

УТВЕРЖДАЮ

Директор НИИ ВН


В.В. Лопатин

« 14 » ноября 2008 г.

Л.Н. Шиян, Л.В. Сериков

ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Электроразрядные технологии обработки и разрушения
материалов» для магистрантов, обучающихся по магистерской
программе «Техника и физика высоких напряжений»
направления 140200 «Электроэнергетика»

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 541.8:661.72(076.5)
ББК 24.5:24.23я73
Ш65

Шиян Л.Н.

Ш65 Деструкция органических веществ в растворах под действием импульсных разрядов: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Электроразрядные технологии обработки и разрушения материалов, обучающихся по магистерской программе «Техника и физика высоких напряжений» направления 140200 «Электроэнергетика» / Л.Н. Шиян, Л.В. Сериков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 14 с.
ISBN 5-98298-319-5

УДК 541.8:661.72(076.5)
ББК 24.5:24.23я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры ТЭВН
«10» апреля 2008 г.

Заведующий кафедрой ТЭВН
доктор физико-математических наук,
профессор


В.В. Лопатин

Председатель учебно-методической
комиссии


С.А. Лопаткин

Рецензент

Директор НИЦ ТПУ «Спектр» г. Томска

О.Л. Хасанов

ISBN 5-98298-319-5

© Шиян Л.Н., Сериков Л.В., 2008
© Томский политехнический университет, 2008
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Химический состав природной воды определяется значением pH, общей и карбонатной жесткости, сухого остатка и других компонентов химического состава: HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Все вещества, растворенные в природной воде, содержатся в виде сложного комплекса минеральных и органических веществ в разных формах, а именно, в ионно-молекулярном и коллоидном состоянии, которые принято разделять на 5 групп [1]:

1 – основные ионы, содержащиеся в наибольшем количестве. К таким ионам относятся: натрий Na, калий K, кальций Ca, магний Mg, сульфаты SO_4^{2-} , карбонаты CO_3^{2-} , хлориды Cl, гидрокарбонаты HCO_3^- ;

2 – растворенные газы (азот N_2 , кислород O_2 , оксид углерода CO_2 , сероводород H_2S и др.);

3 – биогенные элементы (соединения фосфора, азота, кремния);

4 – микроэлементы (соединения всех остальных химических элементов);

5 – органические вещества.

В настоящей работе будут рассмотрены органические вещества, растворенные в природных водах и их влияние на показатели качества воды.

Органическое вещество, находящееся в естественной воде, по своей природе может быть подразделено на:

а) входящие в состав живых организмов, населяющих воду;

б) органическое вещество, являющееся продуктом распада живых организмов.

К первой группе относятся вещества, входящие в состав многочисленных водных организмов: рыб, зоо- и фитопланктона и различных микроорганизмов.

Ко второй группе принадлежит многочисленные органические вещества, являющиеся по сложности химического состава и строения промежуточными между живыми органическими веществами и простыми неорганическими соединениями.

Органическое вещество в самых различных своих формах своего существования состоит из небольшого сравнительного числа элементов, главным образом из углерода, кислорода и водорода при весьма малых количествах N-, P-, Si-, K и некоторых металлов. Но по химическому составу оно чрезвычайно сложно и разнообразно, причем большая часть его находится в коллоидном состоянии. Первая группа органических веществ хотя и влияет на ионный и особенно на газовый состав воды, но

принадлежит к компетенции биологии; вторая же имеет прямое отношение к химическому составу природных вод.

Органические вещества, присутствующие в природных водах, обуславливают цветность воды [2]. Например, цвет природных вод открытых водоемов чаще всего обусловлен гумусовыми веществами, окрашивающими воду в различные оттенки желтого и бурого цветов. Гумусовые соединения представляют собой высокомолекулярные вещества, содержащие в своей основе ядра полимеризованного углерода с атомами Н, О, функциональными группами ОН, СООН и другими элементами, например N, S.

Главным источником окрашенных органических веществ в природных водах являются почвы и торфа. Присутствие органических веществ в воде обуславливает не только определенную цветность, но и влияет также на ее прозрачность, запах, вкус, показатель преломления света, поверхностное натяжение, биохимическую потребность в кислороде (БПК) и его растворимость. Имеются данные, что органические вещества могут быть косвенной причиной различных заболеваний, возникающих вследствие связывания этими соединениями редких и рассеянных элементов, необходимых для нормальной физиологической деятельности человеческого организма.

В связи с этим, для использования природных вод в питьевых целях, необходимо применять технологии, способствующие удалению органических веществ. В настоящее время, для удаления из воды органических веществ природного происхождения используют окислительные процессы, приводящие к их деструкции и применяют коагулянты.

Причиной окраски различных природных вод обычно являются вещества, извлекаемые водой из торфа, гумуса, болотных почв, отмерших растений. Допустимая цветность питьевой воды по шкале в градусах не более 20 (ГОСТ Р 51232-98). У вод, содержащих большое количество взвешенных веществ, цвет определяется после отстаивания. Поэтому объективно определить цвет проб довольно трудно. Основными методами, определяющими цветность, являются:

1. Визуальное сравнение со стандартными растворами, содержащими бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$). Растворы $K_2Cr_2O_7$ имеют желтый цвет.
2. Сравнение с теми же растворами на фотоколориметре. Методика определения цветности растворов приведена в разделе.

Для снижения цветности природных вод используются, как реагентные, так и безреагентные способы очистки [3]. Реагентные методы предусматривают добавление в воду реактивов с целью осуществления химических реакций, необходимых для улучшения качества обрабатываемой воды. Например, использование окислителей в виде хлора, ги-

похлорита или перманганата калия для протекания окислительно-восстановительных реакций, для окисления растворённых в воде ионов двухвалентного железа, органических веществ, и т. д.

Возможности реагентных методов обработки воды практически безграничны. Тем не менее, эти методы имеют существенные ограничения при использовании по ряду причин. Например, для получения воды с использованием реагентов, требуется содержание реагентного хозяйства, большого числа квалифицированных специалистов, хороших транспортных магистралей, систем утилизации отработанных реагентов и т. д. Но основной причиной ограничения использования реагентов является то, что чем интенсивнее используются реагентные методы, тем больше вода теряет свои природные свойства, необходимые человеку [4].

Современные способы очистки воды создаются, в основном, на безреагентных технологиях. Под безреагентными методами обработки воды принято понимать такие, в которых не используются химические реактивы, искусственно вводимые в воду. При этом реагентами, как правило, являются либо сами компоненты природной воды, либо «экологически чистые» окислители. К безреагентным также относят методы обработки воды, в которых воздействие осуществляется при помощи физических факторов, таких как ультрафиолетовое излучение или ультразвук.

Для удаления из природных вод органических веществ используют безреагентные методы обработки воды, а именно: озонирование, обработку воды электрическими разрядами, УФ-воздействие. Это обусловлено тем, что реагенты, с помощью которых осуществляется обработка воды, производятся непосредственно на месте обработки.

Состав органических веществ подземных вод достаточно сложен – это низкомолекулярные органические кислоты, гумусовые вещества, высокомолекулярные органические кислоты, углеводы, аминокислоты, фенолы, нафтеновые кислоты и т. д. [5].

Общее количество органических веществ, выраженное через значение перманганатной окисляемости (ПО), в разных типах подземных вод изменяется от единиц до десятков $\text{мгO}_2/\text{л}$. Так, для подземных вод Томской и Тюменской областей значение перманганатной окисляемости, может лежать в пределах от 0,5 до 30 $\text{мгO}_2/\text{л}$ [9]. Среди большого многообразия органических веществ подземных вод наибольшее значение для комплексообразования имеют гуминовые вещества (ГВ). Эти вещества способны образовывать прочные комплексные соединения с большинством тяжелых металлов [6, 7]. В табл. 1 приведено деление гумусовых веществ (ГВ) по группам и их характеристики.

Таблица 1

Гуминовые вещества природных вод

Название веществ	Характеристика
Гуминовые кислоты (ГК)	Растворяются только в щелочных растворах
Гиматомелановые кислоты	Извлекаются из сырого остатка (геля) гуминовых кислот этиловым спиртом;
Фульвокислоты (ФК)	Растворяются в воде, щелочных и кислых растворах

Обо всех этих группах гуминовых веществ обычно пишут во множественном числе (например, гуминовые кислоты, гумусовые вещества или гуминовые вещества), поскольку их состав и свойства меняются в зависимости от источника гуминовых веществ [8].

Элементный состав гуминовых веществ разного происхождения по данным [9] представлен в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав гуминовых веществ различного происхождения

Наименование вещества	Элементный состав, %				
	C	H	N	S	O
Почвенные гуминовые кислоты	53,8...60,4	3,7...5,8	1,6...4,1	0,4...1,1	31,9...36,8
Почвенные фульвокислоты	42,5...50,9	3,3...5,9	0,7...2,8	0,3...1,7	44,8...47,1
Водные фульвокислоты	41,9...46,2	3,6...5,9	0,9...2,6	Не опр.	45,3...53,6

Из таблицы видно, что для гуминовых веществ различного происхождения характерно высокое содержание углерода и кислорода, что указывает на их высокомолекулярную структуру. В структуру гумусовых кислот входит целый набор кислородосодержащих функциональных групп: карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксилы, карбонильные группы, енольные, хинольные, лактоновые и эфирные группировки, причем предполагается, что фенольные и карбоксильные оксигруппы являются ответственными за образование комплексов с ионами металлов.

По данным [10] гуминовые вещества и железо могут образовывать сложные формы соединений путем адсорбции ГВ на коллоидных частицах железа. В этом случае железо находится в воде в виде золя под защитой растворенных органических веществ.

В воде также могут существовать комплексные соединения смешанного типа – гидроксоорганические [7].

В настоящее время отсутствует единое представление о строении железоорганических соединений в поверхностных водах. Согласно [6, 7]

структура этих соединений может быть представлена в следующем виде (рис. 3):

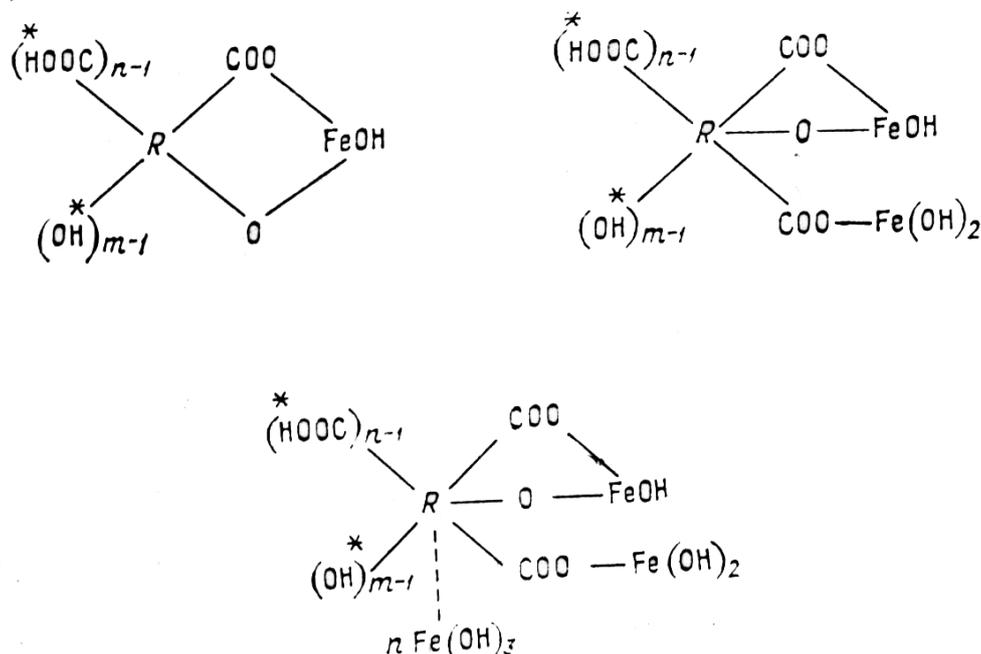


Рис. 3. Структурная схема соединений железа с гуминовыми веществами:
* – ионы водорода, способные к обмену; ----- – межмицеллярные формы связи

Вопрос о соединениях железа с органическими веществами в подземных водах изучен недостаточно. В литературных источниках нет единой номенклатуры этих соединений.

В современных технологиях для удаления органических веществ используют окислительные технологии, например, электроразрядную обработку воды, приводящую к их деструкции [10]. Положительным является тот факт, что многие гуминовые вещества образуют с железом соединения. При воздействии окислителей происходит деструкция (разрушении) органических веществ, а железо способствует коагуляции образующихся продуктов деструкции. Протекание такого процесса сопровождается образованием осадка, который можно удалить фильтрованием.

Цель работы: определение эффективности использования электроразрядной установки «Импульс» для деструкции органических веществ гуминового происхождения.

Приборы и принадлежности:

- электроразрядная установка «Импульс»,
- фотоколориметр КФК-2,
- фотометрические кюветы длиной $l = 3$ см,
- емкость, содержащая водный раствор гуминовых соединений.

Схема установки «Импульс»

Принципиальная схема электроразрядной установки «Импульс» приведена на рисунке.

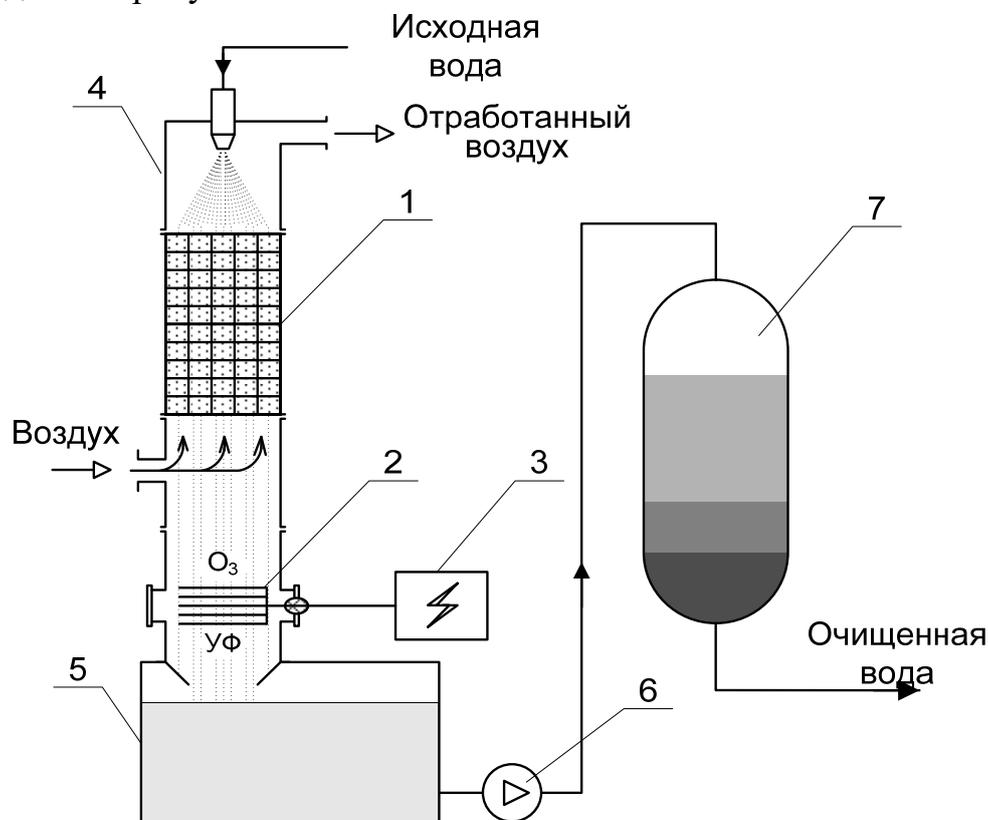


Рис. Схема установки «Импульс»:

1 – аэратор; 2 – электроразрядный блок; 3 – источник питания; 4 – реакционная колонна; 5 – бак-реактор; 6 – перекачивающий насос; 7 – фильтр

Работа электроразрядной установки «Импульс»

Схема электроразрядной установки включает в себя следующие стадии обработки воды:

- аэрация водо-воздушной смеси кислородом воздуха,
- обработка аэрированной воды импульсами электрических разрядов,
- фильтрация обработанной воды.

Система аэрации предназначена для окисления кислородом воздуха легко окисляемых примесей и удаления из воды растворенных газов: углекислого, сероводорода и т. д.

В качестве аэратора (1) используется противоточная вентиляторная **градирня**. Воздух вентилятором подается навстречу потоку воды снизу вверх. Аэрированная вода в виде диспергированного потока далее поступает в электроразрядный блок.

Электроразрядный блок (2) представляет собой систему электродов, размещенных в нижней части аэрационной колонны. Электроды подсоединены к высоковольтному импульсному источнику питания (3). В электроразрядном блоке происходит окисление трудно окисляемых примесей за счет действия химически активных частиц, образующихся при электрическом разряде в водо-воздушной среде [121]. Аэратор и электроразрядный блок объединены в реакционную колонну (4), установленную на баке реакторе (5).

Обработанная таким образом вода из бака-реактора насосом (6) подается в систему фильтрации. Для фильтрации воды применяется **напорный фильтр** (7) с фильтрующей загрузкой, в качестве которой используется природный минерал «Горелая порода» (розовый песок) в соответствии с ТУ 5712-001-48634843-99.

В табл. 3 приведены технические характеристики установки «Импульс» производительностью 5 м³/ч.

Таблица 3

Технические характеристики установки «Импульс»

Производительность, м ³ /ч	5
Мощность источника питания, кВт	0,5
Расход воздуха, м ³ /ч	30
Диаметр фильтра, м	1,0
Высота слоя загрузки, м	1,0

Порядок выполнения работы

1. Подготовить к работе фотоколориметр КФК-2.
2. Подготовить рабочий раствор для определения цветности к работе.

Определение цветности по ГОСТ 3351-74 (1–70 градусов)

Цветность воды определяют фотометрически – путем сравнения проб испытуемой жидкости с растворами, имитирующими цвет природной воды.

Чистые природные воды обычно почти бесцветны. Цветность природных вод вызывается главным образом присутствием гуминовых веществ и соединений железа (III).

Проведение испытания

В кювету с толщиной поглощающего слоя 5 см вносят профильтрованную через плотный бумажный фильтр «синяя лента» исследуемую воду. Контрольной жидкостью служит дистиллированная вода. Оптическую плотность исследуемой воды измеряют при $\lambda = 400$ нм и $l = 5$ см. Цветность определяют по калибровочному графику и выражают в градусах цветности. При цветности пробы более 70 град. пробу разбавляют дистиллированной водой и значение цветности, найденное по калибровочному графику, умножают на число соответствующее разбавлению.

Построение градуировочного графика

Градуировочный график строим по стандартному раствору (ГСО) цветности (хром-кобальтовая шкала) ГСО – 500 град.

1. Вскрыть ампулу и ее содержимое перенести в чистый сухой химический стакан.
2. Отобрать пипеткой необходимый объем стандартного образца (см. табл.) и количественно перенести в мерную колбу вместимостью 100 (25) мл, и далее довести объем колбы раствором серной кислоты (1 мл H_2SO_4 на 1 л дистиллированной воды по ГОСТ 3351-74) до метки.

Приготовление шкалы цветности в колбах на 100 мл

Значение цветности, град	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70
Отбираемый объем (мл) ГСО с цветностью 500 град	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14

Приготовление шкалы цветности в колбах на 25 мл

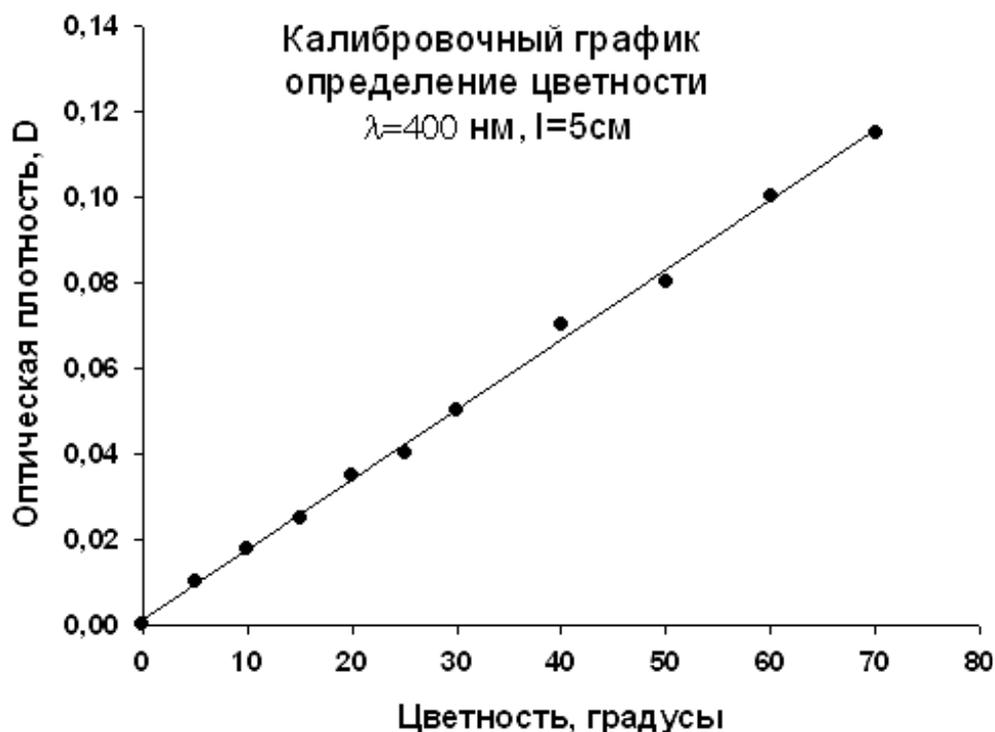
Значение цветности, град	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70
Отбираемый объем (мл) ГСО с цветностью 500 град	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5

Калибровочный график

Значение цветности, град	0	5	10	15	20	25
D	0,005	0,015	0,0225	0,03	0,04	0,045
D-D ₀	0,0	0,01	0,0175	0,025	0,035	0,04
K=Ц/(D-D₀)	0	500	571,4	600	571,4	625
Значение цветности, град	0	30	40	50	60	70
D	0,005	0,055	0,075	0,085	0,105	0,12
D-D ₀	0,0	0,05	0,07	0,08	0,10	0,105
K=Ц/(D-D₀)	0	600	571,4	625	600	666,6

$$K_{cp.} = 593$$

$$\text{Расчета цветности: } Ц = K_{cp.} \times (D - D_0)$$



3. Включить электроразрядную установку «Импульс» в режиме аэрации.
4. После 5 минут работы выключить установку и через 12 минут включить насос для перекачки обработанной воды из бака реактора в напорный фильтр.
5. С помощью фотоколориметра КФК–2 измерить оптическую плотность исходного раствора и раствора прошедшего через фильтр.

6. Полученные результаты внести в таблицу.
7. Снова включить электроразрядную установку «Импульс» в режиме аэрации.
8. Включить источник питания электроразрядного блока.
9. После 5 минут работы выключить установку и через 12 минут включить насос для перекачки обработанной воды из бака реактора в напорный фильтр.
10. С помощью фотоколориметра КФК–2 измерить оптическую плотность раствора прошедшего через фильтр.
11. Полученные результаты внести в таблицу 4.
12. Проанализировать полученные результаты и сделать выводы об эффективности использования электроразрядной технологии для снижения цветности растворов, содержащих гуминовые соединения.

Таблица 4

№ п/п	D исходного раствора	D раствора после аэрации	D раствора после действия импульсов	t, мин	$\frac{D_{исх} - D_{аэр}}{D_{исх} - D_{имп}}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О.А. Общая гидрохимия. – Ленинград: Гидрометеорологическое изд-во, 1948. – 208 с.
2. 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.
3. Маляренко В.В. Природа функциональных групп и сорбционное взаимодействие гуминовых веществ в водной среде // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16. – № 6. – С. 592–606.
4. Кочарян А.Г. Пути совершенствования нормативной базы качества воды источников водоснабжения РФ // Водные проблемы на рубеже веков. – М.: Наука, 1999. – С. 195–206.
5. Николадзе Г.И. Обработка подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника. – 1999. – № 5. – С. 2–4.
6. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.
7. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я., Кубракова И.В., Баранова Н.Н. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов // Аналитическая химия редких элементов: сб. науч. трудов. – М.: Наука, 1988. – С. 112–145.
8. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 56–63.
9. Архипов В.С., Бернатонис В.К., Резчиков В.И. Железо в торфах центральной части Западной Сибири // Почвоведение. – 1997. – № 3. – С. 345–351.
10. Яворовский Н.А., Соколов В.Д., Сколубович Ю.Л., Ли И.С. Очистка воды с применением электроразрядной обработки // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 1. – С. 12–14.

Учебное издание

ШИЯН Людмила Николаевна
СЕРИКОВ Леонид Вениаминович

ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Электроразрядные технологии обработки и разрушения
материалов» для магистрантов, обучающихся по магистерской
программе «Техника и физика высоких напряжений»
направления 140200 «Электроэнергетика»

Научный редактор
профессор

Г.Г. Савельев

Верстка

В.П. Аршинова

Дизайн обложки

*О.Ю. Аршинова
О.А. Дмитриев*

Подписано к печати 17.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 0,81. Уч.-изд. л. 0,74.

Заказ 871. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.