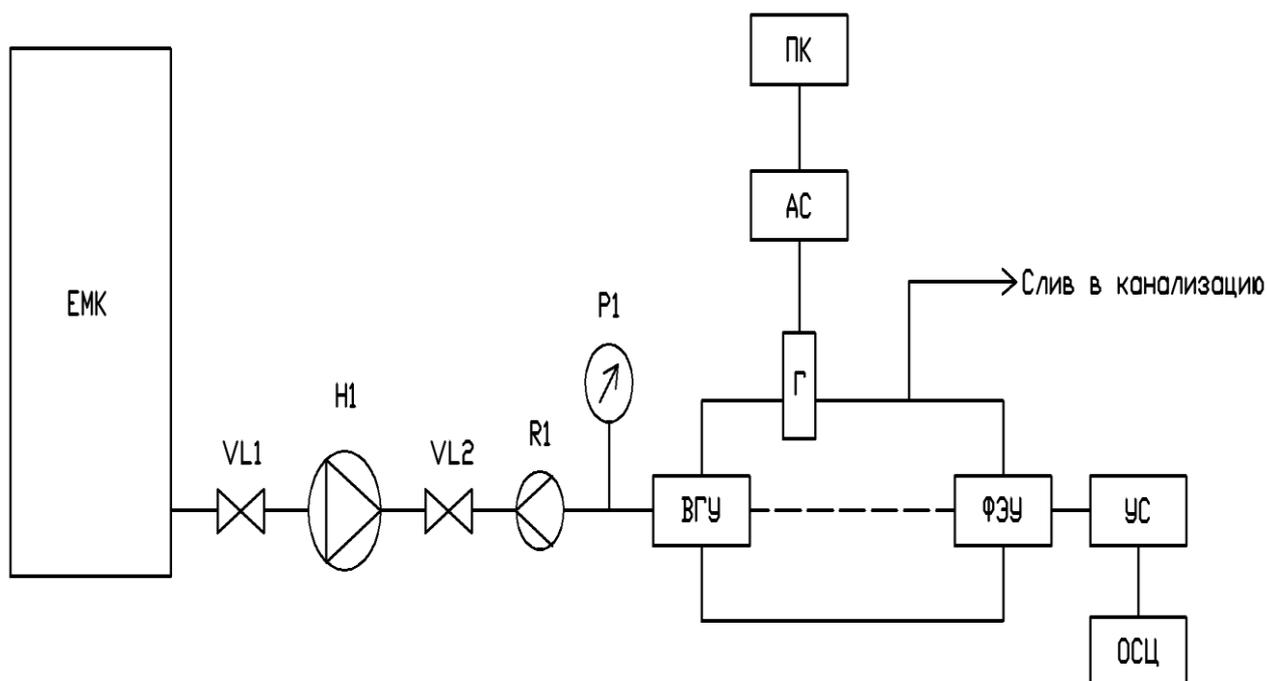


Рис. 5. Экспериментальная установка для определения наличия сонолюминесценции в процессе волновой обработки воды

ЕМК – емкость, VL, VL2 – кран шаровый, Н1 – насос, R1 – расходомер, P1 – манометр, ВГУ – волновое гидродинамическое устройство, Г – гидрофон, АС – анализатор спектра, ПК - персональный компьютер, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, УС – усилитель сигнала, ОСЦ осциллограф.

Таким образом определяли параметры волновой обработки при которых возникала сонолюминесценции.

2.12 Методика расчета энергии активации реакции окисления ионов Fe^{2+} , находящихся в обрабатываемой воде

Для расчета энергии активации реакции окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в обрабатываемой воде, были построены кинетические кривые процесса окисления ионов Fe^{2+} при различных температурах после волновой обработки и без нее.

По данным, полученным из построенных кинетических кривых, были построены зависимости натурального логарифма концентрации ионов Fe^{2+} от времени химической реакции.

Из полученных зависимостей по тангенсу угла наклона были рассчитаны константы скорости химической реакции, значения которых позволили рассчитать энергии активации процесса окисления ионов Fe^{2+} , находящихся в воде, прошедшей волновую обработку и не подвергавшейся обработке, по формуле:

$$E_a = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \cdot R, \quad (2.9), \text{ где}$$

k_1 – константа скорости химической реакции при температуре T_1 ;

k_2 – константа скорости химической реакции при температуре T_2 ;

T_1 и T_2 – абсолютная температура по Кельвину, К

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая значительные трудности составления и анализа математической модели процесса волновой обработки природной воды, для уточнения геометрических параметров ВГУ и оптимальных параметров процесса волновой обработки необходим ряд экспериментальных исследований по подбору этих параметров опытным путем.

На первом этапе исследований критерием для такого подбора являлось уменьшение размеров диспергированных пузырьков воздуха в воде, что контролировалось обработкой программным обеспечением “ImageScope Color” фотографий диспергированных пузырьков, сделанных с помощью оптического микроскопа МБС-10, оснащенного фотоприставкой МФУ.

Так как созданные образцы ВГУ предназначались для окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в обрабатываемой воде, то окончательный подбор их геометрических размеров и параметров волновой обработки осуществлялся по результатам анализа влияния волновой обработки на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} .

Во время предварительных лабораторных испытаний исследовалось влияние изменения площади входных тангенциальных каналов волнового устройства и технологических параметров процесса (давление и расход воды и воздуха) на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} в обрабатываемой воде. В результате была уточнена конструкция волнового устройства и определены оптимальные соотношения геометрических параметров ВГУ.

С использованием созданных ВГУ и типовых быстросъемных соединений была разработана и создана лабораторная установка для волновой обработки воды, содержащей ионы Fe^{2+} , схема которой представлена на рисунке 6.

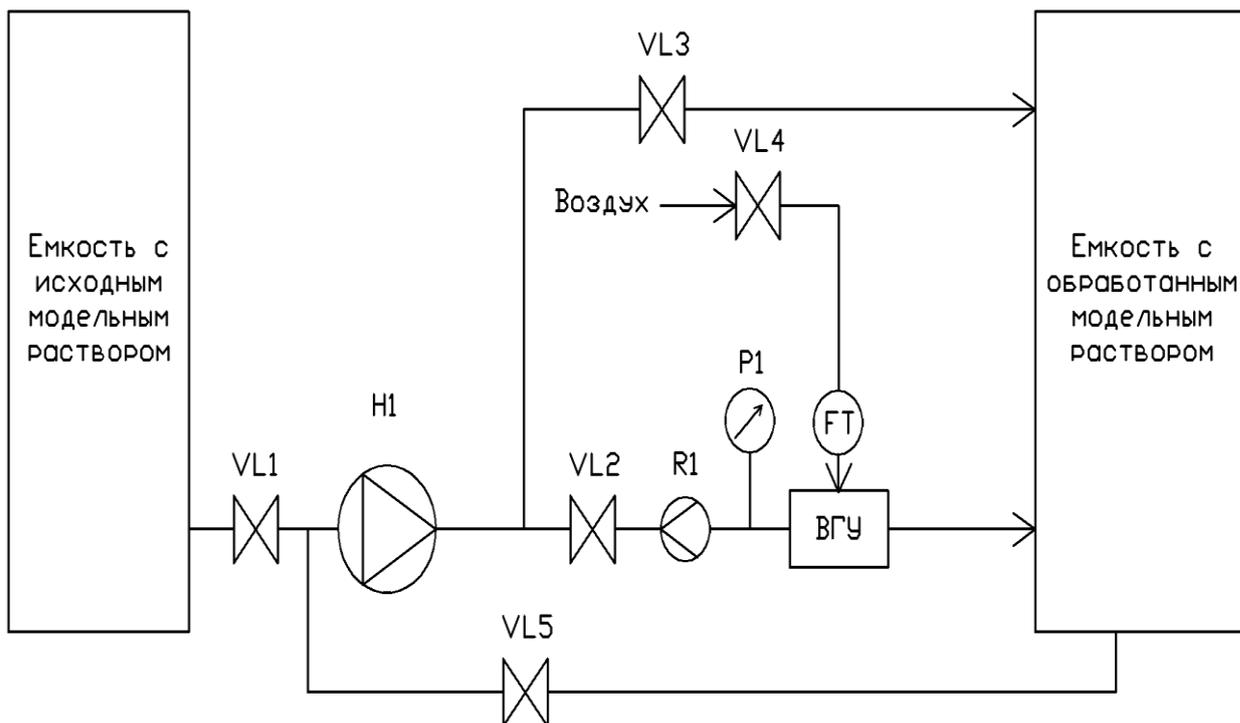


Рис. 6. Принципиальная схема лабораторной установки для волновой обработки воды

Н1 – насос, P1 – манометр, VL1-VL5 – вентили, FT – ротаметр, R – расходомер, ВГУ – волновое гидродинамическое устройство

Центробежный насос Н1 прокачивает обрабатываемый модельный раствор из емкости с исходным раствором в емкость с обработанным раствором через волновое гидродинамическое устройство.

При прохождении через ВГУ в обрабатываемой среде возникают пульсации давления с определенной частотой и амплитудой. Благодаря разрежению, создаваемому в процессе волновой обработки по оси движения потока в рабочей камере ВГУ, имеется возможность эжектировать атмосферный воздух непосредственно в ВГУ.

Воздух, эжектируемый в ВГУ с регулируемым расходом через вентиль VL4 подвергается дополнительному диспергированию в процессе волновой обработки водо-воздушной смеси, в результате чего в емкости с

обработанным раствором достигается значительное увеличение удельной поверхности контакта фаз вода-воздух.

В качестве модельного раствора использовали дистиллированную воду с концентрацией Fe^{2+} 15 мг/л.



Рис. 7 – Фотографии ячейки с водой до и после волновой обработки

3.1 Результаты волновой обработки при скоростях потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ менее 50 м/с.

3.1.1 Кинетика окисления растворенного в воде железа после волновой обработки и без нее

Так как растворенного в воде кислорода при 25 °С более чем достаточно для полного окисления Fe^{2+} в модельном растворе, было исследовано влияние режимов волновой обработки воды без эжектирования воздуха на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} .

На рис. 8 представлена зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в модельном растворе, от скорости потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ.

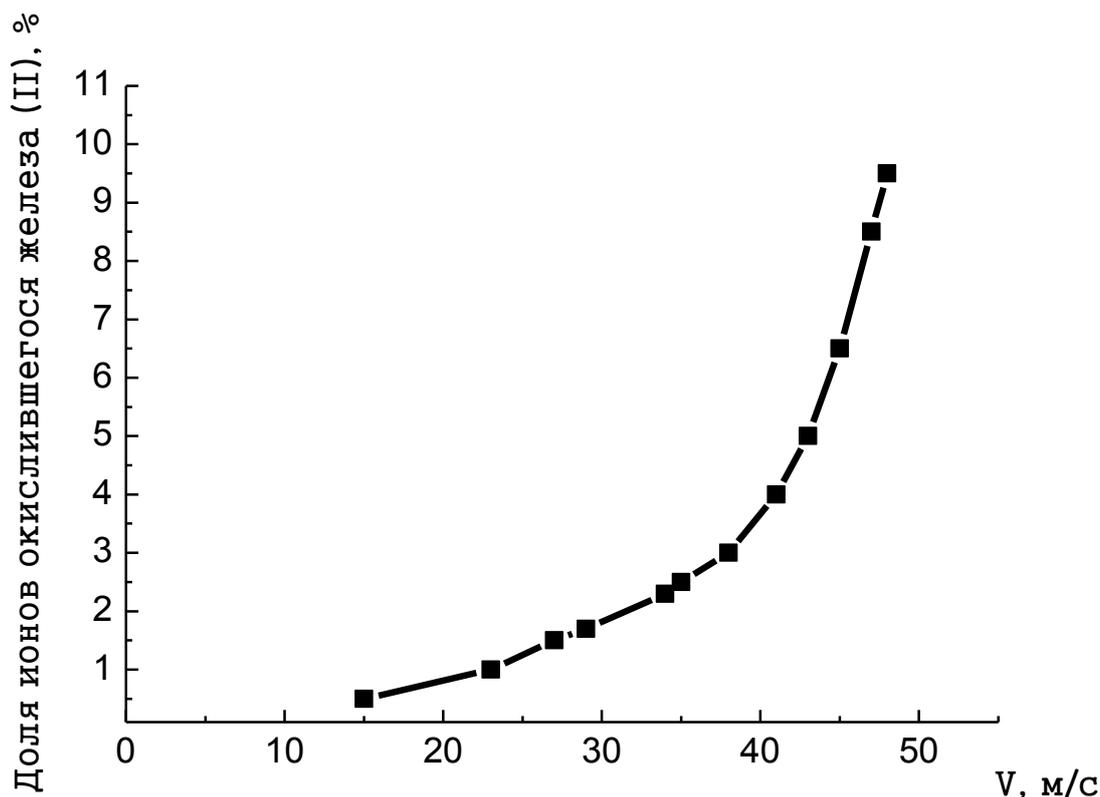


Рис. 8. Зависимость доли окислившихся ионов Fe^{2+} от скорости потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ.

Из рисунка видно, что скорость окисления ионов Fe^{2+} растет с увеличением скорости жидкости в тангенциальных каналах ВГУ. Наилучший результат получен при скорости движения жидкости около 47-48 м/с, что соответствует максимально высокой скорости, которую удалось достичь с использованием насоса “Pedrollo PQ3000” (“PEDROLLO S. p. A.”, Италия). Дальнейшие исследования были продолжены при максимально возможной для используемого насоса скорости жидкости в тангенциальных каналах ВГУ (47-48 м/с).

Исследовалось влияние времени выдержки на воздухе воды после волновой обработки на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} . На рис. 9 представлена зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} от времени

выдержки на воздухе для воды, не прошедшей волновую обработку и после волновой обработки.

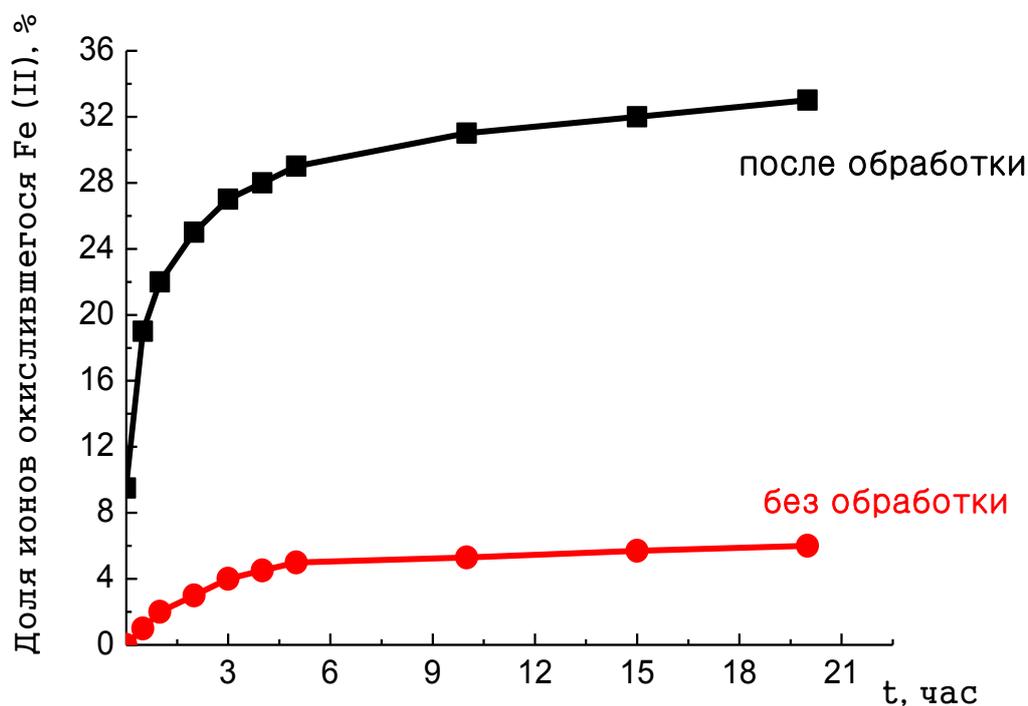


Рис. 9. Зависимость доли окислившихся ионов Fe^{2+} от времени выдержки на воздухе воды, подвергавшейся волновой обработке при скорости потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ 47- 48 м/с и воды, не подвергавшейся обработке

Анализ полученных данных показывает, что при выдержке на воздухе воды, прошедшей волновую обработку, скорость окисления ионов Fe^{2+} в ней значительно превышает скорость естественного окисления при одинаковых удельных поверхностях контакта воды с воздухом.

Возможно, это связано как с тем, что в процессе волновой обработки образуются не регистрируемые оптическим микроскопом микро-пузырьки воздуха, которые не всплывают длительное время, так и с частичным разрушением гидратных оболочек ионов железа и образованием химически активных радикалов и продуктов их рекомбинации.

В процессе фильтрации обработанной и не обработанной воды, содержащей ионы Fe^{2+} , через кварцевый песок также наблюдалось резкое уменьшение содержания остаточного железа в воде, прошедшей волновую обработку, в сравнении с водой, не подвергавшейся волновой обработке.

На рисунке 10 представлена зависимость содержания ионов Fe^{2+} в воде после фильтрации через песчаный фильтр от линейной скорости фильтрации.

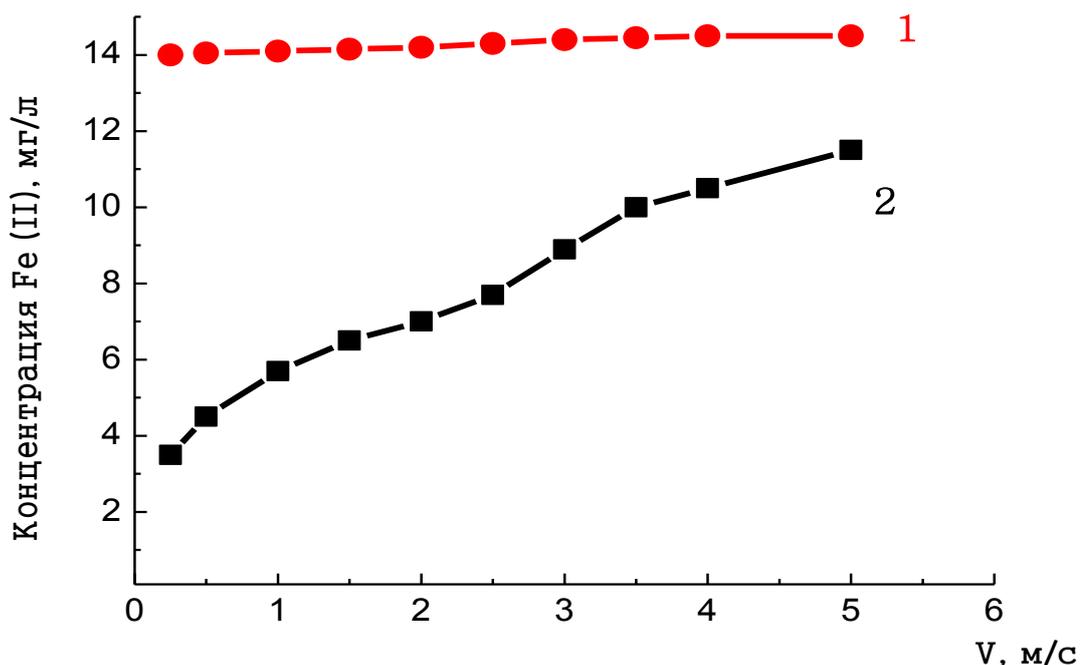


Рис. 10. Зависимость остаточного содержания ионов двухвалентного железа в воде от линейной скорости фильтрации на песчаном фильтре воды, подвергавшейся волновой обработке (кривая 2) при скорости потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ 47- 48 м/с и воды, не подвергавшейся обработке (кривая 1)

При малых скоростях фильтрации остаточное содержание ионов Fe^{2+} в воде, прошедшей волновую обработку, уменьшается в 3-5 раз.

Возможно, это связано с теми же причинами, что были описаны нами немногим ранее.

3.1.2 Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} от кратности волновой обработки модельного раствора

Была установлена зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} от кратности волновой обработки воды при скорости потока в тангенциальных каналах волнового гидродинамического устройства 47-48 м/с (рис. 11).

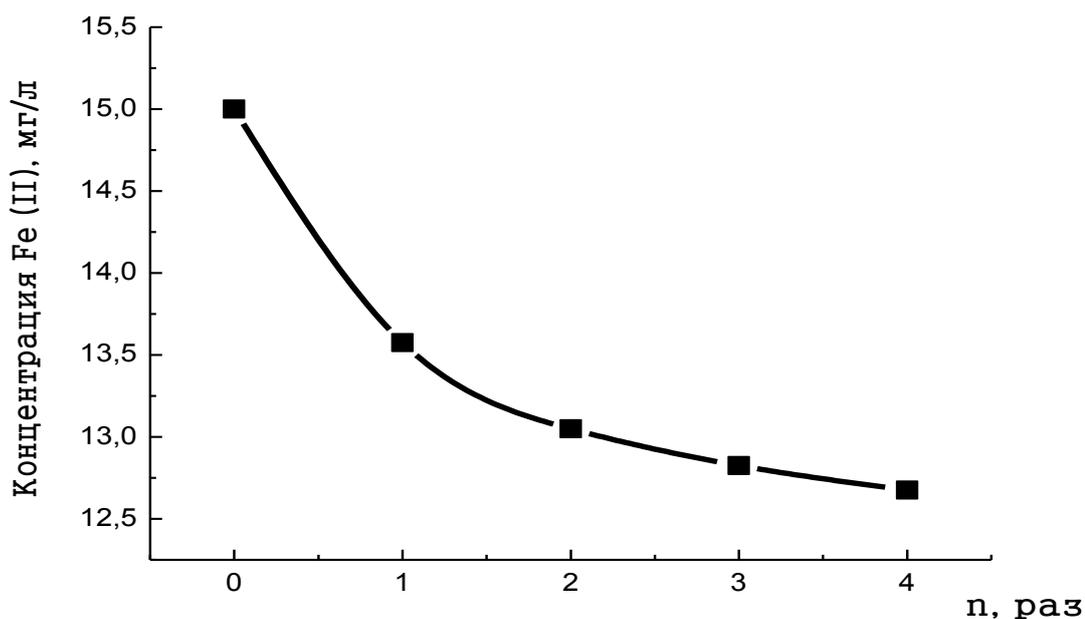


Рис. 11. Зависимость содержания ионов Fe^{2+} в воде при скорости потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ 47-48 м/с от кратности волновой обработки

Можно предположить, что такой характер зависимости связан с дегазацией воды, подвергшейся волновой обработке, в результате чего растворенный в воде кислород, не прореагировавший с Fe^{2+} , частично переходит в газовую фазу и удаляется из раствора. С каждым последующим проходом через ВГУ содержание растворенного кислорода в воде заметно уменьшается. Это подтверждается и результатами измерения концентрации растворенного в воде кислорода с помощью прибора АКПМ-02.

3.1.3 Влияние волновой обработки с эжектированием воздуха на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+}

С целью дальнейшей интенсификации процесса окисления ионов Fe^{2+} было исследовано влияние на его скорость удельного расхода воздуха, эжектируемого непосредственно в ВГУ.

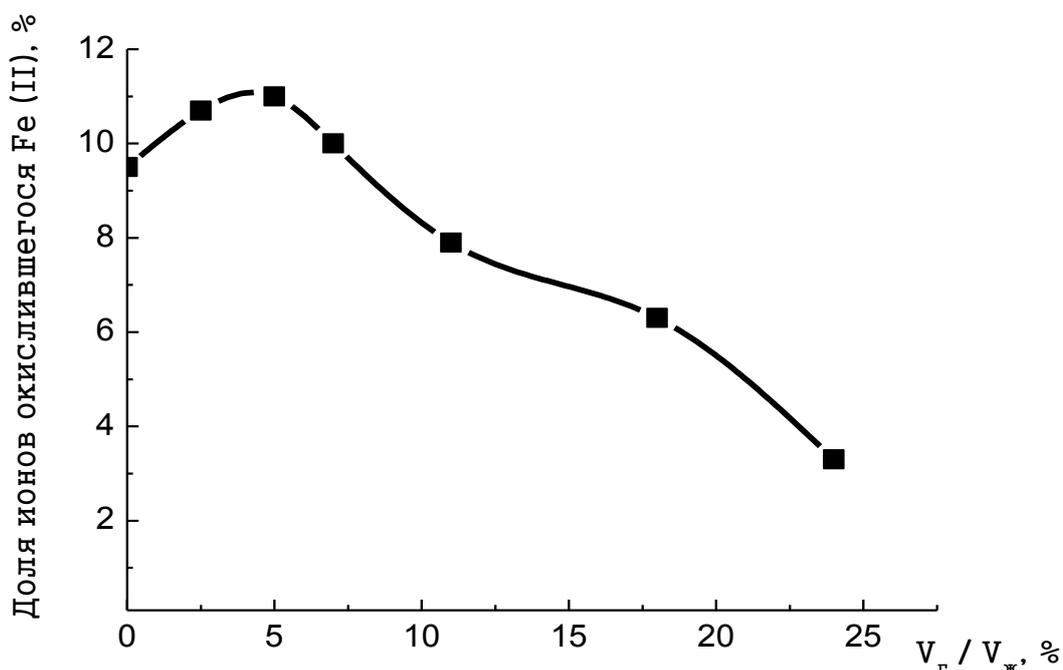


Рис. 12. Зависимость доли окислившихся ионов железа (II) от соотношения объемов газ/жидкость при волновой обработке при скорости потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ 47- 48 м/с

Характер представленной зависимости объясняется тем, что при волновой обработке газо-жидкостной смеси с ростом удельного расхода воздуха происходит с одной стороны увеличение поверхности раздела фаз вода-воздух, с другой – уменьшение эффективности кавитации.

Как видно из рисунка 12, оптимальным объемным соотношением воздуха к воде является 1:20 (т.е. 5% объема воздуха от объема жидкости). При увеличении данного соотношения (увеличении доли воздуха)

эффективность окисления начинает уменьшаться в сравнении с экспериментами без эжектирования воздуха, что можно объяснить снижением плотности водо-газовой смеси и интенсивности кавитационных процессов в гидродинамическом устройстве.

Можно предположить, что дальнейшее увеличение объемного соотношения воздуха к воде приводит к полному исчезновению кавитационных эффектов и явлений в связи с тем, что увеличиваются демпфирующие свойства обрабатываемой многофазной среды.

Было исследовано влияние эжектирования воздуха в волновое устройство при оптимальном соотношении (Г:Ж) на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} при многократной волновой обработке модельного раствора, приготовленного на дистиллированной воде. Скорость потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ составляла 47-48 м/с. Полученные данные представлены на рисунке 13.

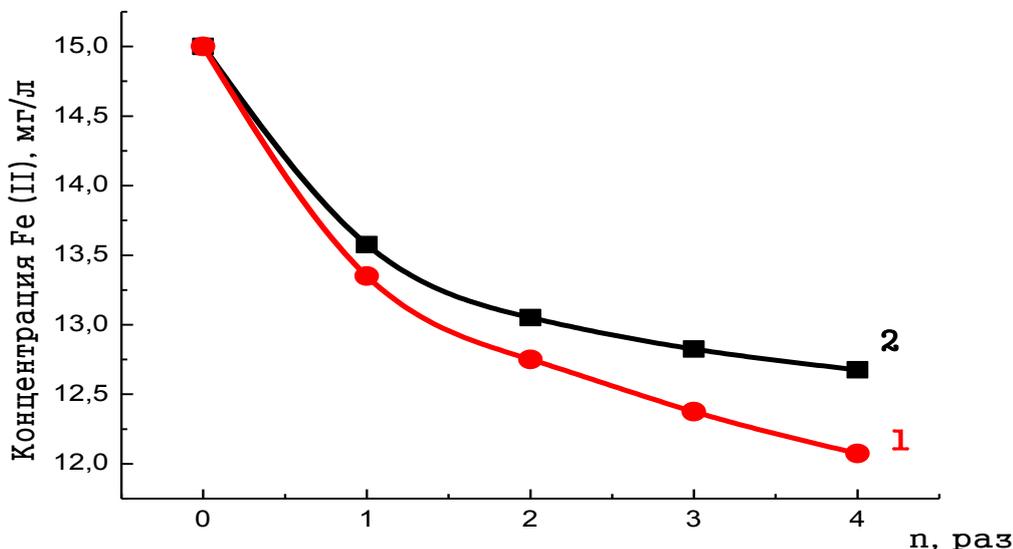


Рис. 13. Зависимость содержания ионов Fe^{2+} в воде от кратности волновой обработки с эжектированием воздуха в оптимальном соотношении (кривая 1) и без него (кривая 2)

Как видно из рисунка 13, скорость окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в воде, в процессе волновой обработки с эжектированием воздуха в оптимальном объемном соотношении выше скорости окисления ионов Fe^{2+} в процессе волновой обработки без эжектирования воздуха. С увеличением кратности обработки разница в скоростях процесса окисления ионов Fe^{2+} увеличивается, поскольку снижается концентрация растворенного кислорода в воде, не подвергавшейся эжектированию воздуха.

3.1.4 Определение размера и скорости всплытия пузырьков диспергированного воздуха

С помощью микроскопа МБС-10, оснащенного приставкой для съемки фотографий МФУ, был получен ряд снимков диспергированных в воде пузырьков воздуха (рис. 14). Съемка фотографий производилась при эжектировании воздуха в ВГУ при оптимальном объемном соотношении, установленном ранее.

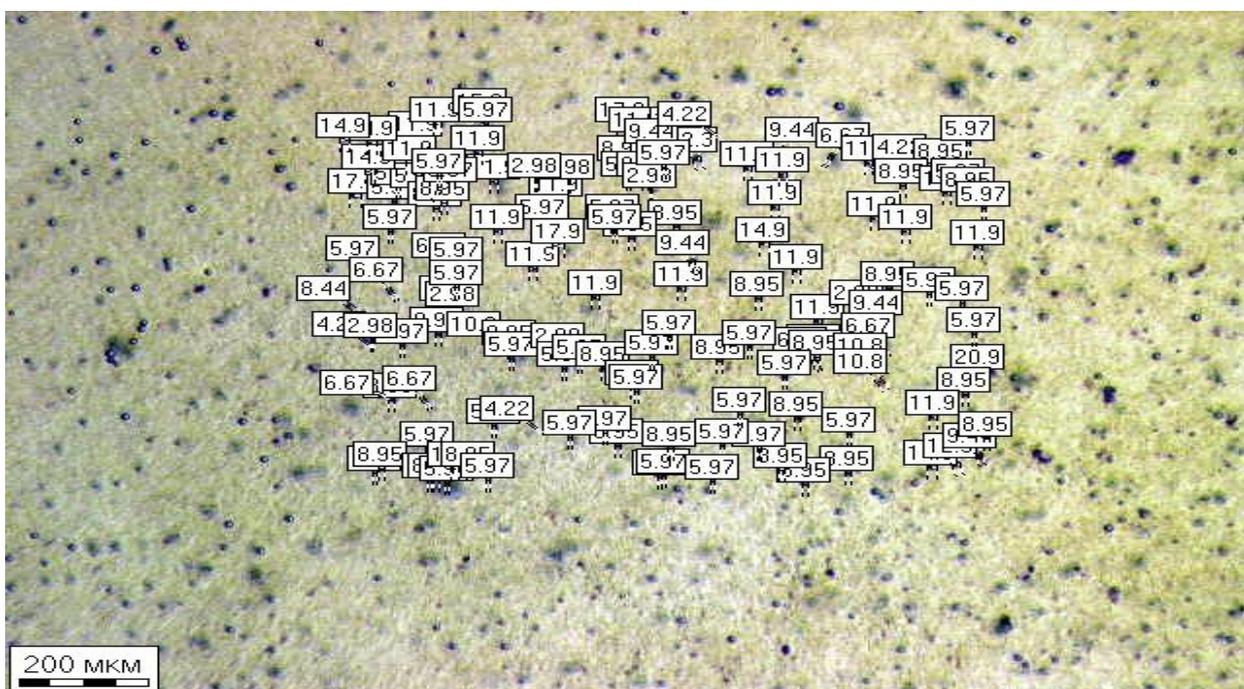


Рис. 14. Фотография диспергированных в воде пузырьков воздуха, обработанная с помощью программного обеспечения “ ImageScore ”

При помощи программного обеспечения “ImageScope” для анализа фотографий было установлено, что при оптимальном соотношении Г/Ж средний размер пузырьков диспергированного воздуха в процессе волновой обработки составил 10 мкм.

Среднюю скорость всплытия диспергированных пузырьков воздуха определяли двумя методами.

В первом методе отслеживали пройденный путь отдельных диспергированных пузырьков воздуха в воде. По сделанной с помощью микроскопа видеозаписи их движения на фоне микрометрической шкалы определили среднюю скорость их всплытия.

Во втором методе измеряли время, за которое полностью рассеивался “туман” из диспергированных пузырьков воздуха в ёмкости с водой. Зная высоту столба жидкости, в котором происходило всплытие пузырьков воздуха, определили среднюю скорость их всплытия.

Полученная этими двумя методами средняя скорость всплытия диспергированных пузырьков воздуха в воде после ее волновой обработки примерно совпадала и составила $3 \cdot 10^{-3}$ м/с.



Рис. 15. Фотографии емкости с водой, после ее волновой обработки в процессе отстаивания

15а - пузырьки во всем объеме жидкости,

15б - начало рассеивания “тумана” из диспергированных пузырьков,

15в – “ туман ” в жидкости полностью рассеялся

По литературным данным при барботировании воздуха в воду через керамические мелкопористые трубчатые мембраны средний размер полученных пузырьков составляет 400 мкм, а скорость всплытия 0,085 м/с [145].

После волновой обработки с эжектированием воздуха в оптимальном объемном соотношении Г:Ж, средний размер диспергированных пузырьков воздуха в воде составил 10 мкм, а скорость всплытия $3 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Соотношение объемов средних единичных пузырьков воздуха составило:

$$K_v = \frac{V_{барб}}{V_{волн}} = \frac{R_{барб}^3}{R_{волн}^3}, \quad (3,1) \text{ где}$$

$V_{барб}$ – средний объем единичного пузырька воздуха, полученного при барботировании через мелкопористые керамические мембраны;

$V_{волн}$ – средний объем единичного пузырька воздуха, полученного при волновой обработке с эжектированием воздуха в оптимальном объемном соотношении;

$R_{барб}$ – средний радиус единичного пузырька воздуха, полученного при барботировании через мелкопористые керамические мембраны;

$R_{волн}$ – средний радиус единичного пузырька воздуха, полученного при волновой обработке с эжектированием воздуха в оптимальном объемном соотношении.

$$K_v = \frac{200^3}{5^3} = 64000 \quad (3,2)$$

При одинаковом удельном расходе воздуха относительное увеличение площади поверхности образующихся за единицу времени пузырьков воздуха составило:

$$\frac{S_{волн}}{S_{барб}} \cdot K_v = \frac{R_{волн}^2}{R_{барб}^2} \cdot 64000 = 40, \quad (3,3) \text{ где}$$

$S_{\text{волн}}$ – средняя площадь поверхности единичного пузырька воздуха, полученного при волновой обработке с эжектированием воздуха в оптимальном объемном соотношении;

$S_{\text{барб}}$ – средняя площадь поверхности единичного пузырька воздуха, полученного при барботировании через мелкопористые керамические мембраны;

Поскольку среднее время нахождения единичного пузырька воздуха в жидкости, при прочих равных условиях, обратно пропорционально скорости его всплытия, то поверхность контакта (ПК) фаз воды с воздухом после волновой обработки увеличилась в:

$$\frac{ПК_{\text{волн}}}{ПК_{\text{барб}}} = 40 \cdot \frac{\mathcal{V}_{\text{барб}}}{\mathcal{V}_{\text{волн}}} = 40 \cdot \frac{0,085}{3 \cdot 10^{-3}} = 1133,3, \quad (3,4) \text{ где}$$

$\mathcal{V}_{\text{барб}}$ – средняя скорость всплытия единичного пузырька воздуха, полученного при барботировании через мелкопористые керамические мембраны;

$\mathcal{V}_{\text{волн}}$ – средняя скорость всплытия единичного пузырька воздуха, полученного при волновой обработке с эжектированием воздуха в оптимальном объемном соотношении;

Таким образом, в сравнении с процессом барботирования воздуха через керамические мелкопористые трубчатые мембраны при одинаковом удельном расходе воздуха поверхность контакта фаз воды с воздухом после волновой обработки увеличилась более чем в 1000 раз. Однако это не привело к ожидаемому заметному ускорению процесса окисления железа.

Можно предположить, что рост скорости процесса окисления ионов Fe^{2+} за счет вызванного волновой обработкой снижения энергетического барьера реакции вследствие частичного разрушения гидратных оболочек

ионов железа в значительно большей степени ускоряет процесс окисления, чем увеличение поверхности контакта фаз вода-воздух.

3.1.5 Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} от типа воды, используемой для приготовления модельных растворов

В большинстве научных публикаций по вопросам окисления ионов Fe^{2+} используются модельные растворы. Причем часто не указывается исходный состав воды для приготовления таких модельных растворов.

Для исследования влияния состава воды на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} были приготовлены модельные растворы с концентрацией Fe^{2+} 15 мг/л в водопроводной воде, воде из артезианской скважины и дистиллированной воде, составы которых приведены в таблице №2.

Таблица №2

Исходный состав обрабатываемых вод

Определяемый показатель	Исследуемая водопроводная вода, мг/л	Исследуемая артезианская вода, мг/л	Дистиллированная вода, мг/л
1	2	3	4
Fe^{2+}	0,03	0,01	< 0,03
Mg^{2+}	8,51	0.29	-
Ca^{2+}	31,85	0.66	< 0,8
Mn^{2+}	0,01	0.005	-
K^+	1,12	1	-
Na^+	5,52	170	-
NH_4^+	0,35	0,05	< 0,02
SO_4^{2-}	33,82	26.6	< 0,5
Cl^-	23,5	27.1	< 0,02

1	2	3	4
HCO_3^-	90,52	387	-
Жесткость общая, мг-экв/л	2,3	0,1	-
Щелочность общая, мг-экв/л	1,48	6,35	-

Исследования водопроводной воды произведены в Испытательной лаборатории «Химико-аналитического центра» (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.515016).

Экспериментальные данные анализа исследуемой артезианской воды были получены в «Центре гигиены и эпидемиологии в Московской области» Автономным Независимым Органом АНО «Химсинтест».

Основные химико-физические показатели дистиллированной воды приведены из ГОСТ 6709-72 "Вода дистиллированная технические условия".

Была определена скорость окисления ионов Fe^{2+} в модельных растворах при выдержке на воздухе без волновой обработки. Температура проведения эксперимента составляла 25°C. Концентрация растворенного в воде кислорода при данной температуре во всех модельных растворах была около 8 мг/л. Удельная поверхность контакта воды с воздухом составляла 1 дм²/л.

На рисунке 16 представлена зависимость доли ионов окислившегося Fe^{2+} от времени выдержки на воздухе для различных модельных растворов при одинаковой удельной поверхности их контакта с воздухом.

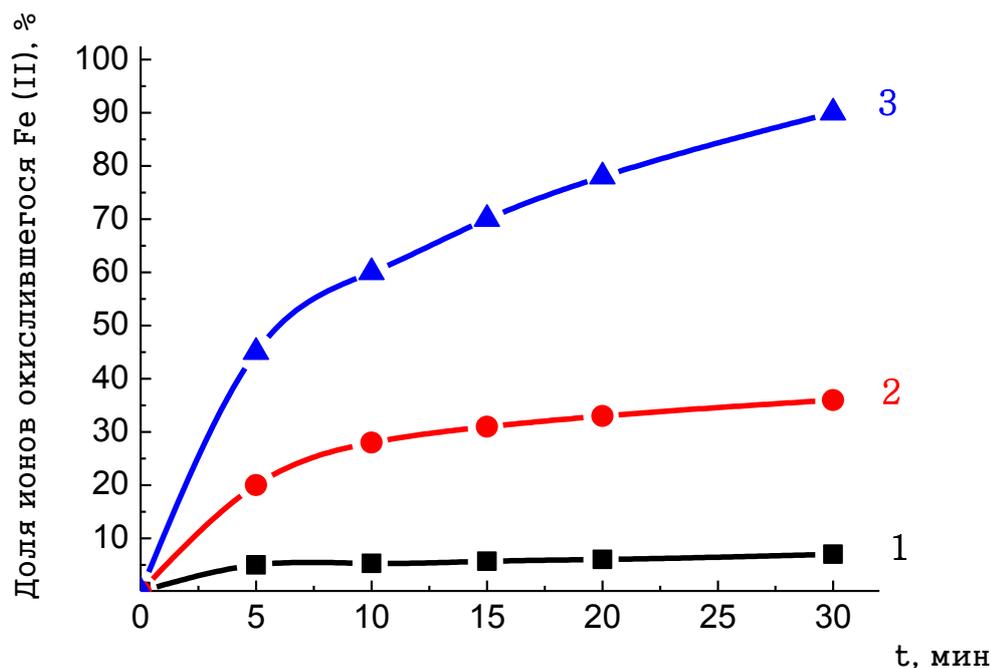


Рис. 16. Зависимость доли окислившихся ионов Fe (II) от времени выдержки на воздухе для различных модельных растворов

- 1 – дистиллированная вода;
- 2 – вода из артезианской скважины;
- 3 – водопроводная вода

Как видно из рисунка 16, наибольшая скорость окисления ионов Fe^{2+} наблюдается в модельном растворе, приготовленном на водопроводной воде, где уже через 30 минут концентрация ионов Fe^{2+} снизилась до 15% от исходной, в то время, как в модельном растворе на дистиллированной воде в течение 30 минут концентрация ионов Fe^{2+} практически не изменилась.

Возможно, зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в обрабатываемой воде, от ее минерального состава связана с различным поведением образовавшихся в результате приготовления модельных растворов соединений Fe^{2+} .

Таким образом, было установлено, что скорость окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в воде, существенно зависит от состава воды, причем, в

исследуемых растворах с уменьшением солесодержания скорость окисления ионов Fe^{2+} уменьшается.

Влияние времени выдержки воды после однократного прохождения через ВГУ с эжектированием воздуха на долю окислившихся ионов Fe^{2+} представлено на рисунке 17

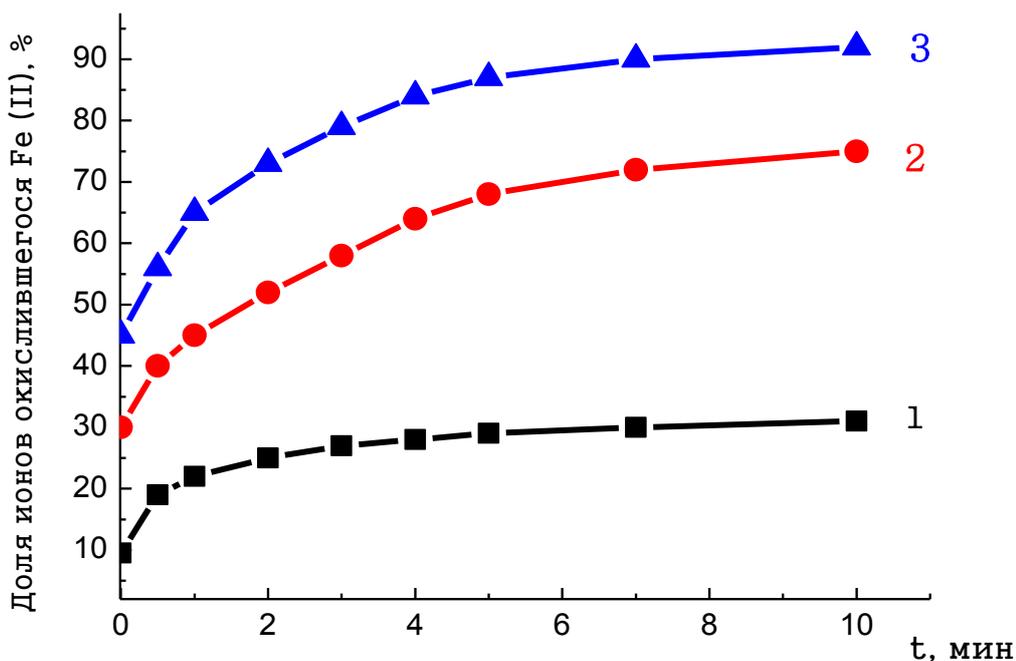


Рис. 17. Зависимость доли окислившихся ионов Fe^{2+} от времени выдержки модельных растворов после волновой обработки с эжектированием воздуха

- 1 – дистиллированная вода;*
- 2 – вода из артезианской скважины;*
- 3 – водопроводная вода*

Можно предположить, что некоторые примеси или продукты их взаимодействия с образовавшимися во время волновой обработки химически активными радикалами являются катализаторами реакции окисления ионов Fe^{2+} .

Для выяснения механизма влияния примесей на скорость окисления ионов Fe^{2+} необходимы дальнейшие исследования влияния каждого отдельного компонента из примеси на скорость окисления ионов Fe^{2+} в дистиллированной воде.

3.1.6 Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в воде, от их начальной концентрации и температуры обрабатываемой воды

Было исследовано влияние начальной концентрации ионов Fe^{2+} в воде и кратности волновой обработки на скорость их окисления. Волновая обработка происходила с эжектированием воздуха внутрь рабочей камеры ВГУ в оптимальном объемном соотношении, установленном ранее. В качестве модельного раствора использовалась дистиллированная вода с содержанием Fe^{2+} - 15 мг/л, 26 мг/л, 63 мг/л, 113 мг/л.

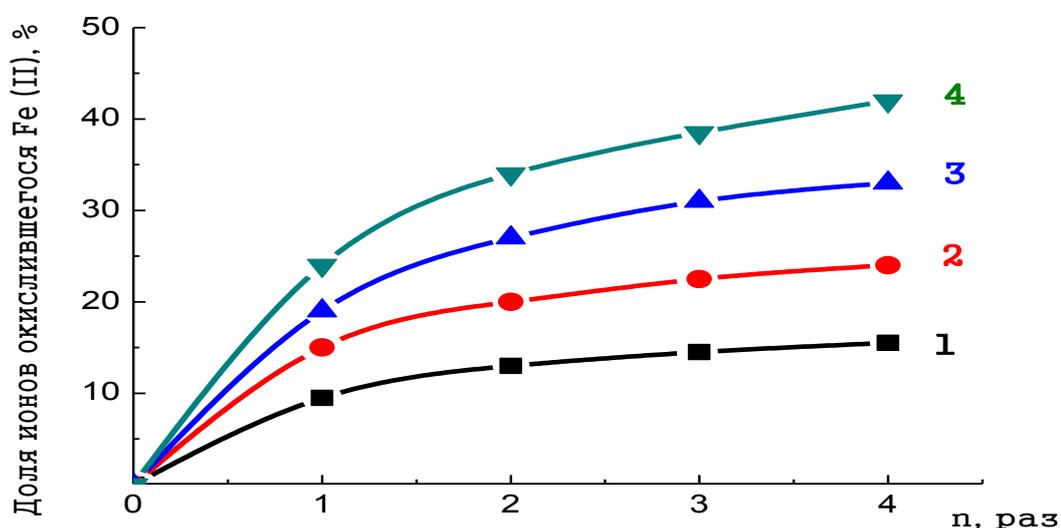


Рис. 18. Зависимость доли окислившихся ионов Fe^{2+} от кратности волновой обработки модельного раствора, приготовленного на дистиллированной воде, при различных начальных концентрациях железа

1 - концентрация 15 мг/л; 2 - концентрация 25,9 мг/л;
3 - концентрация 63,2 мг/л; 4 - концентрация 112,9 мг/л.

Как видно из приведенных на рисунке 18 кривых, скорость окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в модельных растворах, увеличивается при увеличении начальной концентрации ионов Fe^{2+} .

Для исследования влияния температуры растворов на скорость окисления ионов Fe^{2+} , пробы воды из исследуемых источников, до введения в них сульфата железа (II), термостатировали при температурах 25, 40 и 60°C в открытых сосудах, как описано ранее, до достижения равновесной концентрации растворенного в воде кислорода воздуха.

На рисунке 19 показана зависимость доли окислившихся ионов Fe^{2+} от температуры модельного раствора после выдержки в течении 5 минут после волновой обработки при удельной поверхности контакта с воздухом - 1 дм²/л.

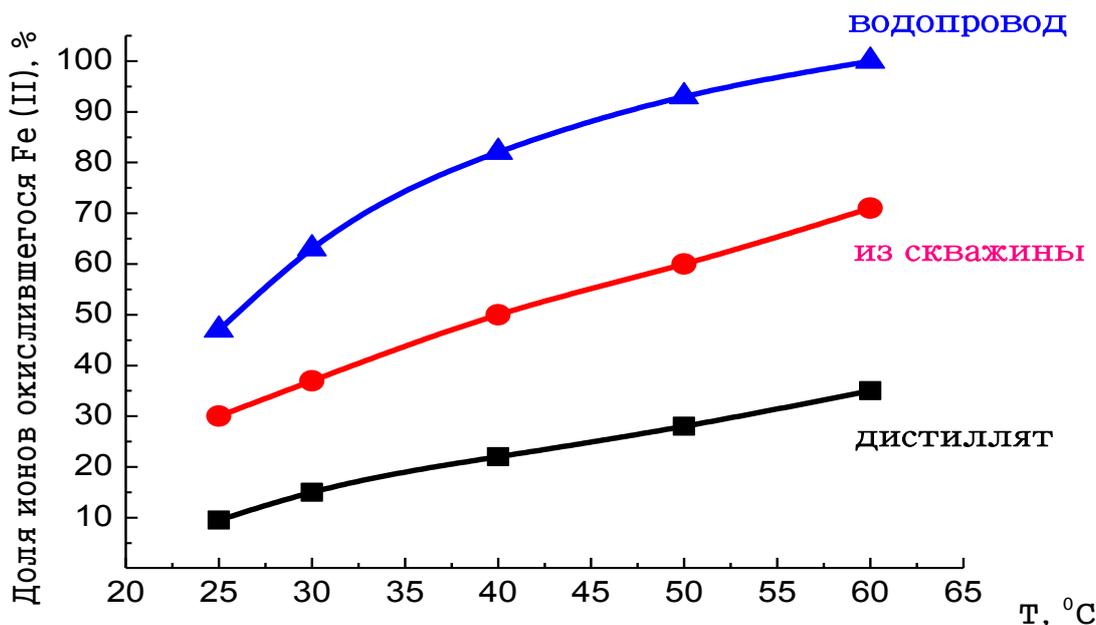


Рис. 19. Зависимость доли окислившихся ионов Fe^{2+} от температуры модельного раствора после волновой обработки и 5-и минутной выдержки

Из рисунка 19 видно, что рост температуры жидкости приводит к увеличению скорости окисления ионов Fe^{2+} во всех типах исследуемых вод, причем для дистиллированной воды эта зависимость наименее существенна.

В ходе экспериментов были измерены такие показатели воды как рН и электропроводность. Выяснилось, что в процессе волновой обработки показатель рН обрабатываемой воды не изменялся. Электропроводность воды, подвергшейся волновой обработке претерпевала незначительные изменения (не более 1-2 %) от первоначальных показаний, но через 5-10 минут эти “изменения” прекращались, и конечное значение электропроводности принимало своё первоначальное (до волновой обработки) значение.

С целью подтверждения работоспособности и эффективности представленной технологии очистки воды от железа было принято решение опробовать аналог лабораторной установки в “реальных” условиях. Для этого была организована поездка в Республику Беларусь, где на экспериментальной базе “Дашковка” в течении 3-х суток была опробована разработанная установка.

Установка состояла из насоса Pedrollo PQ3000, разработанного ВГУ с возможностью эжектирования воздуха и серийного песчаного фильтра. Производительность установки составляла 0,5 м³/ч. Волновая обработка осуществлялась за один проход через ВГУ.

Результаты анализа воды, подвергавшейся волновой обработки, по железу, производимые местным зональным центром гигиены и эпидемиологии показали следующие результаты.

- содержание железа (II) в воде до волновой обработки составляло 0,53 мг/л;
- содержание железа (II) в воде после волновой обработки и фильтрации на песчаном фильтре составляло менее 0,013 мг/л.

По микробиологическим показателям исследуемая вода соответствовала требованиям СанПиН 10-124 РБ 99.

Очистка песчаного фильтра за время работы установки (3-е суток) не производилась, т.к. не было достигнуто перепада давления, свидетельствующего о необходимости его промывки.

3.2 Результаты волновой обработки при скоростях потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ более 50 м/с.

Для дальнейшего увеличения скорости окисления ионов Fe^{2+} были проведены эксперименты с использованием высоконапорного мембранно-плунжерного насоса, способного развивать давление до 7,0 МПа при расходе 4 куб.м./час. На рис. 20 представлены зависимости концентрации ионов Fe^{2+} в модельном растворе, приготовленном на дистиллированной воде от времени выдержки ее на воздухе после волновой обработки в различных гидродинамических режимах без эжектирования воздуха.

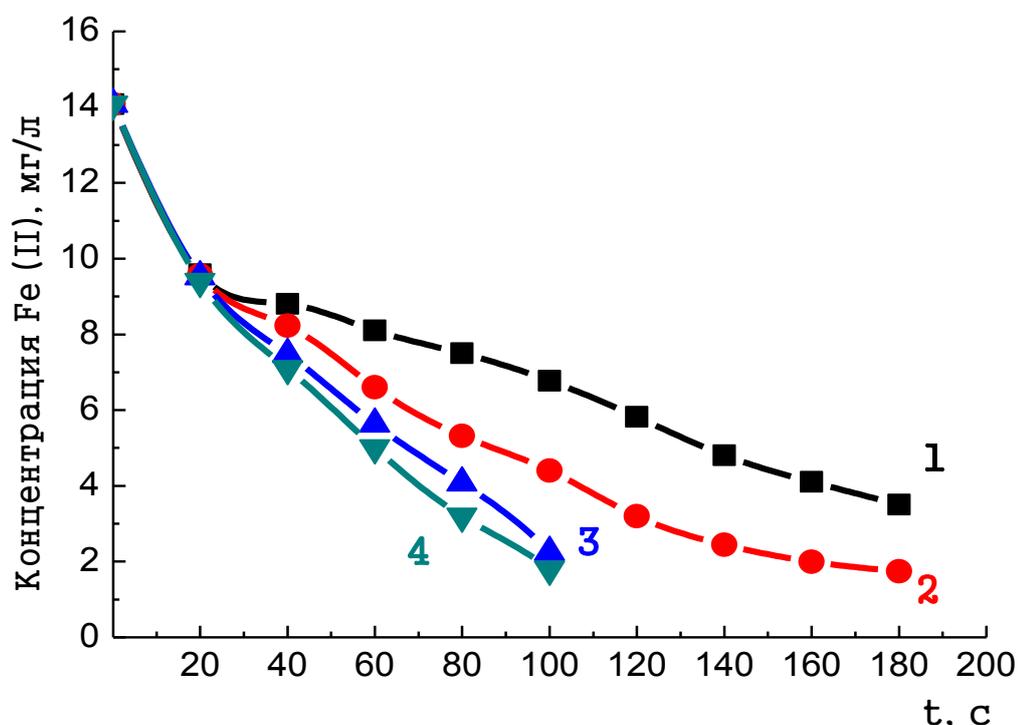


Рис. 20. Влияние времени выдержки на воздухе модельного раствора, приготовленного на дистиллированной воде, подвергшегося волновой обработке при скорости потока в тангенциальных каналах ВГУ 143 м/с (кривая 1), 172 м/с (кривая 2), 202 м/с (кривая 3) и 212 м/с (кривая 4) без эжектирования воздуха, на концентрацию ионов железа (II)

Из рисунка видно, что при высоких скоростях потока в тангенциальных каналах ВГУ (150-220 м/с), что соответствует давлениям на входе в ВГУ 3,2-6,5 МПа), удается окислить ионы Fe^{2+} до концентраций ниже ПДК уже после двухминутной выдержки обработанного модельного раствора.

На рис. 21 представлена зависимость концентрации ионов Fe^{2+} от времени выдержки обработанного модельного раствора, приготовленного на дистиллированной воде, при скорости жидкости в тангенциальных каналах 150 м/с без эжектирования воздуха (кривая 1) и с эжектированием воздуха при оптимальном объемном соотношении воздух-вода (кривая 2).

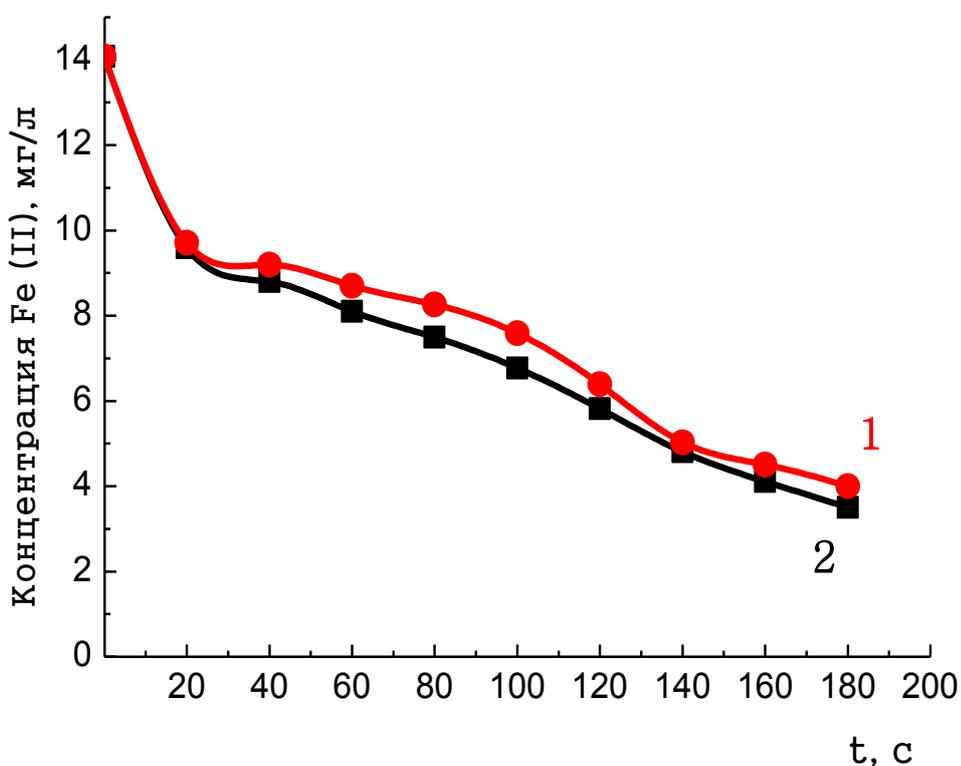


Рис. 21. Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} в дистиллированной воде от времени ее выдержки после волновой обработки при скорости потока в тангенциальных каналах 150 м/с.

кривая 1 – с эжектированием воздуха в соотношении 1:20 (5% воздуха);

кривая 2 – без эжектирования воздуха;

Как видно из рисунка 21, при высоких скоростях движения жидкости через тангенциальные каналы ВГУ, в отличие от обработки при низких скоростях, эжектирование воздуха в оптимальном объемном соотношении не приводит к существенному изменению скорости окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в обрабатываемом модельном растворе.

Вероятно, ускорение процесса окисления ионов Fe^{2+} за счет увеличения площади раздела фаз вода-воздух компенсируется снижением его скорости за счет ослабления кавитационных процессов, вызванного ростом демпфирующих свойств перекачиваемой многофазной среды.

После фильтрации на песчаном фильтре остаточное содержание железа в воде, обработанной на волновой установке при скоростях жидкости в тангенциальных каналах ВГУ свыше 150 м/с, не превышало норм ПДК.

3.3 Регистрация сонолюминесценции в процессе волновой обработки воды

В ходе экспериментов по изучению влияния гидродинамических параметров волновой обработки на процесс окисления ионов Fe^{2+} иногда наблюдались необъяснимо высокие скорости процесса окисления ионов Fe^{2+} при относительно низких скоростях потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ.

Как видно из рисунка 22, при скорости потока жидкости 35-36 м/с, что соответствует давлению 0,7 МПа, наблюдается резкий скачек скорости окисления ионов Fe^{2+} , которая доходит до значений наблюдаемых обычно при давлениях свыше 1,5 МПа.

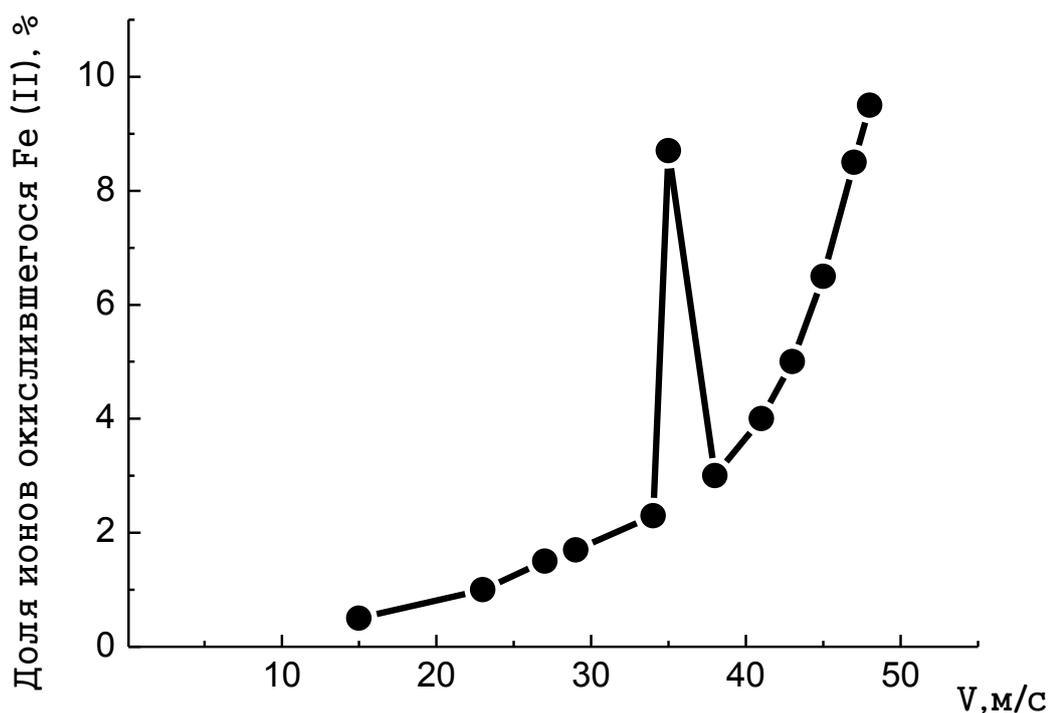


Рис. 22. Зависимость доли окислившихся ионов Fe^{2+} в модельном растворе, приготовленном на дистиллированной воде, от скорости потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ

Было сделано предположение, что такое ускорение процесса окисления ионов Fe^{2+} в узком интервале линейных скоростей потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ связано с изменением характера схлопывания кавитационных пузырьков.

Как известно из литературных данных, при определенном характере схлопывании кавитационного пузырька, когда граница его поверхности с нарастающим ускорением устремляется к центру и сжимает парогазовую смесь, находящуюся в пузырьке, происходит локальное повышение температуры сжимаемой парогазовой смеси до 5000-7000 °С и давления до 950 МПа [96].

Можно предположить, что наблюдаемая аномально высокая скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} может быть вызвана именно таким характером схлопывания кавитационных пузырьков.

На характер схлопывания пузырьков влияют внешнее давление, температура, размер пузырьков, поверхностное натяжение, вид и концентрация растворенных в воде газов, гидродинамические движения жидкости и др.

Теоретически рассчитать все условия для реализации желаемого характера схлопывания пузырьков не представляется возможным, однако о наличии такого схлопывания можно судить по косвенному признаку – вспышкам света (или же сонолюминесценции), которые удается зафиксировать с помощью специальной оптической аппаратуры [153].

С использованием фотоэлектронного умножителя была сделана попытка фиксировать наличие данного вида схлопывания кавитационных пузырьков в процессе волновой обработки воды путем регистрации вспышек сонолюминесценции.

Путем подбора гидродинамических параметров волновой обработки с использованием имеющихся ВГУ в ходе экспериментов был обнаружен узкий диапазон давлений, в котором периодически удалось зафиксировать наличие сонолюминесценции, частота вспышек которой составила около 570-580 Гц. В этом диапазоне давлений (0,68-0,72 МПа) сонолюминесценция была нестабильна и периодически исчезала при неизменных параметрах волновой обработки.

3.4 Акустический способ оценки наличия сонолюминесценции при волновой обработке воды

Для придания устойчивого характера режиму сонолюминесценции необходимо было провести серию экспериментов с изменением геометрических параметров ВГУ. Поскольку было установлено, что вспышки

сонолюминесценции при использовании ВГУ происходят с частотой 570-580 Гц, была сделана попытка исследовать спектр генерируемых звуковых волн в диапазоне 200-1500 Гц. Для этих целей был использован гидрофон ВС-312, установленный в ячейку с ВГУ и анализатор спектра.

В результате на полученных спектрограммах был идентифицирован всплеск амплитуды звуковых колебаний, появление которого совпадало с возникновением сонолюминесценции (рис. 23).

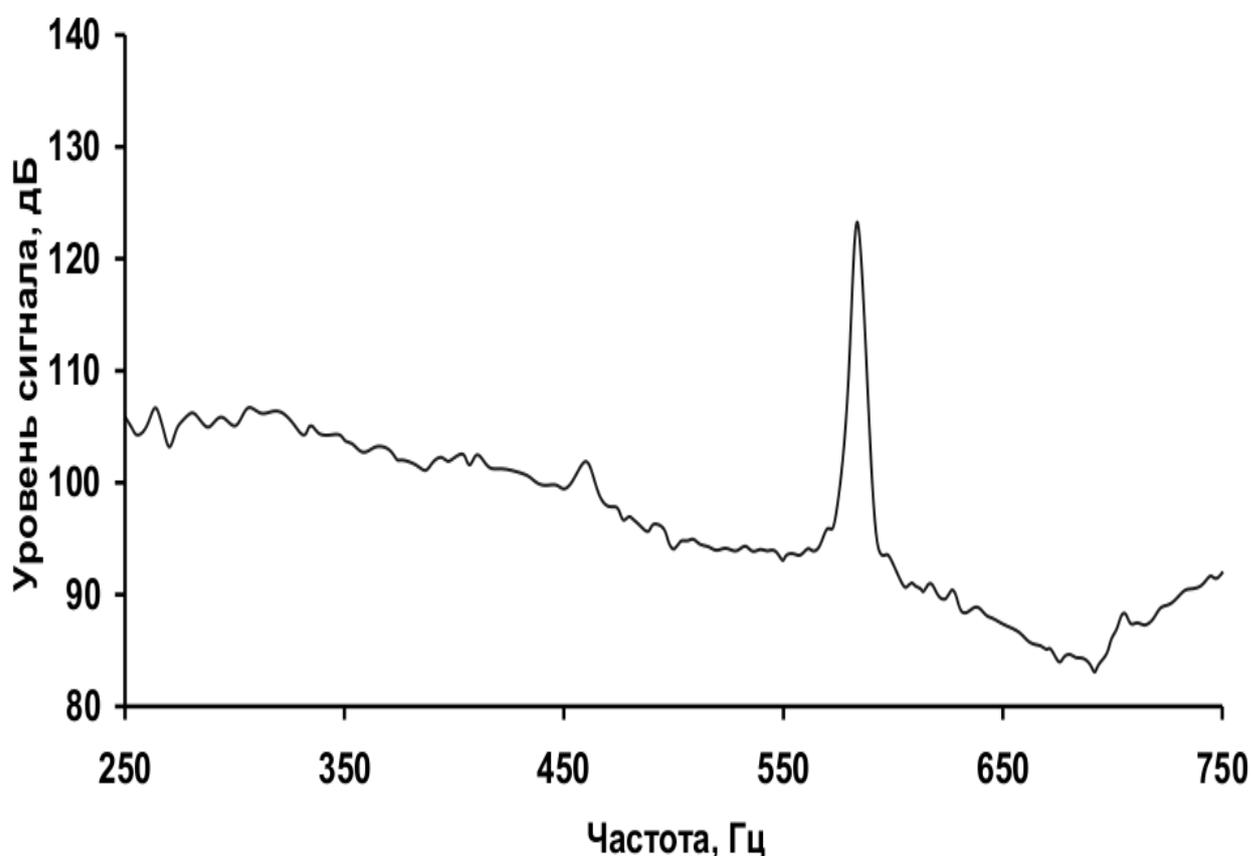


Рис. 23. Частотная характеристика волновой гидродинамической обработки, показывающая пик амплитуды на частоте 570-580 Гц при наличии сонолюминесценции.

При отсутствии сонолюминесценции происходило исчезновение всплеска амплитуды звукового давления на спектрограмме.

На рис. 24 представлена частотная характеристика процесса волновой гидродинамической обработки воды при наличии сонолюминесценции (кривая 1), при отсутствии сонолюминесценции, но сохранении неизменными всех параметров волновой обработки (кривая 2) и разницы акустического давления двух вышеперечисленных процессов.

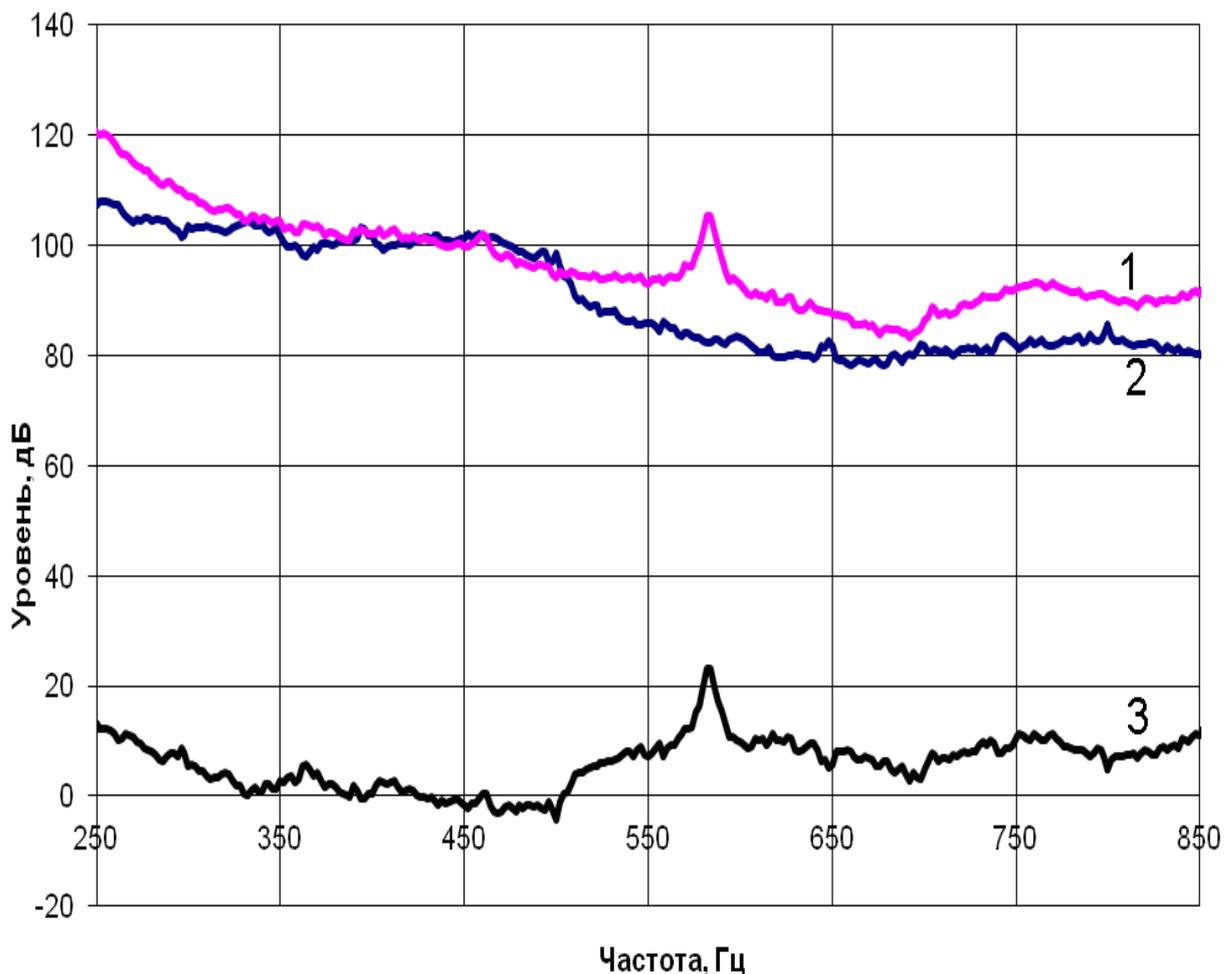


Рис. 24. Частотная характеристика

Кривая 1 – частотная характеристика ВГУ, работающего в режиме кавитации, сопровождающемся сонолюминесценцией.

Кривая 2 - частотная характеристика ВГУ, работающего в режиме кавитации, не сопровождающемся сонолюминесценцией, при схожих гидродинамических параметрах волновой обработки.

Кривая 3 – разница акустического давления.

Использование гидрофона и анализатора спектра для поиска оптимального режима схлопывания кавитационных пузырьков позволило проводить дальнейшие исследования.

Отслеживая возникновение и перемещение указанного всплеска амплитуды звуковых колебаний появилась возможность ускоренного определения оптимальных геометрических параметров и гидродинамических режимов для ВГУ.

После незначительного изменения геометрических параметров ВГУ удалось добиться стабильности возникновения характерных для сонолюминесценции всплесков амплитуды звукового давления на частотах 570-580 Гц.

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что при волновой обработке воды скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в обрабатываемой воде, резко возрастает в режимах обработки, сопровождающихся сонолюминесценцией.

Отслеживая перемещение пика, характерного для наличия сонолюминесценции, на спектрограмме, был найден способ оценки влияния изменения различных параметров на режим волновой обработки, соответствующий сонолюминесценции, без использования фотоэлектронного умножителя, что позволяет определять оптимальные параметры обработки для ускорения протекания исследуемых процессов.

3.5 Скорость окисления ионов Fe^{2+} в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией

Эксперименты по волновой обработке воды в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, показали заметное увеличение скорости процесса окисления ионов Fe^{2+} .

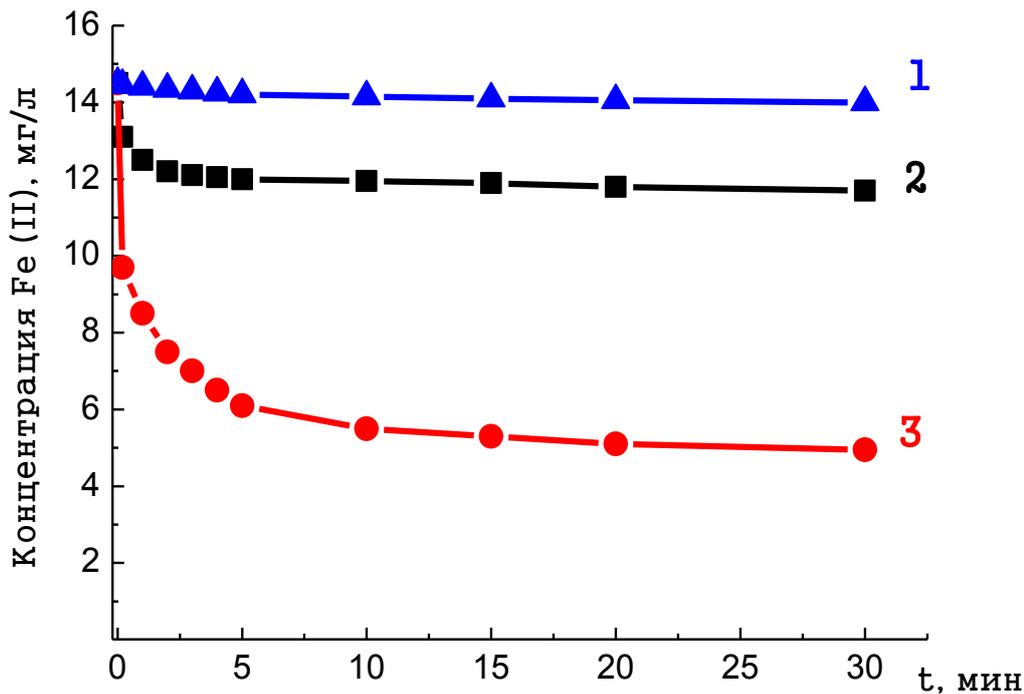


Рис. 25. Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} в модельном растворе, приготовленном на дистиллированной воде, от времени ее выдержки без волновой обработки и после волновой обработки при близких скоростях потока в тангенциальных каналах ВГУ

1 – без волновой обработки

2 – волновая обработка в режиме кавитации без сонолюминесценции (47-48 м/с)

3 – волновая обработка в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией (44-45 м/с)

Как видно из рисунка 25, в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в модельном растворе, возрастает более чем в 3 раза в сравнении с волновой обработкой без сонолюминесценции при схожих гидродинамических режимах обработки.

Из сравнения с рисунком 8 видно, что эффективность волновой обработки при 1,5 МПа в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, примерно такая же, как при 4-5 МПа без сонолюминесценции.

Исследования влияния эжектирования воздуха в ВГУ в процессе волновой обработки в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, показали негативное влияние эжектирования воздуха на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} .

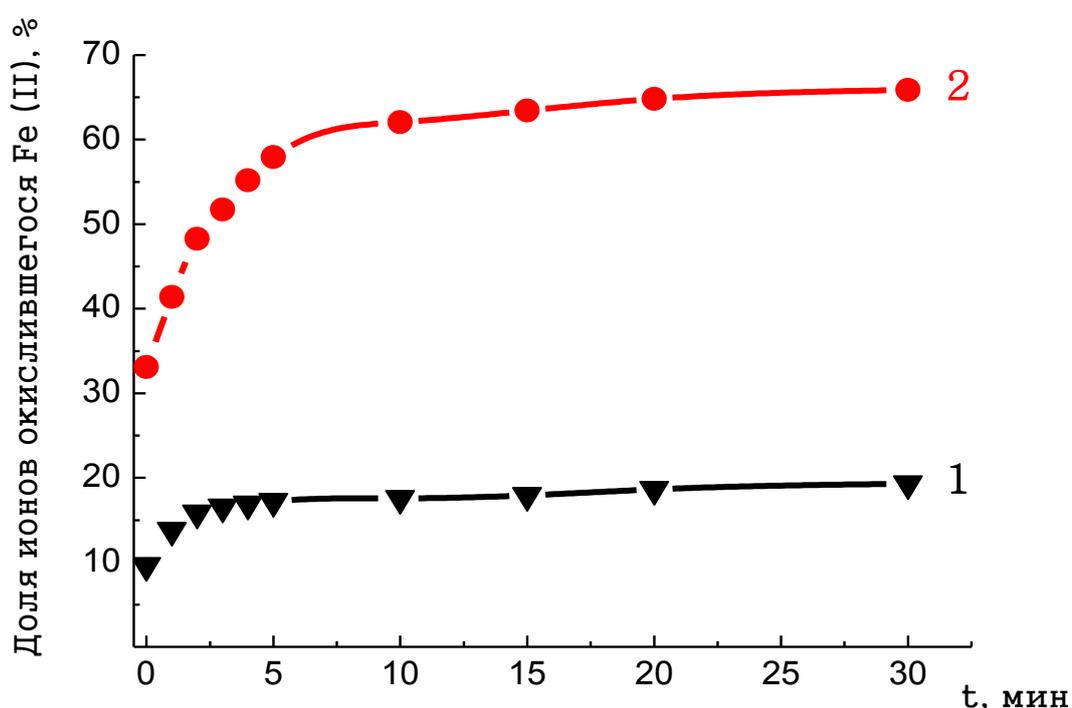


Рис. 26. Влияние времени выдержки модельного раствора, приготовленного на дистиллированной воде, после волновой обработки в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, при скорости потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ 44- 45 м/с на долю окислившихся ионов Fe^{2+}

1 – с эжектированием воздуха с оптимальным соотношением Г/Ж

2 – без эжектирования воздуха

Как видно из рисунка 26, скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} уменьшилась более чем в 3 раза при эжектировании воздуха в оптимальном соотношении Г/Ж, из чего можно сделать вывод о том, что эжектирование воздуха приводит к исчезновению сонолюминесценции.

Исследования влияния волновой обработки в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, на скорость окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в природных водах, показали, что скорость процесса их окисления заметно изменяется в зависимости от состава воды (рис. 27). На рисунке представлена зависимость доли окислившихся ионов Fe^{2+} от времени выдержки различных типов вод после волновой обработки в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией.

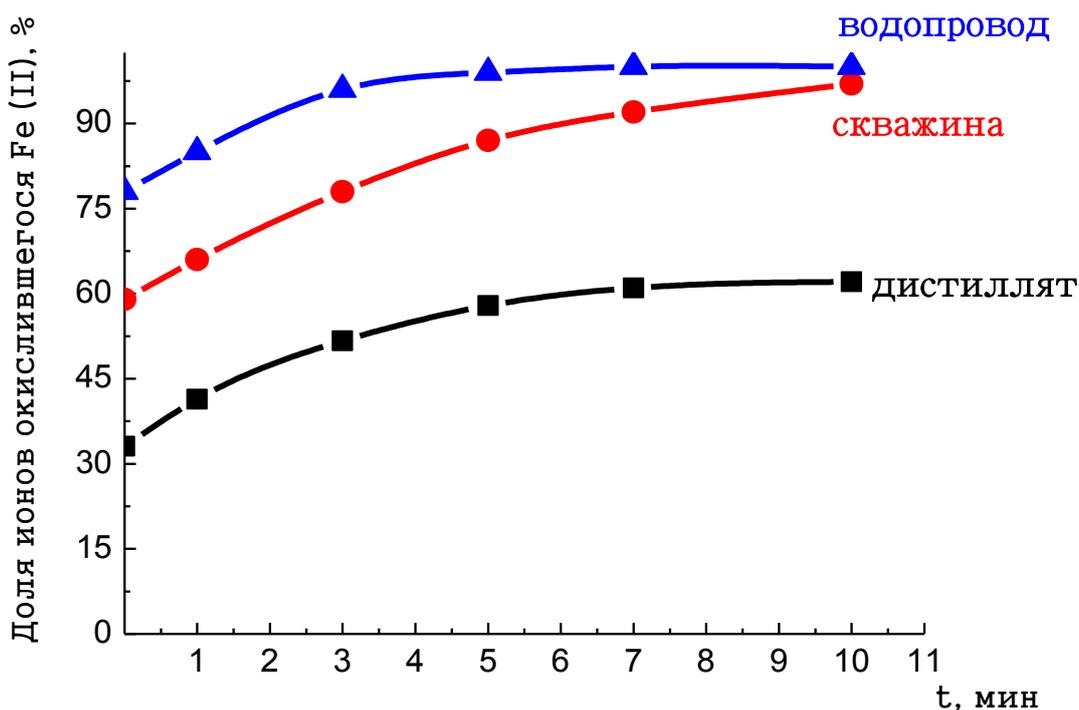


Рис. 27. Зависимость доли окислившихся ионов Fe^{2+} от времени выдержки воды после волновой обработки в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, при скорости потока жидкости в тангенциальных каналах ВГУ 44-45 м/с

Из рисунка видно, что после волновой обработки в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, скорость окисления ионов Fe^{2+} в модельном растворе, приготовленном на водопроводной воде, более чем в 2 раза превышает скорость окисления ионов Fe^{2+} в модельном растворе, приготовленном на дистилляте.

Таким образом, характер зависимостей, полученных при волновой обработке различных модельных растворов в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, остается таким же, как и при волновой обработке тех же модельных растворов без сонолюминесценции. При этом наибольшее относительное ускорение процесса наблюдается для модельного раствора, приготовленного на дистилляте.

3.6 Дезинфицирующее действие волновой обработки воды

Из литературных данных известно, что помимо интенсификации различных физико-химических процессов явление кавитации способствует уничтожению различных патогенных микроорганизмов в обрабатываемой среде [57,68,135,137].

Для проверки данного факта с применением разработанного ВГУ в качестве обрабатываемой среды была использована природная вода, содержащая микрофлору (болезнетворные микроорганизмы) соответствующая индексу коли 2200.

Прокачивали обрабатываемую природную воду центробежным насосом последовательно через волновое гидродинамическое устройство без эжектирования воздуха и накопительную емкость. Волновую обработку производили в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией.

При проведении экспериментальных исследований по уничтожению содержащихся в воде патогенных микроорганизмов в процессе волновой обработки в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, было установлено, что волновая обработка позволяет в течении 3-х минут

добиться снижения показателя общих колиформных бактерий КОЕ на 95-97%.

Можно предположить, что бактерицидный эффект в процессе волновой обработки достигался за счет усиления кавитационного воздействия в режиме обработки, сопровождающемся сонолюминесценцией.

3.7 Определение констант скорости и энергии активации химической реакции процесса окисления ионов Fe^{2+} в Fe^{3+}

Исследование процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в обрабатываемой воде, проводили на модельных растворах, приготовленных на дистиллированной, артезианской и водопроводной воде. Перед началом эксперимента вода термостатировалась при температурах 25,40,50 и 60°C. Непосредственно перед началом эксперимента в воду добавляли Fe^{2+} в одинаковой концентрации.

Для последующего расчета энергии активации, сначала были построены кинетические кривые естественного процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в обрабатываемой воде, и окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в воде, подвергавшейся волновой обработке при заданных температурах.

На рисунке 28 представлены кинетические кривые процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в модельном растворе, приготовленном на воде из артезианской скважины, после волновой обработки и без нее при температурах 25 и 40°C.

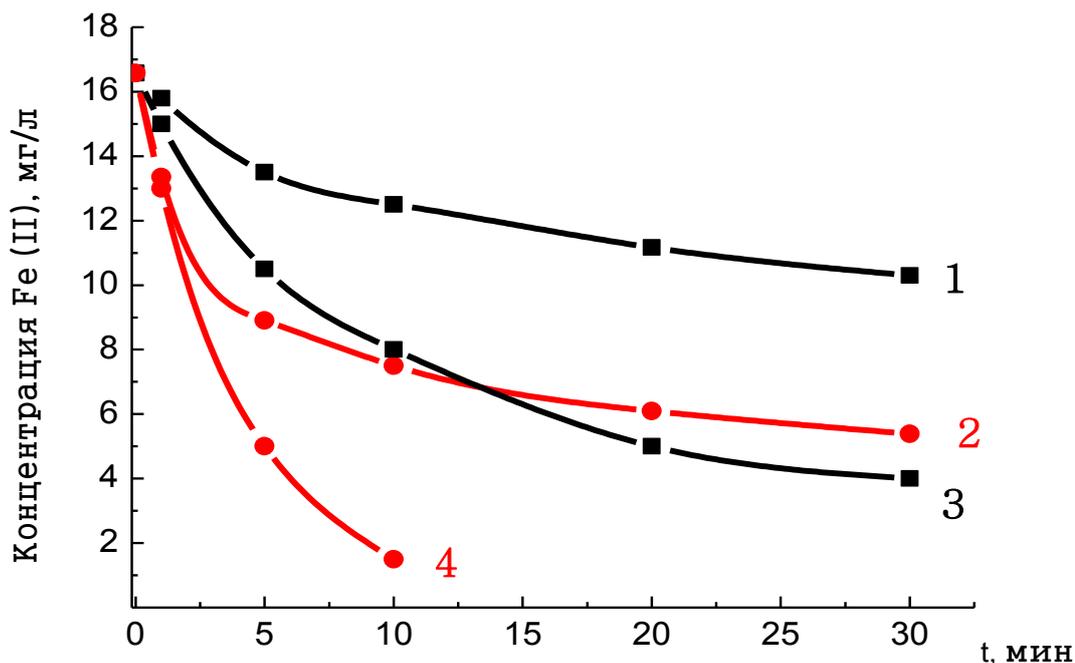


Рис. 28. Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} в воде от времени ее выдержки после волновой обработки (кривые 2 и 4) и без нее (кривые 1 и 3) при температурах 25 и 40 °C

Далее, для расчета констант скорости химической реакции и определения порядка исследуемого процесса окисления ионов Fe^{2+} , были построены графики зависимости натурального логарифма концентрации ионов Fe^{2+} , содержащихся в исследуемом модельном растворе, от времени протекания этой химической реакции.

На рисунках 29 и 30, приведены графики зависимостей, полученных при температурах 25 и 40 °C после волновой обработки модельных растворов, приготовленных на воде из артезианской скважины, и тех же растворов без обработки.

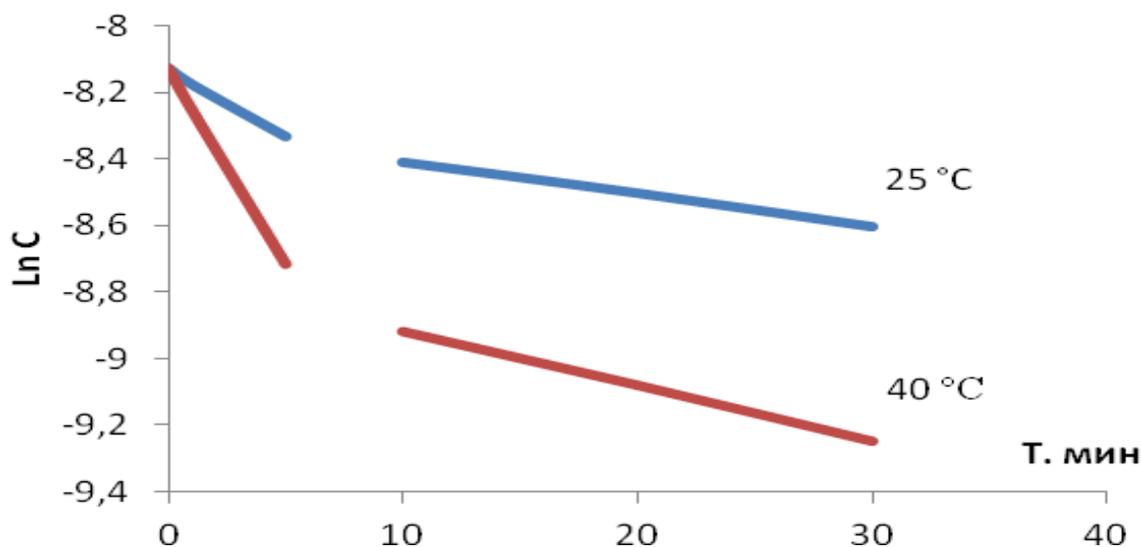


Рис. 29. Зависимость натурального логарифма концентрации ионов Fe^{2+} , содержащихся в артезианской воде, не подвергавшейся волновой обработке, от времени протекания химической реакции при температурах 25 и 40 °C

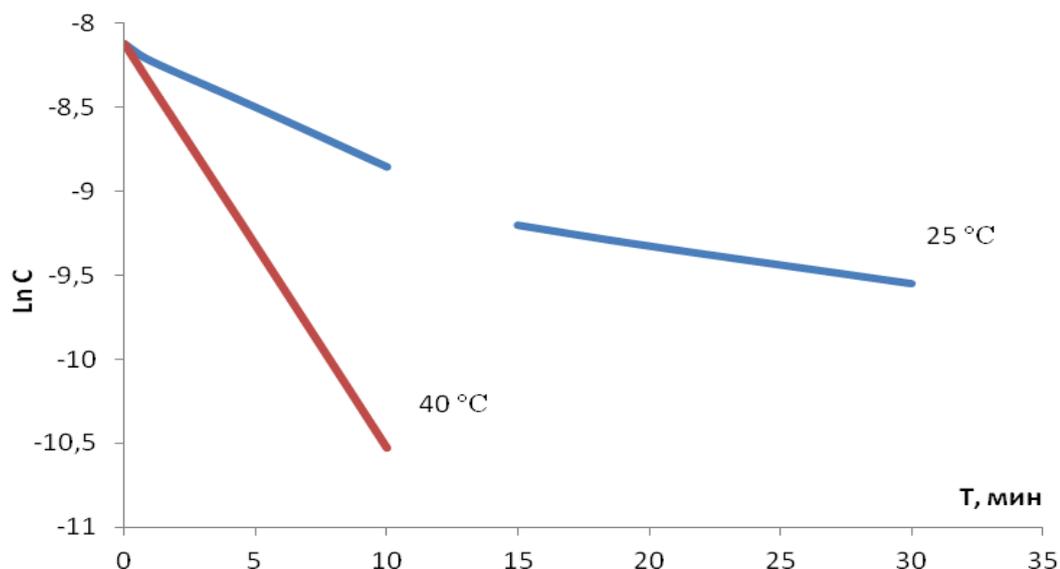


Рис. 30. Зависимость натурального логарифма концентрации ионов Fe^{2+} , содержащихся в артезианской воде после волновой обработки, от времени протекания химической реакции при температурах 25 и 40 °C

Если поделить полученные кинетические кривые на две части, то отчетливо видно, что в каждой части кинетических кривых точки на кривой группируются вдоль прямых линий, из чего можно сделать вывод о том, что порядок реакции окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в обрабатываемом

модельном растворе, составил 1 по железу, а общий порядок реакции составил 2, с учетом того, что в ходе процесса окисления ионов Fe^{2+} скорость реакции уменьшалась и, соответственно, изменялась константа скорости химической реакции.

По тангенсу угла наклона полученных кривых были рассчитаны константы скорости химической реакции, значения которых позволили рассчитать энергию активации процессов окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в исследуемых модельных растворах, по формуле:

$$E_a = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \cdot R, \quad (3,6) \text{ где}$$

k_1 – константа скорости химической реакции при температуре T_1 ;

k_2 – константа скорости химической реакции при температуре T_2 ;

T_1 и T_2 – абсолютная температура по Кельвину, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К)

Полученные таким образом значения энергии активации процесса окисления ионов Fe^{2+} , содержащихся в модельном растворе, приготовленном на артезианской воде, составили **45,2** кДж/моль•К для воды, подвергавшейся волновой обработке в режиме, сопровождающемся сонолюминесценцией, и **60,1** кДж/моль•К для воды, не подвергавшейся волновой обработке. Энергия активации процесса окисления ионов Fe^{2+} , находящихся в артезианской воде после волновой обработки без сонолюминесценции составила **51,8** кДж/моль•К.

Эти данные позволяют объяснить аномально высокую скорость окисления Fe^{2+} в воде (рис. 22) после волновой обработки в режиме, сопровождающемся сонолюминесценцией, значительным снижением энергии активации процесса. Возможно, это связано с частичным разрушением гидратных оболочек ионов железа в процессе волновой обработки или с образованием свободных радикалов и продуктов их рекомбинации в воде, подвергшейся волновой обработке.

4. ОПЫТНАЯ УСТАНОВКА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ ВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

В основу создания опытной установки очистки воды от железа был положен разработанный способ волновой обработки воды в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, с последующей фильтрацией образовавшихся соединений трехвалентного железа.

Схема опытной установки для волновой обработки воды, содержащей ионы Fe^{2+} , с ее последующей фильтрацией представлена на рисунке 31.

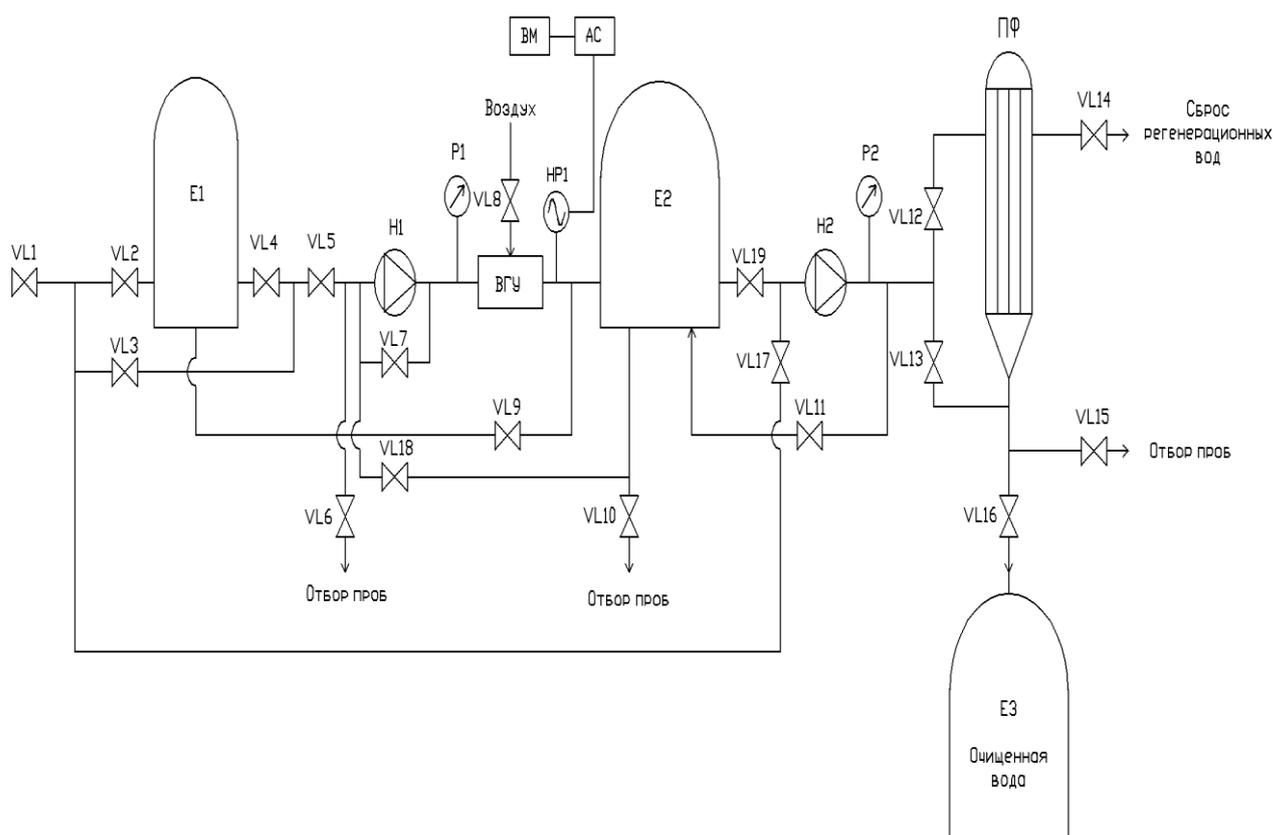


Рис. 31. Схема опытной установки для волновой обработки воды

$H1, H2$ – насосы, $E1, E2, E3$ – накопительные емкости, $VL1-VL19$ – вентили, $P1, P2$ – манометры, $ВГУ$ – волновое гидродинамическое устройство, $ПФ$ – песчаный фильтр, $HP1$ – гидрофон, $АС$ – анализатор спектра, $ВМ$ – вычислительная машина;

Представленная опытная установка для волновой обработки воды позволяет производить очистку природных вод, содержащих ионы Fe^{2+} , с производительностью $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Наличие сонолюминесценции в процессе волновой обработки воды, содержащей ионы Fe^{2+} , фиксируется при помощи гидрофона и анализатора спектра по принципу, описанному в методической части.

4.1 Режимы работы блока волновой обработки

Режим 1 – основной режим работы установки. Предназначен для обработки воды с нормальным содержанием растворенного в ней кислорода. В этом режиме вентили под номерами 2,4,6,7,8,9,10,13,14 и 15 закрыты. В режиме 1, обрабатываемая вода с помощью насоса (Н1) из водосборника подается на вход в волновое гидродинамическое устройство (ВГУ), работающее в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией. Далее вода из волнового гидродинамического устройства поступает в накопительную емкость (Е2), соединенную с атмосферой, где происходит дальнейшее доокисление растворимых соединений железа и их коагулирование. В дальнейшем, очищаемая вода из накопительной емкости с помощью насоса (Н2) подается на песчаный фильтр (ПФ) для удаления образовавшихся после процесса окисления нерастворимых соединений железа. После процесса фильтрации очищенная вода поступает в накопительную емкость (Е3), предназначенную для потребителя.

Режим 2 – дополнительный режим работы установки. Предназначен для обработки воды с низким содержанием растворенного в ней кислорода. В этом режиме вентили под номерами 2,4,7,10-16 закрыты и насос (Н2) не работает. Суть работы установки в этом режиме заключается в следующем. С помощью насоса (Н1) вода, содержащая ионы Fe^{2+} , из скважины подается на вход в волновое гидродинамическое устройство (ВГУ), работающее в

режиме эжектирования воздуха. Далее вода из волнового гидродинамического устройства поступает в накопительную емкость (E1) соединенную с атмосферой, где происходит удаление избытка диспергированного воздуха из жидкости. В таком режиме установка работает до заполнения накопительной емкости (E1). В дальнейшем обработка жидкости происходит в режиме 1, вода поступает не из водосборника, а из накопительной емкости (E1), при этом вентиль 3 закрыт, а вентили 2 и 4 открыты. После опустошения накопительной емкости (E1) повторяют волновую обработку в режиме 2.

Процесс регенерации песчаного фильтра производится «противотоком» очищенной воды, по мере необходимости. В режиме регенерации работает только насос (H2), вентили 1-10,12,15 и 16 закрыты.

Отбор проб обрабатываемой воды производится через вентили под номерами 6,10 и 15.

На данной установке можно очищать воду с любым исходным содержанием растворенного в ней кислорода. Если обрабатываемая вода имеет низкое содержание растворенного в ней кислорода (артезианская вода), то сначала проводят насыщение воды кислородом воздуха с помощью волновой обработки при эжектировании воздуха в ВГУ. После заполнения накопительной емкости E2 подача воздуха прекращается, осуществляется волновая обработка в режиме кавитации, сопровождающейся сонолюминесценцией, обработанная вода проходит через песчаный фильтр и собирается в сборнике очищенной воды. При достижении заданного давления на входе в песчаный фильтр автоматически открываются/закрываются соответствующие вентили, отключается волновая обработка и происходит регенерация песчаного фильтра «противотоком» со сбросом промывных вод в канализацию.

4.2 Режимы работы блока фильтрации

Блок фильтрации опытной установки предназначен для удаления из воды образовавшихся нерастворимых форм железа. В качестве блока фильтрации использовался стандартный насыпной фильтр с зернистой загрузкой. Фильтр состоит из корпуса, автоматического блока управления работой фильтра, фильтрующей среды, поддерживающего слоя гравия и дренажно-распределительной системы.

Типовая схема насыпного фильтра представлена на рисунке 32.

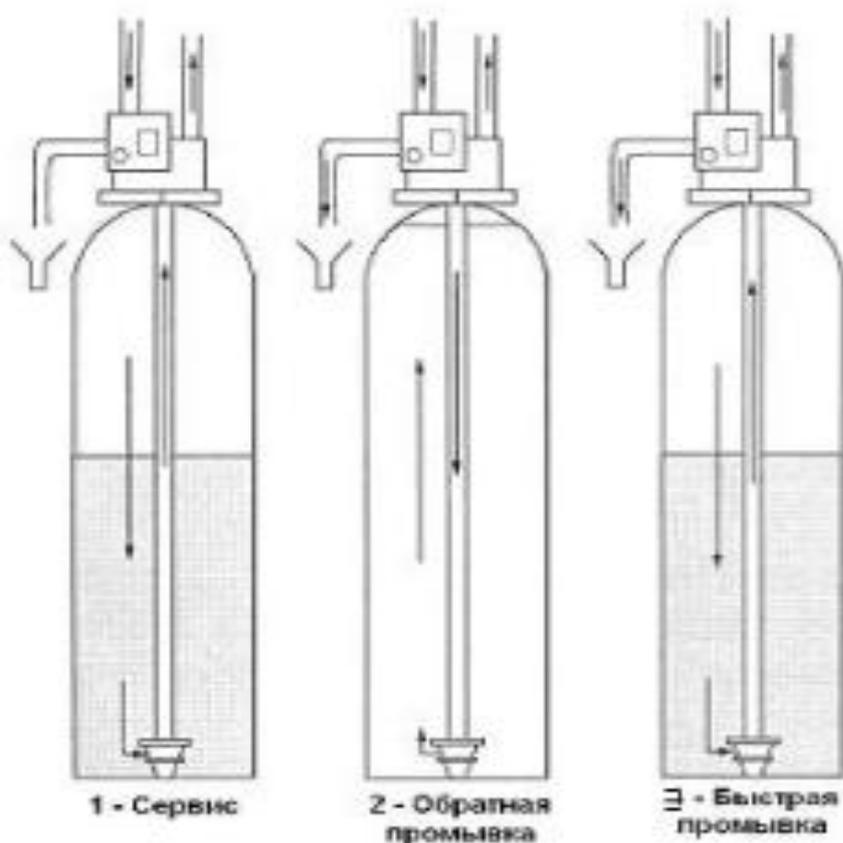


Рис. 32. Схемы вариантов работы фильтра насыпного типа

Работа фильтра осуществлялась в трех циклах.

- очистка воды при прямоточном направлении движения очищаемой воды
- промывка и взрыхление зернистой загрузки обратным током очищаемой

воды

- сброс промывной воды и уплотнение зернистой загрузки при прямоточном направлении движения очищаемой воды

В процессе работы фильтра фильтрующий материал накапливает загрязнения. Для отмывки фильтрующего материала от загрязнений и восстановления его свойств периодически проводится автоматическая или ручная промывка водой. Промывка осуществляется обратным током. Промывная вода в процессе отмывки сбрасывается в систему канализации. После завершения промывки фильтр переводится в рабочее состояние – режим фильтрации.

4.3 Экономические показатели работы опытной установки очистки воды от железа

Стоимость очистки 1 м^3 воды по разработанному способу составляет около 14 рублей (не считая амортизационных затрат). Стоимость очистки 1 м^3 воды на установках, осуществляющих аэрирование с последующей фильтрацией очищаемой воды через керамические мембраны, составляет 33,1 рубля, не считая амортизационных затрат. Сравнительная оценка по экономическим показателям производилась при одинаковой производительности сравниваемых установок обезжелезивания воды. Сравнивались методы обезжелезивания с применением разработанной опытной установки и метода аэрирования с применением химического реагента с последующей фильтрацией на керамических фильтрах.

Основные экономические показатели приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Экономические затраты на очистку воды и характеристики установок обезжелезивания

Основные показатели	волновая обработка	аэрация с химическим окислением железа
1	2	3
Производительность, м ³ /ч	0,5	0,5
Стоимость оборудования, тыс. руб.	105	230
Расход электроэнергии, кВт/м ³	4,5	5,54
Расход химических реагентов, г/м ³	0	43
Эксплуатационные затраты, руб/м ³ :		
- химические реагенты	0	8,60
- расходные материалы	1,36	3,75
- электроэнергия	5,74	7,06
- техническое обслуживание	6,85	13,7
- амортизационные затраты	20,55	45,01
Стоимость очистки 1 м ³ воды, руб/м ³	34,5	78,11

Среди достоинств применения волновой обработки природной воды с целью ее очистки от железа, следует отметить следующие:

- отсутствие необходимости использования химических реагентов;
- возможность обработки воды с любым содержанием в ней ионов Fe²⁺;
- легкое интегрирование в уже существующие системы очистки;
- долговечность и простота конструкции (не содержит движущихся частей);
- возможность обработки больших объемов воды за короткий промежуток времени;
- простота эксплуатации.

5. ВЫВОДЫ

1. Обоснована целесообразность применения волновой обработки природных вод для очистки их от железа для использования в питьевых и хозяйственно-бытовых целях.
2. Установлено, что волновая обработка очищаемой воды приводит к снижению энергии активации процесса окисления железа и росту скорости процесса.
3. Исследовано влияние эжектирования воздуха и параметров волновой обработки на скорость процесса окисления растворенного в воде железа. Определены оптимальные параметры волновой обработки.
4. Установлено, что волновая обработка очищаемой от железа воды позволяет в значительно большей степени увеличить скорость процесса окисления железа, чем многократное увеличение площади поверхности контакта воды с воздухом.
5. Впервые установлено, что волновая обработка воды в режиме сонолюминесценции позволяет более чем в 3 раза увеличить скорость процесса окисления растворенного в воде железа.
6. Разработан способ контроля наличия сонолюминесценции по спектру звуковых колебаний при волновой обработке очищаемой от железа воды.
7. На основании полученных результатов создана опытная установка для очистки воды от железа, позволяющая достигать требуемых норм ПДК по содержанию железа.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крушенко Г.Г., Сабирова Д. Р., Петров С. А., Галдыкин Ю. А. Проблема воды // Вода и экология. Проблемы и решения. 2000. № 3. 28 с.
2. Алыкова Т.В. Химический мониторинг объектов окружающей среды. Монография. - Астрахань: Изд-во Астрах. гос. пед. ун-та, 2002. 210 с.
3. Обезжелезивание питьевой воды. Методы и технологии. Журнал Сантехника, отопление, кондиционирование. № 7, 2002.
4. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. - М.: Недра.1987. 237 с.
5. Лапин И.А., Красюков В.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах.//Водные ресурсы. 1986. №1. - С. 134-145.
6. Кирюхин В.К., Крайнов С.Р., Пантелеев В.М., Швец В.М. Влияние органических веществ на миграцию химических элементов в подземных водах и его геохимические последствия // Органическая химия вод и поисковая геохимия: Материалы VIII Межд. конгр. по орг. геохимии. - М.: Наука, 1982. 292 с.
7. Кирюхин В.К, Мелькановицкая С.Г., Швед В.М. Определение органических веществ в подземных водах. - М.: Недра, 1976. 192 с.
8. Крайнов СР., Соломин Г.А., Василькова В.И., Крайнова Л.П., Анкудинов Б.В., Гудзь З.Г., Шпак Т.П., Закутин В.П. Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонеutralной реакцией // Геохимия. 1982. № 3. - С. 400-420.
9. Штеренберг Л.Е., Калашникова Н.Л., Нактинас Е.М. К методу определения форм железа в природных водах // Литология и полезные ископаемые. 1976. № 5. - С. 135-139.
10. Гарельс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.; Мир, 1968. 368 с.

11. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. — М.: Высшая школа, 1987. 480 с.
12. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С., Велюханова Т.К., Инцкирвели Л.Н., Замокина Н.С. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов // Геохимия. 1979. №4. - С. 598-608.
13. Строкач П.П., Кульский Л.А. Практикум по технологии очистки природных вод – Мн., 1980. 300 с.
14. Комков В.В., Махнова Н.П. Обезжелезивание подземных вод с низким щелочным резервом – Сб. Гр. Моск. инж. стройит. ин-т, 1980, №174, - С. 192-194.
15. Баталов В.Г. Использование горелых пород для обезжелезивания воды в условиях Сибири – Тр. Новосиб. ин-т инж. ж-д. трансп., - 1979, №194/7, - С. 50-53.
16. Михаилик Л.Г., Гольбург Я.Н., Рапопорт Л.С. Очистка и использование природных и сточных вод – Минск, Наука и техника, 1973, – С. 23-27.
17. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода – М: стройиздат, 1975. 176 с.
18. Никишова Н. Изучение кинетики окисления ионов железа (II) кислородом. Автореферат дисс.канд.хим.наук, Л., 1970, 20 с.
19. Мацеевский Б.Н. Кинетика окисления некоторых осадений железа (II) в водных растворах кислородом. Автореферат дисс.канд.хим.наук. Ан Латв.ССР, Рига, 1962, 25 с.
20. Таубе П.Р., Барабонова А.Г. Химия и микробиология воды, – М: Высшая школа, 1983. 780 с.
21. Драгинский В.Л. Очистка подземных вод от соединений железа, марганца и органических загрязнений // Водоснабжение и сантехника. 1997. № 12. 16 с.
22. Апельцин И.Э. Очистка природных вод. – М., Стройиздат, 1971.

23. Фомин С.Н., Антонов Л.А. – Оpubл. 2.10.98. – Цит. По: РЖ Химия. 1999. №11. 11И300 П.
24. Слово о воде / О. А. Спенглер. – Л. : Гидрометеиздат., 1980. 152 с.
25. Главная проблема человечества / С. П. Капица // Вестник РАН. 1998. Т. 68, № 3. – С. 234–241.
26. Алекин О.А. Общая гидрохимия. - Ленинград, Гидрометеорологическое изд-во, 1948. 208 с.
27. Хубларян М.Г. Современные водные проблемы России и пути их решения // Водные проблемы на рубеже веков. Отв. ред. Хубларян М.Г. - М.: Наука, 1999. - С. 5-10.
28. Зекцер И.С. Нет более драгоценного полезного ископаемого, чем вода // Наука в России. - 2002. - № 2 (128). - С. 6-11.
29. Драгинский В.Л., Алексеев А.П., Гетманцев СВ. Коагуляция в технологии очистки природных вод: Науч. изд. — М.; 2005. 576 с.
30. Аткинс Р. Биодобавки. Природная альтернатива лекарствам. Перевод Левитан Г., Попурри, Минск, 2011, 800 с.
31. Горбачев В.В., Горбачева В.Н. Витамины. Макро- и микроэлементы. Справочник. Книжный Дом Интерпрессервис, Минск, 2002. 544 с.
32. Моисеева Е. Глоток воды во время зноя летнего. Газета “Минский курьер”, № 195 (707), 25.08.05.
33. Вредные вещества в промышленности, т.Ш. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Под ред. Н.В.Лазарева – Л., Химия, 1977. 618 с.
34. Орлов Д.С. Химия и охрана почв // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 3. - С. 65-74.
35. Обезжелезивание питьевой воды. Методы и технологии. Журнал С.О.К. - Сантехника, отопление, кондиционирование № 7, 2002.
36. УДК 551.49 Ничипор В.В. Рациональные методы и режимы обезжелезивания подземных вод – Мн.: БелНИИНТИ, 1991. 20 с.
37. Самойлов И.В. Как очистить воду. Изд. «Феникс», Ростов-на-Дону, 2000.

38. Асс Г.Ю., Трубецкой Б.Е. Очистка подземной воды от железа и марганца. – Водоснабж. и сантех., 1979, № 10, - С. 13-14.
39. Способ обезжелезивания подземных вод: А.С. 732211 СССР. Партия по заверш. гидрогеол. раб. конт. ЦНИШ. курорт и физиотер. опубл. 5.05.80 кл. С02В1/76. Б.И., № 17, 1980.
40. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод – М: Стройиздат, 1978. 161 с.
41. Анисимов Е.С. Совершенствование станций обезжелезивания водозаборных сооружений. – Водоснабжение и сантехника, 1987, № 3, - С 29-30.
42. Животнев, В. С. Обезжелезивание подземных вод Текст. : Аналит. обзор / АН СССР / В. С. Животнев, Б. Д. Сукасян. М., 1975. - 67 с..
43. Способ удаления железа в системах обработки подземных вод: пат. 5552052 США. Mazewski E.E., Hines R.D., Envirex Inc Опубл. 3.9.96. Цит. По: РЖ Химия. 1999. № 1. 1И293 П.
44. Беккет М. Железо. Факты и легенды. 1987.
45. Аверина Ю.М., Павлов Д.В., Вараксин С.О. Обезжелезивание воды с замкнутым циклом водопользования // Вода: химия и экология. 2011. № 2. – С. 18-22.
46. Коммунар Г.М. Эффективность внутрислоевого очищения подземных вод от железа // Водоснабжение и сантехника. 1996. № 4. – С.14-15.
47. Янбулатова Ф.Х. Обезжелезивание подземных вод в водоносных пластах. Автореф. дис. . канд. техн. наук. -М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1986. 25 с.
48. Коммунар Г.М. Янбулатова Ф.Х. Кинетические закономерности окислительно-восстановительных реакций на поверхности железа и марганца. — Методы расчета процессов массопереноса в гидрогеологических исследованиях. - М.: 1984.

49. Николадзе Г.И., Абдурасулов И, Корабельников В.М. Исследование процесса обезжелезивания вод в тонкослойных отстойниках // Повыш. качества питьевой воды. – М: 1977, - С. 62-67.
50. Николадзе Г.И., Абдурасулов И, Бабаев В.А. Интенсификация процесса обезжелезивания подземных вод с повышенной окисляемостью. – Межвуз.темат.сб. Тр. Ленингр. инж-строит. ин-т, 1977, № 7, - С. 3-7.
51. Фильтрующий материал для очистки воды от марганца и железа: пат. 51-36944 Япония. Кл. 91С3 (С02 1/26), опубл. 13.10.76
52. Способ очистки от железа подземных вод: А.С. 1041523 СССР. Кл. С02 В1/6 опубл. 20.04.83. Б.И., № 34, 1983.
53. Способ удаления железа из воды: пат.55-73390 Япония. Кл.С02В1/61 В.01 31/00 опубл. 3.06.80.
54. Способ обезжелезивания подземных вод: А.С. 710964 СССР. Кл. С02 В1/26. Опубл. 25.01.80. Б.И., № 3, 1980.
55. Обработка жидкости содержащей ионы железа и марганца: пат. 56-121685 Япония. Кл. С02 1/44, В.01 13/00, опубл. 24.09.71.
56. Красильников Н.П., Кузнецов В.А. Очистка природных вод от железа электрохимическим методом // Образование и наука для устойчивого развития. 2011. Ч.1. – С. 46-52.
57. Никитин Ю.В., Поленов Л.Ф. Очистка природных и сточных вод от железа // Очистка природн. и сточных вод. Казань, 1982, - С. 27-30.
58. Удаление железа из воды: пат. 52-3440 Япония. Кл. В III (С02 В1/82), опубл. 03.09.77.
59. Способ обезжелезивание воды: А.С. 1006385 СССР. Опубл. в Б.И., 1983, №11, МКСИ. С02 1/46.
60. Способ получения гранулированного фильтрующего материала: патент 2162737 Рос. Федерация. Опубл. 10.02.2001
61. Quantitative removal of iron and manganese by microorganisms in rapid sand filters. Gzekalla C, Mevius W., Hanert H. /Water Supply, 1985, 3 № 1.

62. Hetter J.P. Une station de deferrisation biologique // Techniques et sciences municipales. 1982, № 10, p. 481- 484.
63. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод. - М.: Стройиздат, 1987. 240 с.
64. Станкявичюс В.И. Обезжелезивание воды фильтрованием (основы теории и расчет установок). – Вильнюс: “Мокслас”. 1978. 120 с.
65. Lonsdale H.K., Podall H.E. Reverse Osmosis membrane Research N-I 1976, p. 475.
66. Дыднерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация – М. Химия, 1978.
67. Коваленко Г.А., Кузнецов Л.Л. Адсорбционные свойства углерод-минеральных сорбентов, на основе отработанных адсорбентов и катализаторов // Химия и технология воды. 1996, т.18, № 4, - С. 370-379.
68. Ознобихин Л.М., Медяник В.С., Михалева Е.В., Дударев В.И. Комбинированные схемы промышленного получения углеродных сорбентов // Актуальные проблемы нефтехимии: Тез. докл. Российской конф. М., 2001. - С.272.
69. Способ очистки воды от железа: А.С. 842046 СССР. Кл. С02 1/64, опубл. 30.06.81. Б.И., № 24, 1981.
70. Способы очистки подземных вод от железа, марганца и солей жесткости: пат. 2285669 Российская Федерация. Опубл. 20.10.2006.
71. Коммунар, Г. М. Опыт внутрислоевой очистки подземных вод от железа Текст. / Е. В. Середкина, В. Г. Тесля // Водоснабжение и санитарная техника.- 1997.-№ 11.-С. 25-28.
72. Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. – М.: Высшая школа. 1984. 368 с.
73. Эльпинер И.Е. Биофизика ультразвука. М.: Наука, 1973.
74. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях / Под ред. У. Мезона. - М.: Мир, 1967. - Т. 1, Ч. Б. - С. 7 - 138.

75. Арзуманов Э.С. Кавитация в местных гидравлических сопротивлениях. М.: Энергия, 1978.
76. Фридман В.М. Ультразвуковая химическая аппаратура. М.: Машиностроение, 1967.
77. Р.Кнэпп, Дж. Дейли, Ф.Хэммит. Кавитация. Пер. с англ. - М.: Мир. 1974. 688 с.
78. Saksena T.K., Nyborg W.L. // J. Chem. Fis. - 1970. - 53. - P. 1722 - 1731.
79. Swirling fluid jet cavitation method and system for efficient decontamination of liquids: patent 6,221,260 United States. A61L 2/02. April 2, 1999.
80. Ивченко В.М., Кулагин В.А., Немчин А.Ф. Кавитационная технология / Под ред. акад. Г.В. Логвиновича. Красноярск: Изд-во КГУ, 1990. 200 с.
81. Ивченко В. М. Элементы кавитационной технологии // Гидродинамика больших скоростей. Красноярск: КрПИ, 1982. Вып. 3. С. 3-19.
82. Аэров М.Э. Годес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим слоем. - Л.: Химия, 1968. 512 с.
83. Enhancing liquid jet erosion: patent 4,681,264 United States B 08 B 3/02. 27 July, 1984.
84. Cavitating jet nozzle: patent 5,086,974 United States B08B 3/12. 18 December, 1990.
85. М. Корнфельд. Упругость и прочность жидкостей. Ленинград. 1951. 107 с.
86. Генератор кавитации: пат. 2115176 МПК6 В 01 F11/02 Российская Федерация. Оpubл. 10.07.1998.
87. ЦНИИТЭН железнодорожного транспорта. Экология и железнодорожный транспорт. Москва, 1999, выпуск № 1, - С. 10-11.
88. Очистка сточных вод предприятий железнодорожного транспорта. Москва: Транспорт. 1989. 35с.
89. Зубрилов С.П. Очистка органно-металлосодержащих вод на заводах передвижными установками по безреагентным технологиям. - СПб.: СПГУВК. 1993. 79 с.

90. Fluid jet cavitation method and system for efficient decontamination of liquids: patent 6,200,486 United States Bl. 13 Mar., 2001.
91. Waste water treatment method and apparatus: patent 6,325,916 United States C02F 1/463. 18 May, 2000.
92. Water remediation and purification method and apparatus: patent 5,326,468 B01J 19/00. 5 Jul., 1994.
93. Water remediation and purification system and method: patent 5,393,417 United States B01J 19/00. 28 Feb., 1995.
94. Капанкин Е. Н. Исследование закономерностей некоторых типов кавитационных течений // Труды ЦАГИ. 1985. Вып. 2256. С. 22-50.
95. Кулагин В.А. Суперкавитация в энергетике и гидротехнике: Монография. Красноярск: КГТУ, 2000. 107 с.
96. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.-Л.: Гостехиздат, 1950.
97. Neppiras, E. A., Acoustic Cavitation. Phys.Rep., 61 (1980), P.159-251.
98. J. Lifka, B. Ondruschka, J. Hofmann, The use of ultrasound for the degradation of pollutants in water: Aquasonolysis - a Review. Eng. Life Sci. 3 (2003) 5, P. 253-262.
99. Suslick K.S. Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects//VCH. New-York. 1988, P.74.
100. Маргулис М.А., Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 288 с.
101. Гидродинамика больших скоростей // Тр. III Всесоюзной школы-семинара по гидродинамике больших скоростей / Отв. редактор. В.А. Кулагин. Красноярск: КрПИ, 1987. 250 с.
102. Ивченко В, М., Кулагин В. А., Есиков С. А., Лаврик Н. Л. Кинетика кавитационного воздействия на элементы гидротехнических сооружений и гид- роэнергетического оборудования // Известия ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева. Л.: Энергоатомиздат. 1987. Т. 200. С. 43-48.

103. Кулагин В.А. О “ядерной” теории возникновения кавитации и кавитационной прочности воды // Гидродинамика больших скоростей. Красноярск: КрПИ, 1985. С. 3-23.
104. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высшая Школа. 1984. 272 с.
105. Зубрилов С.П., Дитман А.О.: А.с. СССР 1482003.
106. Зубрилов С.П.: А.с. СССР 3577716.
107. Эльпенер И.Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. Букинист. 1963. 420 с.
108. Ананьин А.В., Бавина Т.В., Бреусов О.М//ДАН СССР. 1975. 222. - С. 845-856.
109. Кривоуццкий А.С., Кулагин В.А. Изменение физико-химических свойств воды под воздействием гидродинамической кавитации // Социальные проблемы инженерной экологии, природопользования и ресурсосбережения: Материалы ПТК. Вып. IX. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. - С. 61-74.
110. Кулагин В.А. Краевая задача сопряжения кавитационного пузырька в жидкости // Численные методы механики сплошной среды: Тез. докл. II Школы молодых ученых: Ч. 1. Красноярск: ВЦ СО АН СССР, 1989. - С. 77-79.
111. Кулагин В.А., Турутин Б.Ф. Матюшенко А.И. Гидрофизика: Учебное пособие. Красноярск: ИГЦ КГТУ, 2000. 243 с.
112. Семаков А.В. Применение пероксида водорода в технологии очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 1999. № 12. - с. 25-27.
113. Жуков Н.Н. Озонирование воды в технологии водоподготовки // Водоподготовка и санитарная техника. 2000. № 1. - с. 2-4.
114. Кушкова Е.С. Применение барьерного разряда как источника озона в решении ряда экологических проблем // Экология промышленного производства. 2002. № 1. - с. 46-50.

115. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward// *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007. - P. 100-115.
116. Arrojo S. Benito Y. A theoretical study of hydrodynamic cavitation // *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 2008. - P. 203-211.
117. P. R. Gorate, S. Mujumdar, J. Thampi, A.M Wilhem, A.B. Pandit, *Sep. Purif. Technol.* 34, 2004. P.25.
118. N.N. Mahamuni, A.B.Pandit, *Ultrason. Sonochem.* 13, 2006, P. 165.
119. Зубрилов С. П. Ультразвуковая обработка воды и водных систем. Л.: Транспорт, 1973. 98 с.
120. Маргулис М. А. "Сонолюминесценция". *Успехи физических наук*, 2000, 170 (3), 263–287.
121. Полоцкий И.Г. Химическое действие кавитации // *ЖОХ*, 1947. Т. 17. Вып. 6. С. 1048-1054.
122. Исследование и разработка установки для кавитационной активации поливной воды // Отчет о ПИР (заключ.) / КрПИ. Руководитель В. А. Кулагин. х/д № 245; № ГР 01860007256; Инв. № 02880029193. Красноярск, 1987. 56 с.
123. Карапетьянц М.Х. *Общая и неорганическая химия*. - М.: Химия, 1993. 592 с.
124. *Физический энциклопедический словарь* //Под ред. Б.А.Введенского, Б.М.Вула. - М.: Советская энциклопедия, 1960. Т. 1 . 664 с.
125. Кулагин В. А., *Методы и средства технологической обработки многокомпонентных сред с использованием эффектов кавитации: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук*. Красноярск, ИПЦ КГТУ, 2004. 47 с.
126. *Механика многокомпонентных сред в технологических процессах. Отделение механики и процессов управления / Отв. ред. акад. В.В. Струминский; АН СССР*. М.: Наука, 1978. 148 с.
127. Федоткин. П.М. *Кавитация, кавитационная техника и технология, их использование в промышленности*. Ч. 2. Киев: ОКО, 2000. 898 с.

128. Сиротюк М.Г. Экспериментальные исследования ультразвуковой кавитации // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. – М.: Наука, 1968. – Ч. 5. – С. 168 – 220.
129. Левковский Ю.Л. Структура кавитационных течений. Л.: Судостроение, 1978. 324 с.
130. Логвинович Г. В. Гидродинамика течений со свободными границами. Киев: Наукова думка, 1969. 215 с.
131. Научно-информационный сборник СКТБ "Дезинтегратор" // Республ. объединение "Эстколхозстрой". Таллин: Валгус. 1980. 138 с.
132. Уфа-технология // Тезисы докладов III семинара / СКТБ "Дезинтегратор". Тамбов: РО "Эстколхозстрой", 1984. 124 с.
133. Универсальная дезинтеграторная активация // Сборник статей СКТБ "Дезинтегратор". Таллин: Валгус, 1980. 112 с.
134. Кипнис Б.М. Об использовании в технологиях особенностей и возможностей дезинтеграторного оборудования//Дезинтеграторная технология: Сб. статей и докл. Таллинн, 1990. Том 1. - С. 101-118.
135. Флегентов И.В. Гидродинамическая кавитация обеззараживает воду // Экология и промышленность России. 2004. ноябрь. - С. 14-15.
136. Кулагин В.А., Вильченко А.П., Кулагина Т.А. Краевая задача обтекания решетки профилей в пузырьковом потоке жидкости // Компрессорная техника и пневматика. 1999. № 3-4 (22-23). С. 57-81.
137. Есиков С.А., Картушинский А. В., Марченкова Т. В. Кавитационное воздействие на микроорганизмы // Вестник КГТУ. Вып. 3. Гидродинамика больших скоростей. Красноярск: КГТУ, 1996. - С. 22-35.
138. Пирсол И. Кавитация. М.: Мир, 1975. 95 с.
139. Колебательные явления в многофазных средах и их использование в технологии / Ганиев Р.Ф., Кобаско Н.И., Кулик Q.В. и др. - Киев: Техника, 1960.
140. Эжектор и способ его работы: патент RU 2209350 Российская Федерация. Опубликовано 27.07.2003.

141. Установка для обработки и очистки воды: патент RU 2347758 Российская Федерация. Опубликовано 27.02.2009. Бил. №6.
142. Установка для обезжелезивания воды: патент RU 2134660 Российская Федерация. Опубликовано 20.08.1999.
143. Агранат Б.А. Основы физики и техники ультразвука / Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский, Г.И. Эскин. М.: Высшая школа, 1987. 352 с.
144. Курбатов А.Ю., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Способы очистки воды от растворенного железа и марганца. Химическая промышленность сегодня. Москва, 2012. № 4. – С. 48-56.
145. Аверина Ю.М., Терпугов Г.В., Павлов Д.В., Вараксин С.О. Комплексный подход к проблеме обезжелезивания воды. Водоподготовка. Москва, 2010. № 12 (декабрь). – С. 23-26.
146. Балабышко, А.М, Зимин А.И., Ружицкий В.П. Гидромеханическое диспергирование. – М. : Наука, 1998. – 330 с.
147. Кулагин В.А. Гидродинамические воздействия на жидкости, золи, смеси и твердые границы потоков // Вестник КГТУ. Вып.8. Красноярск: КГТУ, 1997. С. 26-43.
148. Федоткин И.М. Физические эффекты при гидродинамической кавитации и их практическое применение. Киев. 2001.
149. Костров С.А. Автоколебательные режимы движения в системах с жидкостью и газом. 1988, 153 с.
150. Калашников Г. А. Автоколебательные режимы в вихревых гидродинамических генераторах колебаний: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук : 01.02.06 / Российская академия наук. Ин-т машиноведения. - М., 1993. 24 с.
151. Украинский Л. Е. Динамические основы волновой технологии: Дис. ... д-ра техн. наук : 01.02.06, 01.02.05 : М., 2006 239 с. РГБ ОД, 71:06-5/417
152. Гидродинамический генератор колебаний: патент RU 2015749 Российская Федерация. Опубликовано 15.07.1994. Бюл. №13.

153. Дежунов Н.В. Связь порога кавитации и максимальной интенсивности звуколюминесценции. Письма в Журнал технической физики, 2008, вып. 8. - С. 59-67.