

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЖЕЛЕЗА

Шиян Л. Н., Юрмазова Т. А., Галанов А. И., Лобанова Г. Л.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, Томск, пр. Ленина, 30)

В статье приведены результаты исследования эффективности удаления железа из скважинных вод при использовании двух электрохимических методов с использованием электролизера с растворимым железным анодом и реактора с импульсными электрическими разрядами в слое металлических железных гранул. Показана необходимость использования предварительной обработки воды электрохимическими методами, которая связана с длительными временами перехода железа Fe(II) в Fe(OH)₃ в естественных условиях. При обработке воды в электролизере с растворимым железным анодом исследовано влияние плотности тока и различных концентраций коагулянта, нарабатанного при растворении железного анода. Экспериментально определены значения концентрации коагулянта и времени электролиза, приводящих к достижению ПДК по железу при самой низкой плотности тока, соответствующей 0,54 мА/см². Энергозатраты этого процесса составили 3 кВт/м³. При действии импульсного электрического разряда в слое металлических железных гранул концентрация общего железа в исследуемой воде достигает нормативных значений при меньших временах обработки и с меньшими энергозатратами, которые составили 0,5 кВтч/м³.

Ключевые слова: скважинные воды, электролиз с растворимым анодом, импульсный электрический разряд.

THE ELECTROCHEMICAL METHODS OF TREATMENT OF THE GROUNDWATER WITH HIGHER CONCENTRATION OF IRON

Shiyan L. N., Yurmasova T. A., Galanov A. I., Lobanova G. L.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, (634050, Lenin str., 30)

The results of research on the effectiveness of iron removal from well water with two electrochemical methods were shown. It were investigated two methods such as the using a cell with a soluble iron anode and a reactor with pulsed electric discharges in a layer of metallic iron grains. The long transit times iron Fe(II) to Fe(OH)₃ in the natural conditions are shown the need for water treatment by electrochemical methods. It was investigated the effect of current density and different concentrations of coagulant, accumulated by dissolving iron anode in electrolyzer with soluble iron anode in water treatment. Experimentally determined values of the coagulant concentration and the time of electrolysis coagulate, which are leading to the achievement of maximum permissible concentrations of iron in drinking water at the lowest the current density – 0.54 mA/sm². The power input of this process was 3 kW/m³. The total iron concentration in the test water reached normal values in the pulsed electric discharge in a layer of metallic iron pellets. The time of process and power inputs were minimal and accounted for 0.5 kWh/m³.

Key words: groundwater, electrolysis with soluble anode, pulsed electrical discharge.

Введение

Развитие газо- и нефтедобывающей отрасли и создание вахтовых поселков, не имеющих централизованного водоснабжения, требуют решения проблемы по обеспечению населения качественной питьевой водой, отвечающей потребностям жизнедеятельности человека. Большинство таких объектов располагаются в Западно-Сибирском регионе, активно развивающемся в промышленном отношении. Несмотря на обилие открытых водоемов на территории Западной Сибири, единственным доступным источником питьевого водоснабжения являются подземные воды. Это связано с тем, что поверхностные воды являются экологически незащищенными от антропогенного воздействия, а заболоченность

территорий приводит к загрязнению поверхностных вод гуминовыми веществами. Использование подземных вод ограничено повышенной концентрацией ионов железа, что характерно для Западно-Сибирского региона [5, 6]. Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов. Для обезжелезивания подземных вод существуют различные технологии, такие как аэрация, озонирование, обработка импульсным электрическим разрядом, использование специальных фильтрующих загрузок [3, 9]. В настоящее время востребованными являются электрохимические технологии, которые включают как классические электрохимические методы обработки воды, например электролиз с растворимым анодом, так и электроразрядные методы, заключающиеся в действии импульсного электрического разряда в слое металлической загрузки, помещенной в водный раствор, содержащий различные ионы [1, 7].

Целью настоящей работы является исследование эффективности удаления железа из реальных скважинных вод при использовании электрохимических способов обработки воды. В работе рассмотрены 2 метода – обработка воды в электролизере с растворимым железным анодом и обработка импульсными электрическими разрядами в слое металлических железных гранул (ИЭР).

Материалы и методы исследования

В качестве электрохимической установки использовали электролизер с растворимым железным анодом. Альтернативный метод, используемый в данной работе – электроразрядная установка, в которой при действии импульсов тока на металлическую загрузку возникают температурные и динамические эффекты, вызывающие плавление и разбрызгивание металла с образованием суспензии, состоящей из наночастиц железа. Конструкции установок и принципы работы данных методов детально описаны в [1, 7]. В табл.1 приведены технические характеристики используемых установок.

Технические характеристики электрохимических установок Таблица 1

Электролизер	
-материал электродов	Fe
-расстояние м/д электродами	0,5 см
-площадь электродов	70,3 см ²
- плотность тока	0,1...3,0 мА/см ²
- напряжение	12 В
Электроразрядная установка	
-материал электродов	Fe

расстояние м/д электродами	10 см
-максимальный ток разряда	250 А
-напряжение в импульсе	500 В
-частота следования импульсов	300 с ⁻¹
-энергия импульса	0,5 Дж
Потребляемая мощность	≤ 150 Вт ч

Исходную и воду после электрохимической обработки анализировали по соответствующим методикам [4].

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее было показано [8], что использование модельных растворов, имитирующих скважинную воду, не отражает истинных свойств природной воды. Поэтому в настоящей работе исследования выполнены на подземной воде Томского района, отобранной с глубины 80 м. В табл. 2 приведен химический состав исследуемой воды.

Химический состав и показатели исследуемой скважинной воды Таблица 2

Показатели	Величина показателя	ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01
рН	6,8	6...9
Цветность, град	16	20
Мутность, мг/л	1,2	1,5
Железо общее, мг/л	7,5	0,3
Марганец, мг/л	0,18	0,1
Жесткость общая, °Ж	4,5	7,0
Гидрокарбонаты, мг/л	280,0	Не норм.
Кремний, мг/л	9,2	10,0
Перманганатная окисляемость, мгО ₂ /л	1,6	5,0
Соотношение Ca ²⁺ /Mg ²⁺	4:1	

Из табл.2 видно, что основным загрязняющим компонентом исследуемой скважинной воды является железо, которое содержится в виде двухвалентного иона, концентрация которого более чем в 20 раз превышает нормативные значения [4]. На рис.1 приведена зависимость окисления Fe(II) от времени (кривая 1) при контакте воды с кислородом воздуха в естественных условиях. Из рисунка видно, что переход Fe(II) в Fe(OH)₃ достигается после 8 часов контакта воды с кислородом воздуха, сопровождается формированием коллоидных частиц Fe(OH)₃, увеличением мутности воды, а затем коагуляцией, постепенным осаждением и осветлением раствора, рис. 1 (кривая 2). Длительные времена перехода железа Fe(II) в

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ показывают проблему использования скважинных вод в бытовых целях без предварительной обработки.

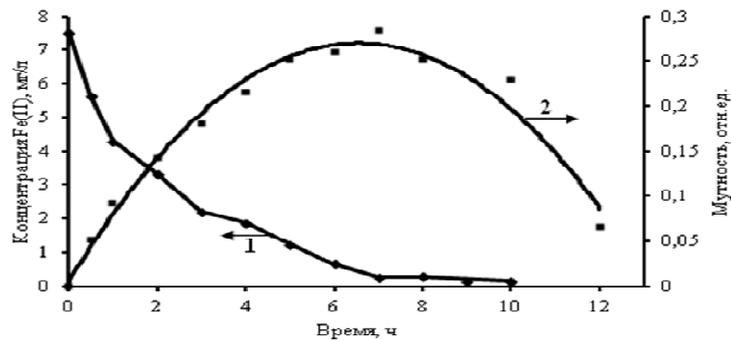


Рис.1. Зависимость изменения концентрации Fe(II) (1) и мутности воды (2) от времени контакта с кислородом воздуха

В первом методе исходную воду обрабатывали в электролизере с растворимым железным анодом, а во втором – в реакторе с импульсным электрическим разрядом в слое железных гранул. Эксперименты проводили в статическом режиме. При обработке воды в электролизере исследовали влияние плотности тока и различных концентраций коагулянта, нарабатанного в процессе растворения железного анода в течение 10 мин на изменение концентрации примесного железа в воде. На рис.2 (кривая 1) приведены результаты эффективности удаления железа при различных плотностях тока.

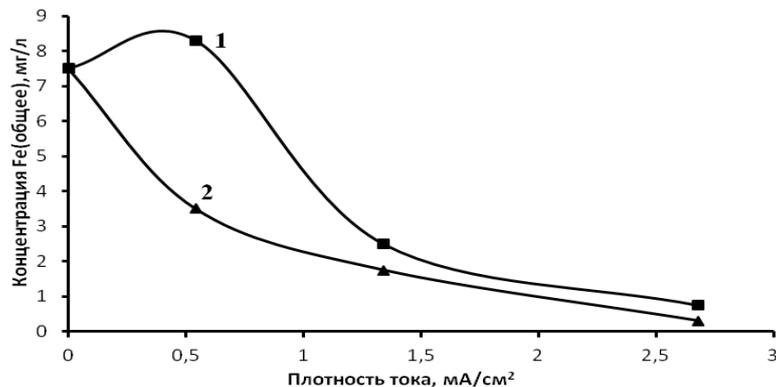


Рис.2. Зависимость изменения концентрации $\text{Fe}_{\text{общ}}$ от плотности тока в электролизере без добавления коагулянта (1) и с добавлением коагулянта (2)

Из рис. 2 видно, что снижение концентрации железа в воде существенно зависит от плотности тока (кривая 1). Увеличение концентрации железа в растворе при малых плотностях тока происходит за счет электрохимического растворения анода. При этом концентрация нарабатанного железа недостаточна для начала процесса коагуляции.

С увеличением плотности тока происходит более быстрая наработка коагулянта, что приводит к процессу коагуляции и снижению концентрации общего железа в растворе.

Увеличение плотности тока приводит к увеличению энергозатрат. Снижение энергозатрат возможно при дополнительном введении коагулянта и осуществлении процесса электрокоагуляции при низких плотностях тока. Для этого вводили дополнительное количество железного коагулянта равное 2,7 мг/л, полученного электрохимически. Результаты исследований иллюстрируются на рис.2 кривой 2. Сравнение кривых 1 и 2 на рис.2 показывает снижение концентрации железа в воде до нормативных значений при введении дополнительного количества коагулянта при более низких плотностях тока. На рис.3 показано изменение концентрации общего железа в воде при различных концентрациях коагулянта и наименьшей плотности тока равной 0,54 мА/см²

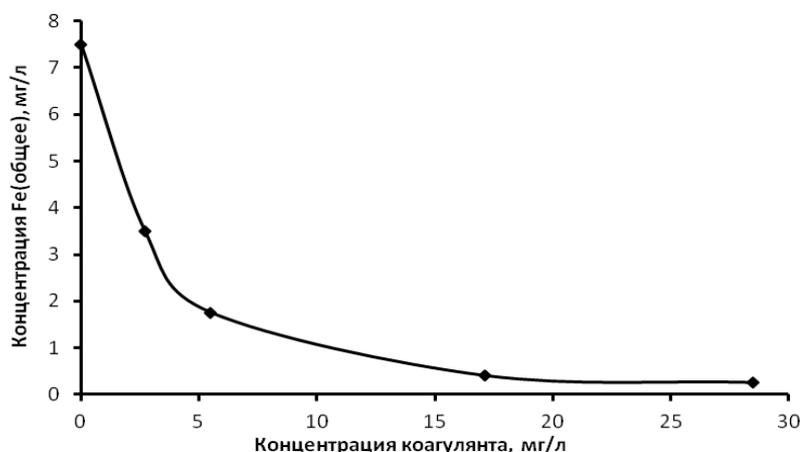


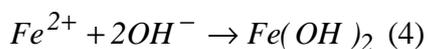
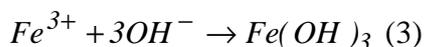
Рис. 3. Зависимость изменения концентрации Fe_{общ.} от концентрации коагулянта, при постоянной плотности тока в электролизере равной 0,54 мА/см²

Из рис. 3 видно, что более высокие концентрации коагулянта приводят к достижению ПДК по железу при наименьшей плотности тока. Исходя из полученных зависимостей (рис. 2 и 3), а также детального анализа обработанной воды, механизм удаления железа может быть представлен в виде следующих стадий:



Так как реакция протекает в водной среде, то часть железа у анода окисляется до 3-х валентного: $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$ (2);

2) Второй этап коагуляции сводится к химическому процессу образования нерастворимых гидроксидов металлов, их кристаллизации с последующим формированием хлопьев, способных адсорбировать примеси из воды. Образование нерастворимых гидроксидов происходит в несколько этапов:



Процесс хлопьеобразования в электролизере протекает значительно интенсивнее, чем в камерах хлопьеобразования при реагентной коагуляции. Благоприятные условия электрокоагуляции позволяют уменьшить дозы металла, необходимые для очистки воды, в сравнении с дозами при реагентной коагуляции на 20 % и более [2].

Обработка воды по второму методу проводилась импульсными электрическими разрядами в электроразрядном реакторе с железной загрузкой. На рис. 4 показано изменение концентрации общего железа от времени воздействия ИЭР. Из рис. 4 видно, что концентрация общего железа в воде при действии импульсных электрических разрядов достигает нормативных значений за время менее 3 минут.

Механизм действия импульсного электрического разряда на воду в слое железной загрузки существенно отличается от механизма электрохимического воздействия в электролизере. В случае действия импульсов тока на металлические гранулы энергия импульса преимущественно воздействует на металл загрузки, происходит нагревание, эрозия и отрыв наноразмерных частиц металла от металлических гранул [1]. Одновременно импульсный электрический разряд действует и на воду с образованием химически активных частиц, таких как атомарный кислород и водород, возбужденные молекулы и радикалы.

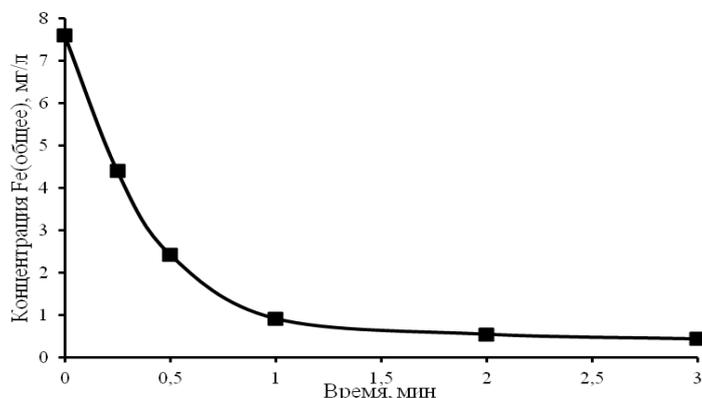
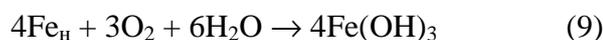


Рис. 4. Зависимость концентрации $Fe_{\text{общ.}}$ от времени обработки ИЭР

Основные стадии процесса можно представить следующей схемой ($Fe_{\text{к}}$ – компактный металл, $Fe_{\text{н}}$ – наночастицы металла):



В местах контакта электроразряда с гранулами локальная температура достигает свыше 2000 °С как за счёт энергии ИЭР, так и за счёт экзотермической реакции окисления. Продуктами эрозии железных гранул могут быть – Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ и FeO(OH) с высокой окислительной способностью, сорбционной поверхностью и с сильно развитой коагулирующей структурой.

При реализации описанного механизма ИЭР в процессах очистки воды, содержащей повышенные концентрации ионов Fe²⁺, могут протекать следующие процессы [10]:

- высокотемпературный гидролиз ионов с образованием оксидов и гидроксидов;
- окисление гидроксидов растворенным кислородом (Fe(OH)₂→Fe(OH)₃);
- окисление Fe²⁺ продуктами разложения воды (ОН·, О·).

Сравнение процессов окисления железа в исследуемой воде при обработке данными способами показало, что в случае электролизера время обработки составляет не менее 10 мин, а при действии ИЭР менее 3 мин. Электрофизические параметры используемых установок и эффективность удаления ионов железа позволили рассчитать энергозатраты используемых методов. Так, энергозатраты в электролизере составили 3 кВт.ч/м³, а при действии импульсного электрического разряда в слое металлических железных гранул – 0,5 кВт.ч/м³.

Заключение

Использование импульсного электрического разряда позволяет значительно снизить энергозатраты при удалении ионов железа из природных вод. Кроме того, достоинством данного метода является возможность использования в качестве металлической загрузки отходов металлообработки, а также получения высокодисперсных порошков в процессе диспергирования железных гранул с ценными физико-химическими свойствами, представляющими собой сырьё для производства катализаторов, сорбентов, красителей, наполнителей, используемых в производстве керамики, кирпича, бетона и т.д.

Список литературы

1. Даниленко Н. Б., Галанов А. И., Корнев Я. И. и др. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды // Нанотехника. – 2006. – № 4(8). – С. 81-91.
2. Кульский А. А., Строкач П. П., Слипченко В. А., Сайгак Е. И. Очистка воды электрокоагуляцией. – Киев: Будівельник, 1978. – 112 с.
3. Орлов В. А. Озонирование воды. – М.: Стройиздат, 1984. – 88 с.

4. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – Взамен СанПин 2.1.4.559-96; Введ. 1.01.2002. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. – 103 с.
5. Сериков Л. В., Шиян Л. Н., Тропина Е. А., Хряпов П. А. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 6. – С. 27-31.
6. Сериков Л. В., Шиян Л. Н., Тропина Е. А. Цветность подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314, № 3. – С. 54-58.
7. Сериков Л. В., Шиян Л. Н., Тропина Е. А., Шубин Б. Г. Электрокоагуляция как один из перспективных методов очистки подземных вод северных регионов Западной Сибири от металлоорганических комплексов // Новые химические технологии: Производство и применение: сб.ст. IV Всеросс.конф. – Пенза, 2002. – С.121-124.
8. Сериков Л. В., Шиян Л. Н., Тропина Е. А., Хряпов П. А. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316, № 3. – С. 28-33.
9. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.
10. Шахова Н. Б., Савельев Г. Г., Юрмазова Т. А. Реакции гидролиза и обмена при действии импульсных электрических разрядов на границу раздела фаз металл-раствор солей // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314, № 3. – С. 45-49.

Рецензенты:

Орлов Алексей Алексеевич, доктор технических наук, профессор кафедры технической физики Физико-технического института, г. Томск.

Косинцев Виктор Иванович, доктор технических наук, профессор-консультант кафедры общей химической технологии, Институт природных ресурсов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.