

ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ ШАХТНЫХ ВОД ГЕНЕРАТОРОМ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ

Аристова Н.А.¹, Беркутов Н.А.¹, Пискарев И.М.²

¹ Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского федерального университета, Нижний Тагил, Россия, e-mail mormol@mail.ru

² Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына, Москва, Россия, e-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Экспериментально исследована возможность очистки шахтной воды от железа с использованием генератора холодной плазмы мощностью 100 Вт производительностью 3.2×10^3 моль/ч гидроксильных радикалов и 1.7 г/ч озона. Объём обрабатываемой воды – 20 л, $[Fe^{2+}] = 100$ мг/л. Активные частицы генерировались вспышечным коронным электрическим разрядом в среде воздуха и паров воды. В этих условиях время жизни гидроксильных радикалов составляет порядка 1 секунды, что даёт возможность выводить гидроксильные радикалы в потоке паро-газовой смеси за пределы генератора. Активные частицы (гидроксильные радикалы и озон) высасывались из области разряда эжектором, через который проходила обрабатываемая вода. Гидроксильные радикалы, смешиваясь с водой, инициировали в ней цепные реакции окисления, которые играли основную роль в окислении двухвалентного железа. Использовалась реальная вода из шахты имени С.М. Кирова (г. Шахты Ростовской области). Установлено, что обработка воды в течение часа позволяет очистить её до уровня питьевой.

Ключевые слова: обезжелезивание, шахтная вода, генератор холодной плазмы.

THE IRON REMOVAL FROM MINE WASTE WATER BY MEANS OF COLD PLASMA GENERATOR

Aristova N.A.¹, Berkutov N.A.¹, Piskarev I.M.²

¹ Nizhny Tagil technological institute (branch) Ural Federal University, Nizhny Tagil, Russia, e-mail mormol@mail.ru

² D.V.Skobel'syn Institute of Nuclear Physics, Russia, Moscow, e-mail i.m.piskarev@gmail.com

It was investigated experimentally the possibility for iron removal from mine waste water by means of cold plasma generator with power 100 W and yield of hydroxyl radicals 3.2×10^3 mol/h, ozone 1.7 g/h. Volume of treated water was 20L, $[Fe^{2+}] = 100$ mg/L. Active particles was generated by sparkling corona electric discharge on air with aqueous vapor. In this conditions the life time of hydroxyl radicals was about 1 second, what provide facilities for withdraw hydroxyl radicals from generator in the flow of gas-vapor mixture. Active particles (hydroxyl radicals and ozone) are exhausted from discharge region by means of ejector with flow of treated water. Hydroxyl radicals, mixing with water, are initiated in water oxidation chain reaction, which play determinant role in oxidation of Fe^{2+} . The genuine mine waste water from S.M. Kirov mine (town Shahty, Rostov region) was used. It was shown the treatment of water during 1 hours permits to purify the waste water up to drinking quality.

Key words: iron removal, mine waste water, cold plasma generator.

Введение. Проблема очистки воды от железа остро стоит в угледобывающих регионах [3]. Угольные шахты заливаются подземными водами, но пока шахта

действует, эту воду откачивают]4]. Когда шахту бросают, она затопляется водой, и вода уже выливается сама [9]. Но проблема очистки воды одинаково остро стоит как для действующей, так и брошенной шахты [5]. Принято считать, что проблема очистки сточных вод от железа в принципе решена. При насыщении воды кислородом воздуха двухвалентное железо должно быстро окисляться до трёхвалентного и выпадать в осадок [8]. Шахтную воду сливают в систему прудов, где она контактирует с воздухом и отстаивается. Однако шахтная вода имеет, как правило, пониженный окислительно-восстановительный потенциал и кислую реакцию ($\text{pH} < 7$). В этих условиях окисление двухвалентного железа оказывается либо вообще невозможным, либо идёт очень медленно. Если в состав анионов входят в основном сульфаты, то образующееся соединение трёхвалентного железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ остаётся в растворе и не выпадает в осадок. Чтобы ускорить процесс окисления и заставить соединения трёхвалентного железа выпасть в осадок, нужно принимать дополнительные меры. Одной из таких мер является обработка воды генератором холодной плазмы [1]. Озон и гидроксильные радикалы, вырабатываемые генератором, ускоряют процесс окисления двухвалентного железа и повышают окислительно-восстановительный потенциал жидкости [6]. В работе выполнена экспериментальная проверка возможности повышения эффективности обезжелезивания реальной шахтной воды с использованием генератора холодной плазмы [7].

Методика эксперимента. Для эксперимента использовалась реальная вода из шахты имени С.М. Кирова (г. Шахты, Ростовская область). Основными компонентами испытываемой воды являются сульфаты (3600 мг/л), кальций (430 мг/л), гидрокарбонаты (780 мг/л) и железо (100 мг/л). Жесткость воды 53 мг.экв/л. Органические соединения в составе сточных вод не обнаружены. Судя по составу анионов, двухвалентное железо может находиться преимущественно в виде сульфатов FeSO_4 , и, частично, гидрокарбонатов.

Обработку воды проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Использовался генератор мощностью 100 Вт производительностью $3,2 \cdot 10^{-3}$ мол/ч гидроксильных радикалов и 1,7 г/ч озона.

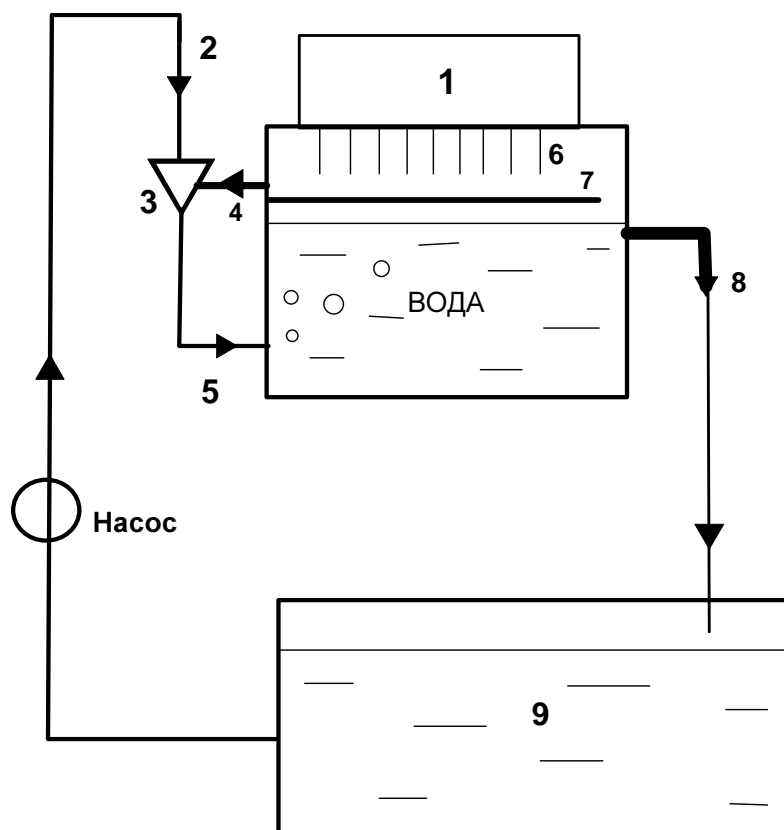
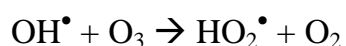


Рисунок 1. Блок-схема экспериментальной установки для обработки шахтной воды генератором холодной плазмы. 1 - резисторная матрица, через которую высокое напряжение 10 кВ подается на разрядные электроды 6; 7 - второй заземленный электрод; 2 - вход эжектора; 3 - эжектор-смеситель; 4 - трубка подсоса озono-гидроксильной смеси из генератора в эжектор; 5 - сброс водогазовой смеси в промежуточную камеру, в которой происходит отделение газов от жидкости и накопление в газовой фазе неизрасходованного озона; 8 - выход обработанной воды; 9 - емкость со сточной водой объемом 20л.

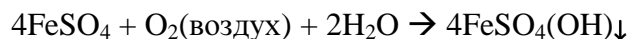
Озон здесь необходим для того, чтобы можно было транспортировать гидроксильные радикалы за пределы генератора. В присутствии озона гидроксильные радикалы превращаются в HO_2^\bullet и обратно:



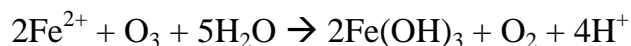
Время жизни гидроксильных радикалов в такой среде порядка 1 секунды [2]. Этого времени достаточно для того, чтобы с вероятностью 50 – 70 % извлечь радикалы из генератора и обеспечить их контактирование с обрабатываемой

жидкостью. На поддержание жизни радикалов расходуется озон. Извлекаются радикалы из генератора с помощью эжектора, через который пропускается под давлением обрабатываемая жидкость. Озон, кроме того, сам обеспечивает повышение ОВП жидкости и окисление железа.

Двухвалентное железо может окисляться кислородом воздуха согласно реакции:



Эта реакция идет медленно. Стехиометрически на окисление 1 г двухвалентного железа расходуется 0,143 г растворенного в воде кислорода. Максимальная растворимость кислорода в воде при комнатной температуре составляет примерно 10 мг/л. Для окисления железа при его концентрации в растворе 100 мг/л нужно не менее 14 мг/л кислорода. Поэтому для окисления железа с такой концентрацией нужно длительное время реакции (скорость реакции в большой степени будет определяться скоростью поступления кислорода в воду) и хорошее насыщение воды кислородом воздуха. Окисление двухвалентного железа озоном происходит намного быстрее, однако расход озона больше.



Доза озона составляет 0,44 г на 1 г железа.

Процесс обработки осуществлялся следующим образом. Жидкость с помощью насоса подается на вход эжектора-смесителя, затем в промежуточную камеру и оттуда обратно в емкость со сточной водой 9. Скорость циркуляции воды по контуру составляла 3 литра в минуту. Время установления стационарной концентрации газовой смеси в камере генератора – не менее 15 минут, что определяется физикой процесса [3]. Полная обработка жидкости заняла 1 час. Время обработки было выбрано из условия, чтобы в генераторе успело выработаться количество озона, стехиометрически достаточное для полного окисления всего двухвалентного железа в трехвалентное. Исходная концентрация $[\text{Fe}^{2+}] = 100$ мг/л. Величину рН и ОВП измеряли прибором Эксперт-001. Концентрацию двухвалентного железа определяли титрованием 0.05 Н раствором перманганата калия. Общее железо определяли стандартным способом.

Результаты и обсуждение. В процессе обработки через каждые 10 минут измерялись значения рН, окислительно-восстановительный потенциал в емкости 9,

и отбирались пробы жидкости для последующего наблюдения осаждения железа и определения его остаточной концентрации. Остаточная концентрация двухвалентного железа определялась через 2 часа после обработки. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Анализ проб шахтной воды после её обработки генератором холодной плазмы.

Номер пробы	Время обработки, мин	pH	ОВП мВ	[Fe ²⁺] мг/л
1.	Исходная вода	6.6	155	100
2.	10	6.86	158	10
3.	20	7.3	230	1.2
4.	30	7.68	263	0.8
5.	40	7.83	277	0.5
6.	50	7.96	288	0.3
7.	60	8.06	285	Меньше 0.1

Из таблицы 1 видно, в процессе обработки pH среды и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) растут. В пробах 1 и 2 ОВП остается малым, что препятствует осаждению гидроокиси железа. В пробе 3 потенциал уже заметно вырос и практически все двухвалентное железо израсходовано, хотя количество выработанного озона еще недостаточно для его полного окисления. Таким образом, повышение ОВП эффективно увеличивает скорость окисления двухвалентного железа кислородом воздуха и резко сокращает расход более активных частиц. Роль гидроксильных радикалов в этом процессе заключается в том, что они при взаимодействии между собой превращаются в перекись водорода, что способствует повышению ОВП. Являясь очень активными окислителями, радикалы разрушают органические комплексы, в которых может быть связана определенная, хоть и малая, часть железа. Находясь в органическом комплексе, железо не окисляется кислородом воздуха.

Через сутки отстоя в банках все растворы со временем обработки от 10 минут оказались бесцветными и прозрачными. В пробах 2 и 3 осадок был красный, что указывает на преобладание в осадке гидроокиси трехвалентного железа. В

остальных пробах осадок был черный, что свидетельствует о более глубокой степени окисления компонентов сточной воды. Анализ отстоявшейся сутки воды на общее железо показал, что его концентрация меньше 0.1 мг/л (в три раза меньше ПДК для питьевой воды). Отсюда следует, что для очистки воды до уровня питьевой достаточно иметь пруд-отстойник со временем удержания 24 часа.

В настоящее время на шахте имени С.М. Кирова применяется обработка воды электролизом и время удержания воды в прудах-отстойниках около 50 часов. При этом содержание двухвалентного железа на сбросе воды в реку составляет 4 мг/л, а общего железа – 11 мг/л.

Вывод

1. Обработка шахтной воды генератором холодной плазмы позволяет получить на выходе очистного сооружения концентрацию железа, соответствующую требованиям к питьевой воде.

Список литературы

1. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Очистка воды в больших объёмах за счёт цепных реакций, инициированных гидроксильными радикалами. //Современные наукоёмкие технологии. 2008. №2. С. 42–46.
2. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Генерирование озono-гидроксильной смеси в коронном электрическом разряде. //Журнал физической химии. Т. 77. №5. 2003. С. 813–816.
3. Горшков В.А. Очистка и использование сточных вод угольной промышленности. М.: Недра. 1981. 169 с.
4. Максимович Н.Г. Геохимия угольных месторождений и окружающая среда. //Вестник Перм. Ун-та. Пермь, 1997. Вып. 4. С. 171–185.
5. Монгайт И.А., Текиниди К.Д., Николадзе Г.И. Очистка шахтных вод. М.: Недра, 1978. 173 с.
6. Пискарев И.М. Безэлектродные электрохимические реакции как способ очистки воды от загрязнений.//Теоретические основы химической технологии. Т. 34. №3. 2000. С. 333–336.
7. Сайт <http://depni.sinp.msu.ru~piskarev>

8. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка: Учебное пособие для вузов. М.: Изд-во МГУ, 2003. С. 415–419.
9. Sergeev V.I., Shimko T.G., Kuleshova M.L. Groundwater protection against pollution by heavy metals at waste disposal sites. // Wat. Sci. Tech. V. 34. № 7-8. 1996. P. 383–387.

Рецензенты:

Иванова И.П., д.б.н., доцент, зав. научной проблемной лабораторией физико-химических исследований, Нижегородская государственная медицинская академия, НИИ прикладной и фундаментальной медицины, г. Нижний Новгород.

Сидоров Олег Юрьевич, д.т.н., профессор, Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского федерального университета, г. Нижний Тагил.

Работа получена 20.10.2011.