УДК 628.337

Л.М. Макальский, А.В. Кухно, О.М. Цеханович

ОЧИСТКА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД ПОДЗЕМНОЙ ОТКАЧКИ*

Рассмотрено воздействие на минерализованные откачные воды, лавиностримерных разрядов (ЛСР). Разряд формировался над поверхностью воды, в разрядном промежутке 100 мм при атмосферном давлении; он изменяет количественный состав свободных ионов и радикалов в растворах, переводя их в нерастворимые соединения. Показано уменьшение в растворах ионов тяжелых металлов и разрушение коллоидов. Контрольные измерения концентрации свободных ионов свинца показали минимальное их количество в дистилированной воде и максимальное в подземных (подвальных) водах. При обработке раствора с ионами церия ЛСР получали выделение церия на заземленном электроде реактора. Это воздействие характеризует электролизный процесс осаждения ионов тяжелых металлов. Показано осветление раствора марганцевокислого калия и формирование нерастворимого осадка при воздействии ЛСР на коллоидные растворы. Это связано и с воздействием на раствор озона, который образуется при лавиностримерном разряде. Установлено что на устойчивые коллоидные растворы лавиностримерный разряд воздействует таким образом, что из геля формируются гидрозоли, причем при увеличении времени воздействия размеры частиц гидрозолей увеличивается. Показано, что применение лавиностримерного разряда над поверхностью раствора в воздухе и при атмосферном давлении приводит к очистке воды от ионов металлов, коллоидов органических и неорганических соединений.

Ключевые слова: лавиностримерные разряды; воздействие разрядов на растворы; ионы тяжелых металлов; выделение ионов металлов из растворов воды, осветление коллоидов; очистка минерализованных подземных вод от ионов металлов и коллоидов..

Введение

Важной проблемой использования водных ресурсов пресной воды, становится применение вод подземных источников, среди которых оказываются воды затопленных подземных разработок и шахт. Часто воды оказываются, загрязне-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (Контракт № 14В25.31.0023).

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 11. С. 266–276.
© 2016. Л.М. Макальский, А.В. Кухно, О.М. Цеханович.

ны сточными водами промышленных и коммунальных сбросов, водами промышленных, пищевых и пищеперерабатывающих предприятий, загрязненными стоками животноводческих комплексов. Вода таких подземных вод содержит вещества, которые приводят к качественным изменениям ее свойств, в ней появляются избыточные минералы, соли металлов, иногда и органические вещества, обуславливающие неприятные привкусы, запахи, можно ожидать появления вредных микробов и вирусов, это заставляет проводить специальную очистку и обеззараживание воды.

Известные методы очистки часто связаны с применением химических веществ и реагентов, избыточное количество которых становится опасным для живых организмов и окружающей среды. В работе рассматриваются результаты исследований перспективного безреагентного направления очистки воды с применением электрофизического метода, как инструмента зеленой химии в условиях преимущественного антропогенного загрязнения пресной воды. В нашем случае очистка воды реализовывалась при организации разрядов над поверхностью воды.

При разрядах над поверхностью воды возникают сильные электрические поля, ионизационные процессы в газе и движение заряженных компонентов в жидкости. Это приводит к возбуждению молекул газа, появлению ультрафиолетового излучения, движению лавин электронов, прилипанию электронов к молекулам воздуха и появлению ионов. Движение электронов и ионов в газе способствует формированию плазменных динамических процессов в виде лавин и стримеров, появлению электромагнитного излучения, «бомбардировке» ионами и электронами поверхности воды, изменению молекулярного состава в компонентах воды.

Реализуемое возбуждение молекул кислорода обеспечивает появление озона, жесткого и мягкого ультрафиолета, их присутствие способствует обеззараживанию воды. Взаимодействие озона с водой, бомбардировка ионов молекул воды приводит к появлению перекиси водорода.

Распространение высокоэнергетичных электронов в лавинах создают в разрядном промежутке волны ионизации с излучениями в СВЧ диапазоне, которые приводят к активации процессов разложения органических и неорганических соединений в воде с большим молекулярным весом. В настоящее время, эти разрядные процессы реализованные в виде тлеющего разряда создавались при пониженных давлениях в межэлектродном

пространстве, понижение давления усложняет технологию и увеличивает общие затраты энергии на очистку воды [2].

Появление электрических разрядов над поверхностью воды приводят к токам проводимости в самой толще воды, возникновению электрохимических процессов. Химические реакции с озоном, перекисью водорода приводят не только к обеззараживанию воды, но и к разрушению растворенных загрязняющих молекул веществ с тяжелыми металлами, переводя их в нерастворимые в воде соединения, которые уже выводятся из нерастворимого взвешенного состояния.

Реализовать разрядные явления при нормальном давлении с перечисленными воздействующими факторами удалось при создании в разрядном промежутке лавиностримерных разрядов.

Применение лавиностримерных разрядов для очистки воды

Принципиальная схема установки обработки растворов воды лавиностримерными разрядами приведена на рис. 1.

Экспериментальная установка содержит реактор, *1*, входы для растворов воды и воздуха, *2*, выходные патрубки для очищенной воды, *3* и воздуха с озоном, *8*. Растворы для очистки воды подаются в реактор с электропроводящим основанием, *5*. Источник высокого напряжения ИВН через резонансный ограничитель, *6* обеспечивает подачу напряжения 40 кВ к электродам с малым радиусом кривизны, *7*. Благодаря ограничителю на электродах формируются импульсы напряжения 0,5–1,0 мкс с наносекундным фронтом.

В разрядном промежутке над поверхностью раствора возникает лавиностримерный разряд. На рис. 2 приведено фото

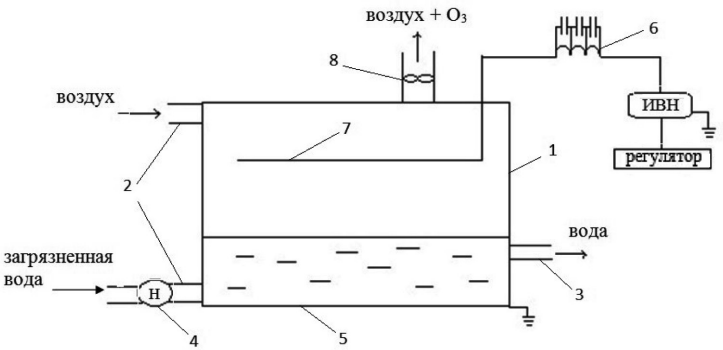


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

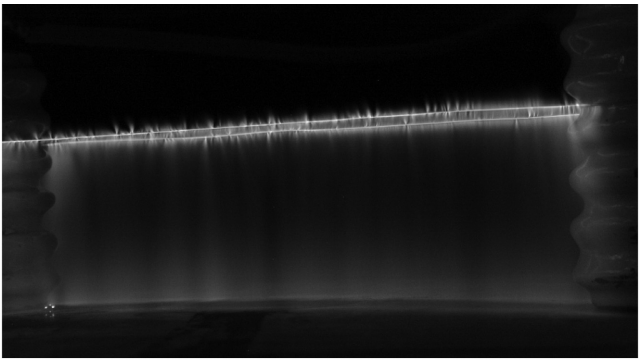


Рис. 2. Лавиностримерный разряд над поверхностью воды

лавиностримерного разряда при атмосферном давлении между проводами малого диаметра, с одной стороны, и поверхностью раствора, с другой. Разряд занимал весь объем над водным раствором, при ширине реактора – 5 см.

Для реализованного лавиностримерного разряда подтверждено наличие, излучений в разрядном промежутке в диапазоне длин волн СВЧ излучения в области 0,5–6,0 ГГц, в области мягкого УФ с длиной волны $\lambda = 0{,}32$ мкм и жесткого УФ $\lambda = 0{,}24$–0,28 мкм, β – излучения интенсивностью до 10 кЭв. На экспериментальной установке с лавиностримерным разрядом были реализованы излучения на уровне предельно допустимых для человека уровней излучения (ПДУ для СВЧ, УФ, рентгеновского излучения). Было обнаружено, наличие в разрядном промежутке синглетного кислорода, а в воде перекиси водорода [4].

Результаты исследований очистки воды лавиностримерным разрядом

Исследовалось влияние разряда на содержащиеся в воде ионы тяжелых металлов. Рис. 3 демонстрирует содержание ионов свинца Pb^+ в воде, выявленное с помощью мультисенсорного анализатора МАП-01 [5]. На диаграмме рис. 3, полученной с помощью используемого прибора, показано изменение ионов свинца до воздействия лавиностримерного разряда и после него. Наличие ионнообменного потенциала, обусловленное наличием концентрации ионов Pb^+ соответствует следующим пробам воды: 1 – дистилированной воде; 2 – речной воде при отсутствии воздействия разряда; 3 – при воздействии на речную воду разряда в течение 2 мин; 4 – на речную воду в течение 5 мин; 5 – соответствует состоянию водопроводной

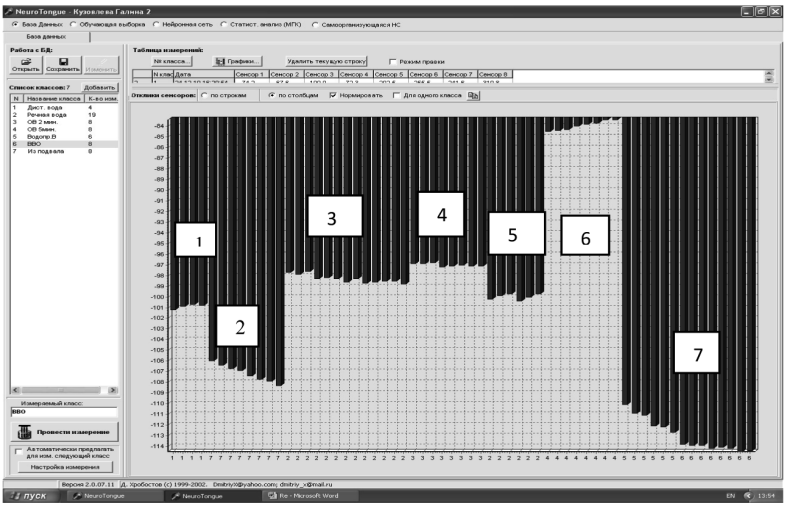


Рис. 3. Изменение содержания ионов свинца в воде разной природы и после воздействия лавиностримерного разряда

воды без воздействия разряда; 6 – водопроводной воде при воздействии разряда в течение 2 мин; 7 – демонстрирует содержание свинца в техническом отстойнике без воздействия разряда.

Повышенное содержание ионов свинца в отстойной воде свидетельствует о высоком содержании ионов в сточных водах для подвальных помещений.

В экспериментах установлено, что разряд уменьшает общее количество свободных ионов свинца. Кроме того, изменяется уровень окислительных или восстановительных реакций, фиксируемый по изменению редокс-потенциала (Reduction/ Oxidation Eh) с помощью того же МАП-1, свидетельствует о снижении Eh в окислительно-восстановительных реакциях после воздействия разряда и это придает воде восстановительные свойства.

Проводили исследования с солями нерадиоактивного церия. При обработке раствора с солями церия с помощью ЛСР получали выделение церия на металлических электродах в реакторе с раствором. Можно сказать, что при воздействии реализуется электролитический процесс осаждения ионов тяжелого металла.

Для изучения комплексного воздействия лавиностримерного разряда на водные растворы выбрали, содержащие трудноизвлекаемые из воды гели среди которых, были взяты концент-

Таблица 1

Интенсивность прохождения светового потока через раствор после воздействия разряда

t, с	30	60	120	180	240	300	360
I, отн. ед.	950	250	200	170	110	90	75

рированные растворы перманганата калия ($KMnO_4$) и метилоранжа ($C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$). Контроль взаимодействия растворов с лавинностримерным разрядом осуществлялся косвенным методом с помощью оптического спектрометра AvaSpec-3648. Этот прибор позволял измерять спектр проходящего через раствор света и определять его интенсивность. Этот прибор позволяет определять изменение Ph раствора в случае использования метилоранжа и интенсивность проходящего света, свидетельствующего об отсутствии коллоидов в растворе. Исходили из того, что прохождение света без ослабления свидетельствует об отсутствии растворенного вещества в воде. Изменение интенсивности проходящего света через раствор марганцевокислого калия представлен в табл. 1.

После воздействия разряда на раствор $KMnO_4$, образовалась взвесь, которая легко отфильтровывалась, и после фильтрования, оставался прозрачный раствор.

Проведенные в работе исследования были направлены на разработку универсальных технологических газоразрядных процессов для очистки воды от активных ионов тяжелых металлов и от органических трудно выводимых коллоидных включений. В качестве модели органических соединений был выбран метилоранж, который по строению молекул соответствует набору аминокислот характерных для белковых веществ. Очистка воды от $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ дает основание говорить о решении вопросов очистки воды загрязненной белковыми соединениями. В экспериментах, также как и в предыдущих случаях, концентрированный раствор метилоранжа подвергался воздействию разряда, и изучалось изменение свойств раствора при разных дозах облучения. Раствор подвергался воздействию разряда в течение 0–5–10–15–20–25 минут. После каждого воздействия разряда на раствор он подвергался анализу по спектру рассеянного излучения и по ослаблению проходящего через раствор света.

Спектр позволял фиксировать изменение кислотно-щелочного состава раствора, так как наличие метилоранжа в воде меняет цвет раствора в зависимости от Ph, а просветление раст-

Таблица 2

Просветление раствора метилоранжа

Время, мин	0	5	10	15	20
Просветление о.е.	52	400	520	1300	1700

вора за счет появления и осаждения нерастворимого осадка свидетельствует об очистке воды от коллоидных включений.

Проведение экспериментов позволило установить, что при увеличении времени воздействия прозрачность раствора так же увеличивалась и интенсивность проходящего излучения возрастала. Данные по измерению проходящего излучения приведены в табл. 2.

Просветление возникало благодаря появлению нерастворимых частиц в растворе. При проведении исследований свойств раствора были определены размеры образующихся частиц гидрозолей. По размерам частиц можно судить о способности осаждения частиц в водной среде и, следовательно, об очистке раствора метилоранжа от красящих компонентов. Нами был выбран метод измерения размеров частиц по рассеянию света в пределах малого угла по направлению падающему излучению [6].

Луч лазера направлялся в ячейку с коллоидным раствором. В результате взаимодействия света с поверхностью частиц электромагнитное излучение света рассеивается с разной интенсивностью при разных углах к падающему лучу. Рассеиваемый свет и фиксировался фотоприемником, который преобразовывал интенсивность рассеянного излучения в измеряемое напряжение на выходе приемника. Интенсивность рассеянного излучения – индикатриса рассеяния подвергалась математической обработке, в результате которой восстанавливается как средний размер частиц a_{32}, так и среднеквадратическое отклонение от среднего размера.

Метод измерения размеров частиц под малыми углами рассеяния света обладал такими преимуществами, как малое время обработки результатов измерения, не требовалось большого количества измерений по отдельным частицам, малое время эксперимента. При этом сокращались общие затраты на проведение измерений и реализовывалась возможность анализа частиц с широким диапазоном распределений рассеивающих частиц по размерам и, при этом, рассеяние не зависело природы и материала частиц [6].

Оказалось возможным регистрировать индикатрису рассеянного света на матовом экране с использованием цифрового фотоаппарата. Индикатриса регистрировалась с кадровой разверткой, соответствующей выбранному углу регистрации. Цифровая обработка интенсивности световой засветки позволяла с большой точностью воспроизводить индикатрису рассеяния при малых углах регистрации.

При обработке индикатрис принималось, что распределение частиц по размерам $f(a)$ соответствует логарифмически-нормальному закону распределения, как наиболее универсальное распределение, позволяющее удовлетворительно описывать практически любую аэрозольную систему. Основные соотношения, связанные с функцией распределения частиц по размерам в этом случае определяется выражением:

$$f(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\ln a} a} \exp\left\{\frac{-[\ln a - (\ln a)_{ср.}]^2}{2\sigma^2_{\ln a}}\right\},$$

где $\sigma_{\ln a}$ – среднеквадратичное отклонение радиусов и логарифмов радиусов частиц; $a_{ср}$ – средний радиус,

$$a^2_{ср.} = \exp\left\{\sigma^2_{\ln a} + 2(\ln a)_{ср.}\right\};\ (\sigma / a_{ср.})^2 = exp\left\{\sigma^2_{\ln a}\right\} - 1;$$

α – коэффициент, характеризующий степень полидисперсности частиц, нашей гидрозольной системы, $\alpha = 1+(\sigma / a_{ср})^2$.

Расчетно-экспериментальным путем показано, что α принимал значения в интервале 1,35÷1,5. Такое значение коэффициента полидисперсности указывает на то, что функция распределения частиц имеет достаточно распределенный вид, то есть диапазон образующихся размеров частиц достаточно большой. Результаты проведенных измерений приведены в табл. 3.

Эксперименты показали, что размеры частиц увеличиваются при увеличении продолжительности воздействия разряда на раствор метилоранжа. Установлено, что размеры взвешенных частиц являются ядрами роста размеров частиц при их пребывании в растворе. Через 6 ч гидрозоли полностью осаждались, и раствор становился прозрачным.

Таблица 3

Результаты измерений размеров частиц водного аэрозоля при распылении при различных временах воздействия на раствор

Время воздействия мин	***t* = 0**	***t* = 5**	***t* = 10**	***t* = 15**
$a_{3,2}$, мкм	0	0,4	0,6	1,0

Проведенные модельные эксперименты показали, что лавиностримерные разряды над поверхностью очищаемого водного раствора красителя и аминокислот (метилоранжа) позволяют обеспечить прозрачность раствора после воздействия разряда без изменения его кислотности и вывод из раствора образующихся нерастворимых взвесей.

Выводы и рекомендации

Исследовано влияние лавиностримерных разрядов на водные растворы с присутствием тяжелых металлов, динамически устойчивых гелей, комплексных растворов в воде аминокислотных соединений и красителей.

Показано, что применение лавиностримерных разрядов позволяет более эффективно и с малыми затратами энергии осуществить очистку воды от тяжелых металлов и органических соединений.

Показана применимость разрядных технологий в качестве универсального средства очистки и обеззараживания воды показана эффективность разложения метилоранжа при очистке воды.

Проведенные исследования показывают возможность универсальной очистки воды при использовании лавиностримерного разряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильев А. И.*, *Василяк Л. М.*, *Дриго А. Л.* Исследование «Advaced Oxidation Process» на примере раствора метилоранжа в воде / Физическая электроника: Материалы V Всероссийской конференции, Махачкала. – Махачкала ИПЦ ДГУ, 2008. – С. 61–64.

2. *Аристова Н. А.*, *Пискарев И. М.* Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически активных частиц // Прикладная химия плазмы. – 2011. – Тематический том XI. – С. 1–45.

3. *Верещагин В. Л.*, *Кондратьева О. Е.*, *Макальский Л. М.* Стабилизирующий источник высокого напряжения с глубоким разрядом для озонаторов, Патент RU N133950, от 25.06.2013.

4. *Макальский Л. М.*, *Цеханович О. М.* Очистка воды с применением лавиностримерных разрядов / Чистая вода: опыт реализации инновационных проектов в рамках федеральных целевых программ Минобрнауки России: тезисы докладов Международной конференции, Москва, 16 декабря 2014 г. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2014. – С. 18–20.

5. *Житков А. Н.*, *Филаретов Г. Ф.* Способ экологической оценки загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, Патент RU 2266537.

6. *Арсамаков З. И.*, *Вакулко А. А.*, *Макальский Л. М.*, *Медведев В. Т.* Оптико-электронный метод измерения параметров аэрозольных выбросов аварийных и автономных дизель-генераторных станций // Вестник МЭИ. – 2002. – № 5. – С. 95–100. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Макальский Леонид Михайлович[1] – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, e-mail: mak1306@mail.ru,
Кухно Андрей Валентинович[1] – аспирант, e-mail: olgagzhel2008@rambler.ru,
Цеханович Ольга Михайловна – кандидат технических наук, доцент, Гжельский государственный университет (ГГУ), e-mail: olgagzhel@mail.ru,
[1] Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт» (МЭИ).

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2016. No. 11, pp. 266–276.

UDC 628.337

L.M. Makal'skiy, A.V. Kukhno, O.M. Tsekhanovich

CLEANING UNDERGROUND SALINE WATER PUMPING

In the work considered the impact on water pumping saline lavinostrimernyh digits. Discharge formed above the surface of the water, bit interval of 100 mm at atmospheric pressure.

It is shown that the level modifies the size of the ions and free radicals in solution, translating them into insoluble compounds. Demonstrated reduction of heavy metal ions in solution and the destruction of the colloids. Experiments have shown that as a result of exposure to lavinostrimernyh bits free ion concentration decreases in the lead. Control measurements of the free ion concentration of lead showed a minimal number of them in distilled water and the maximum in underground (basement) waters.

When processing solution with cerium ions lavinostrimernym discharge (LSR) received the allocation of cerium on zazemlennom electrode reactor. This effects characterizes electrolysis process of deposition of heavy metals ions.

Shows the lightening solution potassium margancevokislogo and the formation of insoluble precipitate if exposed to LSR colloidal solutions. This can be attributed to the influence of ozone on the grout, which is formed by lavinostrimernom. It is established that sustainable colloidal solutions lavinostrimernyj level influences in such a way that from the gel formed deep and increasing exposure time particle size hydrosols increases.

It is shown that the use of lavinostrimernogo discharge above the surface of the solution in air at atmospheric pressure leads to the purification of metal ions, organic and inorganic compounds of colloids.

Key words: lavinostrimernye level; the impact of charges on solutions; heavy metal ions; dodge colloids; purification of saline groundwater from metal ions and colloids.

AUTHORS

Makal'skiy L.M.[1], Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Senior Researcher, e-mail: mak1306@mail.ru,
Kukhno A.V.[1], Graduate Student, e-mail: olgagzhel2008@rambler.ru,

Tsekhanovich O.M., Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor,
e-mail: olgagzhel@mail.ru, Gzhel State University, Gzhel, Russia,
[1] National Research University «Moscow Power Engineering Institute»,
Moscow, Russia.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study has been supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Contract N14B25.31.0023.

REFERENCES

1. Vasil'ev A. I., Vasilyak L. M., Drigo A. L. *Fizicheskaya elektronika: Materialy V Vserossiyskoy konferentsii*, Makhachkala (Physical Electronics: materials V all-Russian Conference in Makhachkala), Makhachkala, IPTs DGU, 2008, pp. 61–64.

2. Aristova N. A., Piskarev I. M. *Prikladnaya khimiya plazmy* (Journal of applied chemistry of plasma), 2011, thematic volume XI, pp. 1–45.

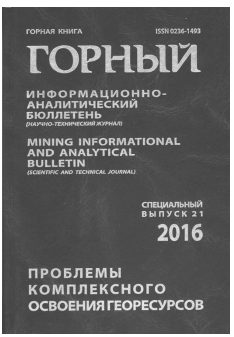
3. Vereshchagin V. L., Kondrat'eva O. E., Makal'skiy L. M. *Patent RU 133950*, 25.06.2013.

4. Makal'skiy L. M., Tsekhanovich O. M. *Chistaya voda: opyt realizatsii innovatsionnykh proektov v ramkakh federal'nykh tselevykh programm Minobrnauki Rossii: tezisy dokladov Mezhdunarodnoy konferentsii*, Moskva, 16 dekabrya 2014 g. (Pure water: experience the realization of innovative projects within the federal targeted programmes of education and science of Russia: Book of abstracts of International Conference, Moscow, December 16, 2014), Moscow, RKhTU im. D.I.Mendeleeva, 2014, pp. 18–20.

5. Zhitkov A. N., Filaretov G. F. *Patent RU 2266537*.

6. Arsamakov Z. I., Vakulko A. A., Makal'skiy L. M., Medvedev V. T. *Vestnik Moskovskogo energeticheskogo instituta*. 2002, no 5, pp. 95–100.

НОВИНКИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ГОРНАЯ КНИГА»



Проблемы комплексного освоения георесурсов: Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)
Год: 2016.
Страниц: 584.
ISSN 0236-1493 (в пер.)
Сборник содержит материалы VI Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых «Проблемы комплексного освоения георесурсов» (г. Хабаровск, октябрь 2016 г.). Рассмотрен широкий круг актуальных вопросов, связанных с добычей и переработкой минерального сырья, ведением горных работ в сложных горно-геологических и горнотехнических условиях, и намечены направления эффективного и безопасного освоения недр. Представлены новые результаты фундаментальных и прикладных исследований в области геотехнологии, глубокой переработки минерального сырья, геомеханики, геоэкологии и других разделов горных наук, играющих важную роль для эффективного и безопасного освоения недр.
Для научных и инженерно-технических работников горнодобывающей отрасли, аспирантов и студентов горных специальностей вузов.