

На правах рукописи



МАЛАНОВА НАТАЛЬЯ ВИКТОРОВНА

**ПРОЦЕССЫ УДАЛЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕРАТОРА
МИКРОПУЗЫРЬКОВОЙ ОБРАБОТКИ И ГИДРОКСИДА АММОНИЯ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Косинцев Виктор Иванович

доктор технических наук, профессор

Коробочкин Валерий Васильевич

доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Ульянов Борис Александрович, доктор технических наук, заведующий кафедрой химической технологии топлива ФГБОУ ВПО "Ангарская государственная техническая академия" (АГТА), г. Ангарск

Рединова Александра Владимировна, кандидат технических наук, ведущий инженер-эколог АО Многопрофильная компания «Индор», г. Иркутск

Ведущая организация

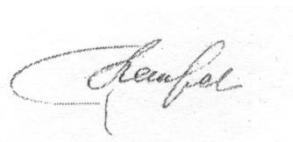
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ), г. Барнаул

Защита состоится «29» сентября 2015 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корпус 2, ауд.117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета Д 212.269.08



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Жесткость воды – общая проблема для муниципальных систем водоснабжения, промышленных предприятий и тепловых станций. Особенно чувствительна данная проблема там, где для хозяйственно-питьевого водоснабжения используют подземные и грунтовые воды. Например, в Западно-Сибирском регионе для водоснабжения в основном используются подземные воды, которые характеризуются жесткостью, связанной с наличием в составе минеральных примесей до 70–80 мас. % гидрокарбоната кальция. Ионы кальция и магния, обуславливающие жесткость воды, образуют малорастворимые соединения, инкрустирующие поверхности теплообменных аппаратов, теплоэнергетических установок, трубопроводов, что приводит к резкому снижению эффективности их работы, перерасходу топлива, частым остановкам для чистки. Для использования таких подземных вод в питьевых и технических целях необходимо применение водоподготовки с обязательной стадией умягчения воды.

Для снижения жесткости воды применяют следующие методы: термические, реагентные, ионного обмена, мембранные, магнитной обработки и комбинированные, представляющие собой различные их сочетания. Перечисленные методы хотя и получили широкое распространение, но имеют ряд недостатков, связанных с большим расходом реагентов, необходимостью предварительной подготовки воды, обработкой сточных вод и сложностью с их сбросом. Наличие перечисленных недостатков приводит к поиску новых технологических решений для интенсифицирования процесса снижения жесткости воды. В настоящее время развиваются комбинированные технологии водоподготовки, сочетающие «классические» процессы с физическими.

Известно, что перспективным способом интенсифицирования технологических процессов является увеличение степени дисперсности взаимодействующих систем и поверхности контакта фаз. Одним из решений, которое можно использовать для этой цели, является создание микропузырьковых газожидкостных сред. Микропузырьковые газожидкостные среды применяются для интенсификации технологических процессов в химической, металлургической, пищевой, микробиологической промышленности. Тем не менее в настоящее время не существует способов умягчения воды, основанных на применении микропузырьковых газожидкостных сред. Также вопрос влияния гидроксида аммония на процесс осаждения карбоната кальция в условиях создания микропузырьковой газожидкостной среды изучен недостаточно.

Поэтому разработка способа удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод с применением микропузырьковой обработки и гидроксида аммония является актуальной.

Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом № 11.519.11.5025 «Исследование и разработка способа обессоливания воды с применением жидкого катализатора и активации импульсными электрическими разрядами» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы» и государственным заданием «Наука» (ГЗ 7.1504.2015).

Цель работы – разработка процессов удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод с применением генератора микропузырьковой обработки и гидроксида аммония и аппаратурно-технологической схемы для его реализации.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Рассчитать термодинамические и определить кинетические параметры разрабатываемого процесса.
2. Определить изменение физико-химических показателей (водородного показателя, удельной электропроводности, условного солесодержания, концентрации ионов кальция и общей жесткости) исследуемых водных растворов.
3. Установить стадии процесса удаления гидрокарбоната.
4. Изучить свойства карбоната кальция, образующегося в результате обработки воды с применением гидроксида аммония.
5. Разработать методику расчета гидродинамического генератора, применяемого для создания микропузырьковой газожидкостной среды.
6. Разработать аппаратурно-технологическую схему удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что при создании микропузырьковой газожидкостной среды водородный показатель (рН) увеличивается до значения $8,05 \pm 0,02$ за счет перехода растворенного диоксида углерода в газовую фазу, что способствует смещению углекислотного равновесия в направлении разрушения гидрокарбонат-ионов и образования карбонат-ионов.

2. Установлено, что концентрация ионов кальция в модельном растворе с усредненным составом подземных вод снижается с 84,16 до 4,68 мг/дм³ (на 92 %) при содержании гидроксида аммония 0,01 мас. %. Конечная концентрация ионов кальция не зависит от начальной концентрации, а определяется лишь значением водородного показателя (рН) модельного раствора.

3. Установлено, что реакция взаимодействия гидрокарбоната кальция с гидроксидом аммония протекает в переходной области ($E_a = 26,4$ кДж/моль), т. е. на ускорение данной реакции могут одновременно влиять и создание микропузырьковой газожидкостной среды, и концентрация гидроксида аммония. Константа скорости реакции образования карбоната кальция при температуре 15 °С составляет 0,019 (с⁻¹), порядок реакции равен 0,48.

На защиту выносятся:

1. Результаты термодинамических расчетов процесса удаления гидрокарбоната кальция из водных растворов, указывающие на то, что расход гидроксида аммония определяется не только содержанием в воде гидрокарбоната кальция, но и присутствием растворенного диоксида углерода.

2. Последовательность стадий образования карбоната кальция при формировании микропузырьковой газожидкостной среды и введении гидроксида аммония, а именно: пересыщение раствора путем удаления растворенного диоксида углерода, инициирование зародышеобразования карбоната кальция на поверхности пузырька и последующий рост кристаллов карбоната кальция.

3. Результаты кинетических расчетов образования карбоната кальция из

гидрокарбоната кальция в присутствии гидроксида аммония с применением уравнения Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича.

4. Аппаратурно-технологическая схема удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод при создании микропузырьковой газожидкостной среды и введении гидроксида аммония, основными аппаратами которой являются гидродинамический генератор, бак-реактор и патронный фильтр.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Получены исходные данные для расчета основного аппарата удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод – гидродинамического генератора – и предложена аппаратурно-технологическая схема, реализованная на научно–внедренческом предприятии «Эчтех» (Акт об использовании результатов диссертационной работы прилагается).

2. Предложено использование разработанного способа очистки воды от гидрокарбоната кальция для организации орошаемого земледелия и в тепличных хозяйствах для устранения засоления почв.

3. Разработаны программная система расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде («П2С2Р3КА»), алгоритм, блок-схема, что защищено свидетельством о государственной регистрации программного продукта для ЭВМ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на I Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (г. Томск, 2011 г.), VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев–2012» (г. Санкт-Петербург, 2012 г.), XIII Всероссийской научно-практической конференции им. профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2012 г.), IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2012 г.), VII Международном форуме по стратегическим технологиям «The 7th International Forum on Strategic Technology IFOST–2012» (г. Томск, 2012 г.), XIV Всероссийской научно-практической конференции им. профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2013 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 5 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК, патент № 25522602 «Способ умягчения воды», заявка № 2014119074 на патент «Способ получения микродисперсных систем», Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014617992 «Программная система расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде («П2С2Р3КА»)».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка использованной литературы из 118 наименований. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 19 рисунков и 24 таблицы, 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы, показана ее актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы. Охарактеризована общая структура диссертации.

В первой главе (Современное состояние и анализ способов умягчения воды) проведен анализ состояния научных и практических работ по теме исследования. Рассмотрено понятие жесткости воды, виды и единицы измерения. Систематизированы литературные данные по способам умягчения воды, описаны их достоинства и недостатки. Проблемой снижения жесткости воды занимались Л.А. Кульский, А.В. Думанский, Г.И. Николадзе, В.И. Косинцев и Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского. Представлено сравнение кристаллографических модификаций карбоната кальция: кальцита, арагонита и ватерита. В главе рассмотрены вопросы создания микропузырьковых газожидкостных сред (МГС) и их применения для интенсификации технологических процессов в химической промышленности. Такие среды были получены академиками В.В. Струминским и Б.В. Бошенятовым.

На основе проведенного анализа литературных данных сделаны выводы и сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе (Объекты и методы исследования) приведены методы и определения химического состава водных растворов, методы и приборы для исследования образцов карбоната кальция, описана методика микропузырьковой обработки с использованием гидроксида аммония.

В качестве объекта исследований использовали воду централизованного водоснабжения г. Томска и модельный раствор, содержащий ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, концентрации которых соответствовали их содержанию в подземных водах. В таблице 1 приведены некоторые показатели используемых в работе водных растворов.

Удельную электрическую проводимость (УЭП) и условное солесодержание определяли кондуктометрическим методом в соответствии с РД 52.24.495–2005. Определение УЭП и условного солесодержания растворов проводилось с помощью кондуктометра «Эксперт-002», разработанного фирмой «Эконикс». Определение значений рН водных растворов осуществляли с применением рН-метра,

Таблица 1 – Физико-химические показатели используемых водных растворов

Объекты исследования	рН	Концентрация ионов, мг/дм ³			Удельная электропроводность (УЭП), мкСм/см	Условное солесодержание, мг/дм ³
		Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺		
Подземная вода	7,38	84,12	350,12	18,32	573	278
Модельный раствор	7,52	84,16	240,27	<0,12	1020	501

разработанного фирмой «Эксперт». Измерение рН проводилось с помощью

стеклянного комбинированного электрода ЭКС–10601/7. Измерение общей жесткости проводили методом трилометрического титрования в соответствии с ГОСТ 31954–2012 «Метод определения общей жесткости». Измерение концентрации ионов кальция также выполняли методом трилометрического титрования в соответствии с РД 52.24.403–2007 «Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б». Определение суммарного содержания аммиака и ионов аммония проводили в соответствии с РД 52.24.394–2012 «Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в поверхностных водах суши потенциометрическим методом с ионоселективными электродами». Измерение концентрации гидрокарбонат–ионов проводили титриметрическим методом в соответствии с РД 52.24.493–2006 «Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод». Оптическая плотность водных растворов зависела от содержания твердой фазы карбоната кальция. Поэтому измерение оптической плотности проводили спектрофотометрическим методом при длине волны 540 нм согласно ГОСТ 3351–74 «Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности».

Исследование фазового состава осадков карбоната кальция проводили с применением дифрактометра Shimadzu XRD-7000 Наноцентра ТПУ с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения при условиях съемки $I = 20$ мА; $U = 20$ кВ, скорость съемки составляла $2\theta/\text{мин}$, область сканирования углов (2θ) ограничена интервалом $20 \dots 70$ град. Расшифровку рентгеновских рефлексов проводили с использованием баз данных PCPPDFWIN. Количественное содержание кальцита, ватерита и арагонита определяли методом Ритвельда с использованием программы «Powder Cell».

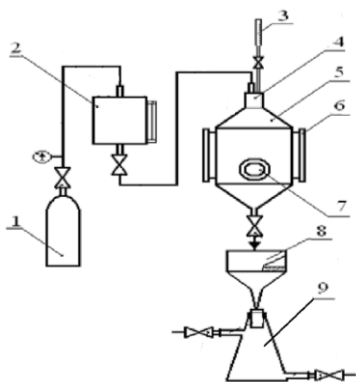


Рисунок 1 – Схема лабораторного стенда для микропузырьковой обработки водных растворов с использованием гидроксида аммония:
1 – баллон с аргоном; 2 – емкость для водных растворов; 3 – мерная емкость аммиачного раствора; 4 – узел крепления гидродинамического генератора; 5 – камера для микропузырьковой обработки водных растворов; 6, 7 – смотровые окна; 8 – фильтрационная воронка; 9 – емкость для сбора фильтрата

Определение состава выделяющейся газовой фазы при изучении формы кристаллизации карбоната кальция проводили с использованием масс-спектрометрического комплекса для изотопного анализа Физико-технического института Томского политехнического университета.

Для проведения экспериментов использовали лабораторный стенд для микропузырьковой обработки воды, представленный на рисунке 1. Модельный раствор объемом 8 дм^3 заливали в емкость для водных растворов 2. Давление для перемещения раствора из емкости 2 в камеру 5 создавали при помощи инертного газа (баллон с аргоном 1). Необходимое избыточное давление ($0,1 - 0,4$ МПа) устанавливали, следя за показаниями на манометре. Раствор поступал в камеру для

микропузырьковой обработки водных растворов 5, где проходил через гидродинамический генератор 4, в результате чего создавалась микропузырьковая газожидкостная среда. После микропузырьковой обработки в камеру из сосуда 3 подавали водный раствор аммиака с концентрацией 25 мас. % в рассчитанном количестве $0,1 \dots 1 \text{ см}^3$ на 1 дм^3 обрабатываемой воды, что приводило к осаждению кристаллов карбоната кальция. Образовавшаяся суспензия поступала на вакуумную фильтрацию (фильтрационная воронка 8). После фильтрации отбирали пробу обработанного водного раствора для определения химического состава. Осадок CaCO_3 сушили при температуре 20°C в течение 24 часов, затем исследовали фазовый состав.

Эксперименты по микропузырьковой обработке водопроводной воды проводили аналогичным образом, для перемещения жидкости через решетку использовали избыточное давление в водопроводной сети, которое составляло $0,25 \text{ МПа}$.

Основным блоком в экспериментальном стенде является гидродинамический генератор (рисунок 2), представляющий собой вертикальный аппарат с решеткой, имеющей значение проходного сечения, равное 5 %, и диаметр отверстий 400 мкм. Выбор диаметра отверстий обусловлен образованием устойчивой микропузырьковой газожидкостной системы, сохраняющей дисперсное состояние в течение 10 мин. Длина канала отверстий L выбиралась из условия $L \geq 10d$, где d – диаметр одного отверстия.

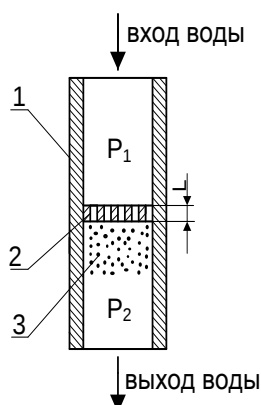


Рисунок 2 – Схема гидродинамического генератора:

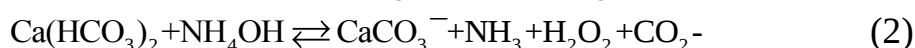
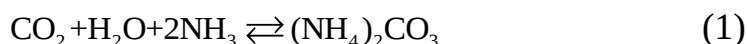
P_1 – давление на входе; P_2 – давление на выходе;

1 – корпус установки;

2 – решетка; 3 – микропузырьковая газожидкостная среда

В третьей главе (Термодинамика и кинетика процесса удаления гидрокарбоната кальция с использованием гидроксида аммония) представлены результаты термодинамических и кинетических расчетов взаимодействия гидрокарбоната кальция с гидроксидом аммония.

Определены независимые реакции процесса удаления гидрокарбоната кальция с использованием гидроксида аммония:



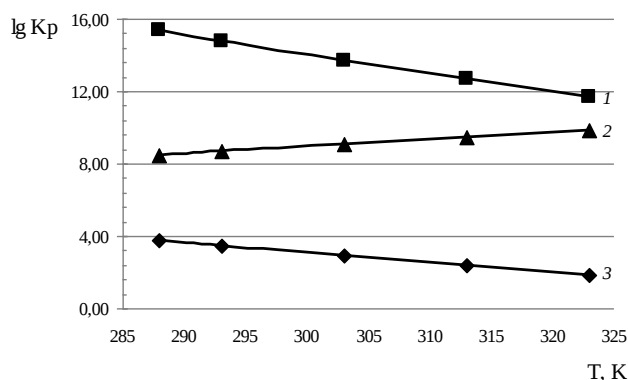


Рисунок 3 – Зависимость $\lg K_p$ линейно независимых реакций процесса удаления гидрокарбоната кальция с использованием гидроксида аммония от температуры

С применением программы «Расчет равновесия химических реакций в широком интервале температур энтальпийным методом» были определены величины констант равновесия линейно независимых реакций процесса для интервала температур от 288 до 323 К. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.

Рассчитанные значения $\lg K_p$ для реакций 1 – 3 в интервале температур 288...323 К указывают на то, что равновесие данных химических реакций сдвинуто в сторону образования продуктов.

Из термодинамических расчетов следует, что при введении в воду гидроксида аммония образуется карбонат кальция из присутствующего в водном растворе гидрокарбоната кальция (реакция 2), также растворенный диоксид углерода поглощается аммиаком с образованием гидрокарбоната аммония и карбоната аммония (реакции 1, 3).

Таким образом, гидроксид аммония расходуется не только на образование карбоната кальция, но и на взаимодействие с диоксидом углерода. Поэтому для более полного протекания реакции образования карбоната кальция при меньшем расходе гидроксида аммония из системы необходимо удалять растворенный диоксид углерода.

Константы равновесия для реакций 1 – 3 можно представить в следующем виде:

$$K_{c1} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{CO}_2]};$$

$$K_{c2} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+]};$$

$$K_{c3} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}_2]}.$$

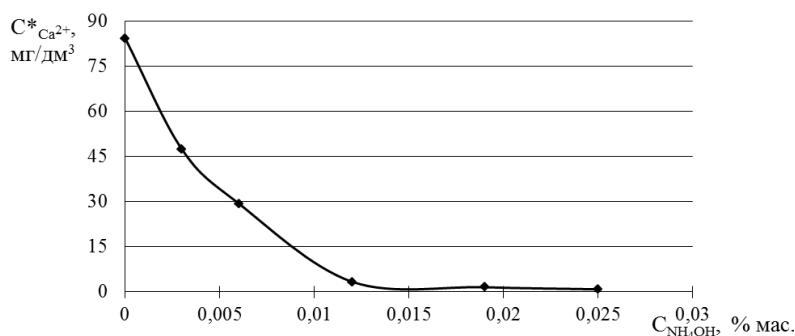


Рисунок 4 – Зависимость равновесной концентрации ионов Ca^{2+} в модельном растворе от содержания гидроксида аммония

На основании указанных формул с применением программы расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде «П2С2Р3КА» рассчитаны равновесные концентрации ионов кальция в растворе. Результаты расчета представлены на рисунке 4.

Из рисунка 4 видно резкое уменьшение равновесной концентрации ионов Ca^{2+} в воде при незначительном содержании NH_4OH в растворе, что указывает на высокую скорость протекания процесса.

Удаление гидрокарбоната кальция из водных растворов с образованием карбоната кальция можно отнести к топохимической реакции, поэтому для описания кинетики процесса использовали уравнение Казеева-Ерофеева с поправкой Саковича. Результаты расчетов кинетических параметров представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты кинетических расчетов кристаллизации карбоната кальция в присутствии гидроксида аммония

Вычисляемые параметры	Значение параметра
Порядок реакции, n	0,48
Энергия активации, E_a , кДж/моль	26,4
Степень удаления ионов кальция, %	92,1
Время контакта фаз	200 с
Константа скорости реакции при $t=15\text{ }^\circ\text{C}$, с^{-1}	0,019

Полученные результаты кинетических расчетов, а именно значения порядка реакции и энергии активации указывают на протекание реакции в переходной области, т.е. превращение гидрокарбоната кальция в карбонат в присутствии гидроксида аммония может одновременно лимитироваться скоростью диффузии реагирующих веществ и скоростью химической реакции.

В четвертой главе (Исследование влияния микропузырьковой обработки на процесс удаления гидрокарбоната кальция с участием гидроксида аммония) изложены результаты определения изменения физико-химических показателей (водородного показателя, удельной электропроводности, условного солесодержания, концентрации ионов кальция и общей жесткости) водных растворов после микропузырьковой обработки и введения гидроксида аммония. Приведены результаты исследования фазового состава карбоната кальция, образующегося в результате обработки воды с применением гидроксида аммония.

В таблице 3 представлены результаты экспериментов по микропузырьковой обработке модельного раствора с применением гидродинамического генератора. В ходе эксперимента контролировали следующие показатели раствора: концентрацию ионов кальция, pH, УЭП и условное солесодержание. Модельный раствор пропускали через решетку под избыточным давлением, равным 0,1; 0,2; 0,3 МПа. Температуру раствора поддерживали равной 20 $^\circ\text{C}$.

Таблица 3 – Зависимости физико-химических показателей модельного раствора от величины избыточного давления при микропузырьковой обработке

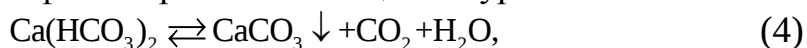
Измеряемые показатели	До обработки	После обработки		
		$P_{\text{изб}}=0,1$ МПа	$P_{\text{изб}}=0,2$ МПа	$P_{\text{изб}}=0,3$ МПа
Концентрация Ca^{2+} , мг/дм ³	84,16	80,16	76,15	74,15
pH	7,52	7,70	7,87	8,05
УЭП, мкСм/см	1020	1006	1004	989
Условное солесодержание, мг/дм ³	501	494	493	486

При прохождении раствора через отверстия в решетке гидродинамического генератора давление жидкости понижалось, тем самым обеспечивалась дегазация раствора, а именно удаление растворенного диоксида углерода, и разрыв водородных связей с образованием водяного пара. В результате этого в растворе образовывались пузырьки, заполненные парогазовой смесью. Повышение значений pH модельного раствора после обработки в гидродинамическом генераторе достигалось за счет удаления диоксида углерода и, следовательно, смещения уголекислотного равновесия.

Сравнивая результаты таблицы 3, можно сделать вывод, что изменение значений pH зависит от величины перепада давления жидкости. Изменение pH при избыточном давлении аргона, равном 0,1 МПа, составило 0,18 ед. pH, а при 0,3 МПа – 0,53 ед. pH.

Согласно литературным данным, карбонаты, гидрокарбонаты и свободный диоксид углерода представляют собой формы существования угольной кислоты и их количественные соотношения определяются величиной pH растворов независимо от концентрации гидрокарбонатов.

Результаты, приведенные в таблице 3, показывают, что начиная со значений pH = 8,0 происходит образование карбонат-ионов, что обеспечивает возможность формирования твердой фазы карбоната кальция по уравнению:



т.е. удаление диоксида углерода сопровождается переходом гидрокарбоната кальция в карбонат, вследствие чего и наблюдалось уменьшение концентрации ионов кальция, УЭП и условного солесодержания в растворе. Визуально наблюдалось помутнение раствора, обусловленное образованием твердой фазы CaCO_3 .

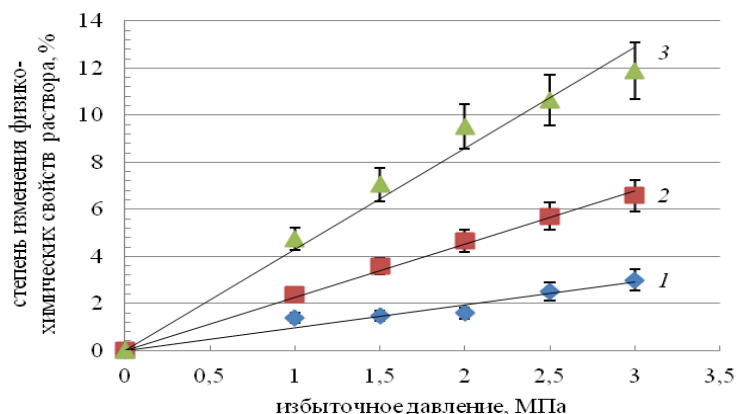


Рисунок 5 – Зависимость степени изменения физико-химических показателей модельного раствора от величины избыточного давления при микропузырьковой обработке:

1 – изменение солесодержания; 2 – изменение pH; 3 – изменение концентрации Ca^{2+}

На основании данных таблицы 3, были рассчитаны степени изменения УЭП, солесодержания, pH и концентраций ионов кальция в растворе. Результаты представлены на рисунке 5. Из рисунка 5 видно, что все показатели растут с увеличением избыточного давления в системе перед решеткой. Максимальная степень изменения содержания ионов кальция составила 11,9 %, pH – 6,6 %, УЭП и солесодержания – 3 %, что указывает на удаление из раствора ионов кальция и образование твердой фазы CaCO_3 .

При микропузырьковой обработке водопроводной воды показатели воды изменялись аналогичным образом, происходила также дегазация раствора, в том числе и удаление диоксида углерода с последующим образованием зародышей кристаллов карбоната кальция.

Для роста (увеличения количества) новой фазы необходимо инициирование этого процесса, то есть реализация важной исходной стадии – зародышеобразования. В данном случае инициатором зародышеобразования карбоната кальция служила поверхность пузырька.

Поэтому формирование карбоната кальция при микропузырьковой обработке водных растворов можно рассматривать как гетерогенное зарождение новой фазы, которое наблюдают, когда образование зародыша происходит на границе раздела фаз, в нашем случае на границе раздела жидкость-газ.

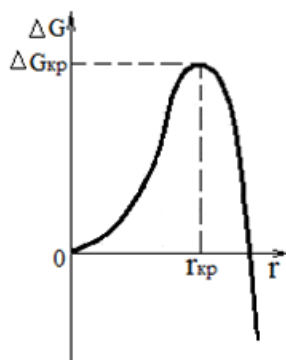


Рисунок 6 – Зависимость изменения свободной энергии (ΔG) образования зародыша новой фазы от его радиуса (r)

После стадии зародышеобразования и формирования центров кристаллизации, происходил самопроизвольный процесс роста кристаллов карбоната кальция. С точки зрения термодинамики, изменение свободной энергии в зависимости от размера зародыша характеризуется кривой с максимумом (рисунок 6).

При $r < r_{кр}$ увеличение размера зародыша новой фазы приводит к увеличению свободной энергии и его существование неустойчиво.

При определенном критическом размере зародыша $r_{кр}$ изменение свободной энергии достигает максимума. Дальнейший рост кристаллического зародыша приводит к уменьшению ΔG , и при $r > r_{кр}$ рост зародыша становится термодинамически выгодным процессом, при котором зародыш может существовать и расти.

Таким образом, предполагаемый механизм образования карбоната кальция при микропузырьковой обработке водных растворов можно описать тремя стадиями:

1. Пересыщение раствора путем удаления растворенного диоксида углерода, что смещает уголекислотное равновесие в направлении образования карбонат-ионов.
2. Инициирование зародышеобразования карбоната кальция на поверхности пузырька.
3. Последующий рост кристаллов карбоната кальция.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что микропузырьковая обработка водных растворов обеспечивает решение нескольких задач:

1. Дегазация водных растворов.
2. Повышение pH среды, смещение уголекислотного равновесия в сторону разрушения гидрокарбонат-ионов и образования карбонат-ионов.
3. Формирование границы раздела фаз и образование центров зародышеобразования карбоната кальция.

В таблице 4 показано изменение концентрации ионов кальция в модельном растворе после введения гидроксида аммония без действия микропузырьковой обработки.

Таблица 4 – Зависимость концентрации ионов кальция в модельном растворе от содержания гидроксида аммония

Содержание NH_4OH в растворе, мас. %	Концентрация Ca^{2+} , мг/дм ³	
	20 °С	40 °С
0	84,16	81,24
0,006	69,64	63,13
0,010	58,80	52,73
0,030	38,78	32,77

Как следует из данных таблицы 4, в результате добавления гидроксида аммония в модельный раствор происходило снижение концентрации ионов кальция до 32,77 мг/дм³, т.е. в 2,5 раза.

В таблице 5 представлены физико-химические показатели модельного раствора, обработанного в гидродинамическом генераторе, с последующим введением гидроксида аммония. Температура модельного раствора составляла 20 °С.

Таблица 5 – Зависимость физико-химических показателей модельного раствора, обработанного в гидродинамическом генераторе, от содержания гидроксида аммония

Содержание NH_4OH в растворе, мас. %	Концентрация Ca^{2+} , мг/дм ³	pH	УЭП, мкСм/см	Условное солесодержание, мг/дм ³
0	84,16	7,52	1020	501
0,006	20,04	8,65	1068	543
0,010	4,68	9,42	1112	583
0,020	4,68	9,47	1087	584
0,030	4,68	9,52	1074	585

Сравнивая результаты, приведенные в таблицах 4 и 5, можно сделать вывод о том, что применение микропузырьковой обработки еще больше повышает эффективность удаления гидрокарбоната кальция из водных растворов с добавлением гидроксида аммония. В необработанном модельном растворе с температурой 40 °С и концентрацией гидроксида аммония 0,03 мас. % содержание ионов кальция составляло 32,77 мг/дм³, в то время как в обработанном модельном растворе содержание ионов кальция снижалось до 4,68 мг/дм³ уже при температуре 20 °С и концентрации гидроксида аммония 0,01 мас. %.

Из графика, представленного на рисунке 7, видно, что в модельном растворе, обработанном в гидродинамическом генераторе, при введении в систему гидроксида аммония в количестве 0,01 мас. % достигалось максимальное уменьшение содержания ионов Ca^{2+} , которое составляло 92,11 %. При дальнейшем увеличении концентрации гидроксида аммония в модельном растворе содержание ионов кальция не изменялось, что указывает на достижение равновесия реакции.

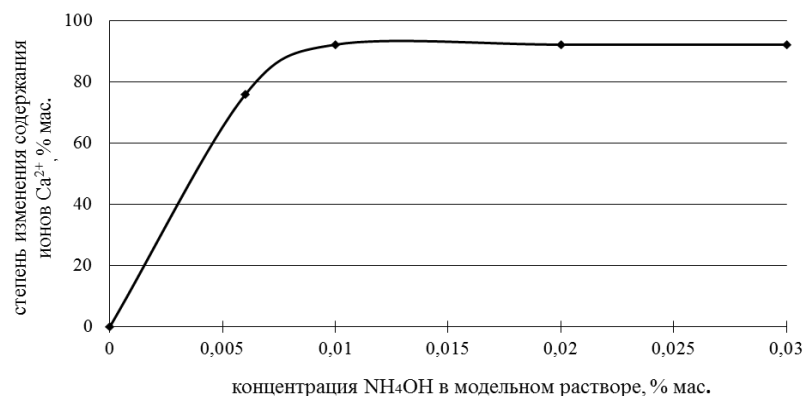


Рисунок 7 – Зависимость степени изменения содержания ионов Ca^{2+} от концентрации введенного гидроксида аммония

Увеличение эффективности превращения гидрокарбоната кальция в карбонат при микропузырьковой обработке водных растворов связано с удалением диоксида углерода из воды, которое сопровождается образованием карбоната кальция по реакции 4. Одновременно, со смещением углекислотного равновесия в процессе микропузырьковой обработки на поверхности образовавшихся пузырьков возникают центры кристаллизации карбоната кальция, что обуславливает первичное зародышеобразование. При введении гидроксида аммония в обработанный раствор происходит интенсивное формирование частиц карбоната кальция (вторичное зародышеобразование). Ионы OH^- , образующиеся при диссоциации гидроксида аммония, вступают в реакцию с ионами HCO_3^- , смещая равновесие реакции 5 в сторону образования карбонат-ионов:



Образующийся по реакции 6 карбонат кальция выделяется в твердую фазу, что приводит к снижению жесткости воды:



После микропузырьковой обработки, приводящей к удалению растворенного диоксида углерода, гидроксид аммония расходуется лишь на образование карбоната кальция, что и обуславливает меньший расход реагента. Кроме того, эффективность процесса умягчения воды с применением раствора гидроксида аммония повышается вследствие создания гетерогенной системы вода-газ, где микропузырьки служат центрами зародышеобразования карбоната кальция.

В таблице 6 представлены данные по обработке модельного раствора с начальной концентрацией ионов кальция 170 мг/дм^3 .

Таблица 6 – Зависимость физико-химических показателей модельного раствора, обработанного в гидродинамическом генераторе, от содержания гидроксида аммония

Содержание NH_4OH в растворе, мас. %	Концентрация Ca^{2+} , мг/дм^3	pH
0	170,00	7,56
0,006	21,18	8,73
0,010	4,92	9,43
0,030	4,92	9,50

Эксперименты показали, что в модельном растворе с начальной концентрацией ионов кальция 170 мг/дм^3 достигается уменьшение содержания ионов кальция до $4,92 \text{ мг/дм}^3$ при содержании гидроксида аммония в растворе $0,01 \text{ мас. \%}$. Таким образом, степень извлечения ионов кальция не зависит от их начальной концентрации, а определяется величиной pH раствора после обработки.

На рисунке 8 приведены результаты экспериментов по влиянию микропузырьковой обработки на скорость образования карбоната кальция в аммиачной среде. Исследования выполнены при одинаковом содержании гидроксида аммония ($0,025 \text{ мас. \%}$) и температуре модельного раствора 20°C .

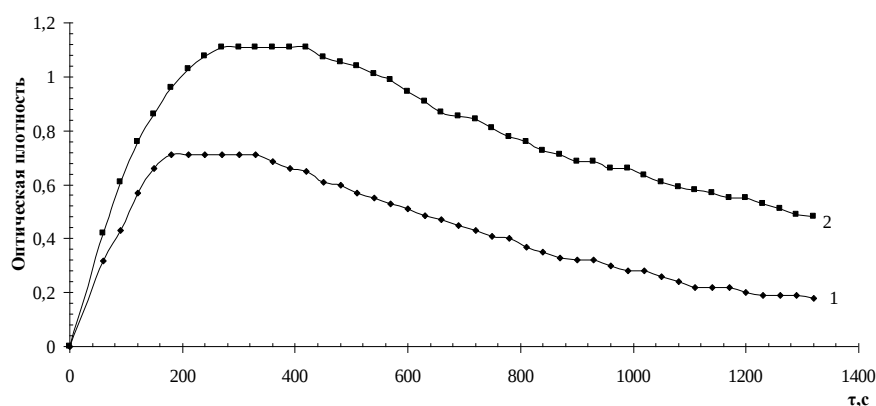


Рисунок 8 – Зависимость оптической плотности модельного раствора от времени эксперимента:

1 – без микропузырьковой обработки; 2 – с применением микропузырьковой обработки

Как видно из рисунка 8, образование карбоната кальция в модельном растворе, обработанном в гидродинамическом генераторе, протекало с большей скоростью, чем в растворе, не прошедшем обработку. Максимальное значение оптической плотности в обработанном растворе составляло 1,11 единиц оптической плотности, тогда как в необработанном – 0,71 единицу оптической плотности. Исходя из вышеописанного, можно сделать вывод о том, что при микропузырьковой обработке скорость образования карбоната кальция увеличивалась в 1,4 раза, а эффективность процесса умягчения повышалась в 1,6 раза.

Аналогичные эксперименты были выполнены с использованием водопроводной воды, результаты экспериментов представлены в таблицах 7,8.

Таблица 7 – Зависимость общей жесткости водопроводной воды от содержания гидроксида аммония

Содержание NH_4OH в растворе, мас. %	Общая жесткость, ($^\circ\text{Ж}$)	
	15 $^\circ\text{C}$	40 $^\circ\text{C}$
0	5,60	5,50
0,003	5,30	5,00
0,006	4,80	4,50
0,012	4,40	4,00
0,025	3,20	3,05

Результаты, представленные в таблицах 7 и 8, подтверждают, что применение микропузырьковой обработки повышает эффективность умягчения

воды. В необработанной воде с температурой 40 °С и концентрацией гидроксида аммония 0,025 мас. % общая жесткость составляет 3,05 °Ж, в то время как в обработанной воде значение общей жесткости снижается до 1,60 °Ж уже при температуре 15 °С и концентрации гидроксида аммония 0,012 мас. %

Таблица 8 – Зависимость физико-химических показателей водопроводной воды, обработанной в гидродинамическом генераторе, от концентрации гидроксида аммония

Содержание NH_4OH в растворе, мас. %	Общая жесткость, (°Ж)	рН	УЭП, (мкСм/см)	Условное солесодержание, (мг/дм ³)
0	5,60	7,38	573	278
0,003	4,70	8,92	606	293
0,006	3,60	9,15	611	297
0,012	1,60	9,5	624	303
0,025	1,60	9,7	705	343

Как видно из данных, представленных на рисунке 9, при концентрации аммиака воде 0,012 мас. % общая жесткость воды снижается на 72 %, при дальнейшем увеличении количества вводимого гидроксида аммония значение общей жесткости не изменялось.

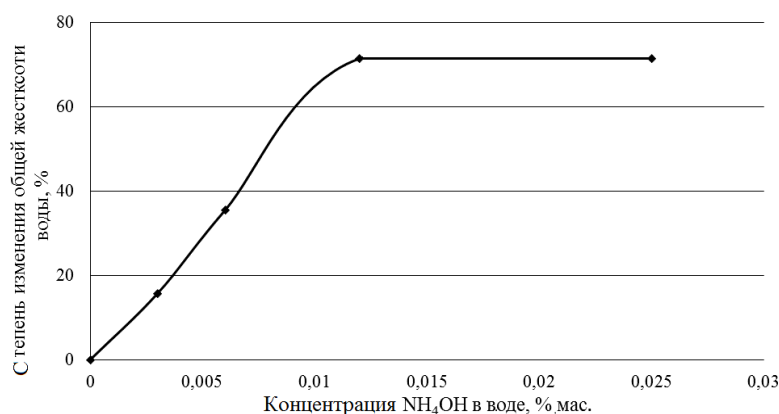


Рисунок 9 – Зависимость степени изменения общей жесткости водопроводной воды от концентрации гидроксида аммония

Проведенные исследования показали, что обработка воды в гидродинамическом генераторе с получением гетерогенной газожидкостной системы позволяет достигнуть более глубокого умягчения воды при меньшем расходе гидроксида аммония и без дополнительного подогрева воды. Существенным является также тот факт, что в данном случае кристаллизация карбоната кальция происходит в объеме, а не на стенках сосуда. Равномерное распределение микропузырьков по объему аппарата обеспечивает наиболее эффективный процесс кристаллизации на границе раздела фаз, что исключает инкрустацию нерастворимого осадка на стенках оборудования.

Исходя из вышеописанного, микропузырьковую обработку воды рекомендуется использовать как предварительную стадию при умягчении технических вод с использованием гидроксида аммония для уменьшения

энергетических затрат и улучшения экономических показателей. Также разрабатываемый способ рекомендуется применять для очистки воды, используемой в орошаемом земледелии и в тепличном хозяйстве для устранения явления засоления почв.

Для возможности сравнительного анализа влияния других щелочных реагентов на форму образующегося карбоната кальция исследовали фазовый состав карбоната кальция, полученного при использовании для обработки воды NaOH. Рассчитанные на основе рентгенограмм содержания фаз CaCO_3 в осадках приведены в таблице 9. Образец №1 получен из модельного раствора при введении реагента NH_4OH , образец № 2 получен из модельного раствора при введении реагента NaOH.

Таблица 9 – Фазовый состав карбоната кальция, полученного в присутствии щелочных добавок

Наименование образца	Содержание, мас. %		
	Арагонит	Кальцит	Ватерит
Образец №1	54	21	25
Образец №2	–	91	9

Как следует из данных таблицы 9, полученные образцы различаются по фазовому составу. В присутствии гидроксида натрия основной полиморфной модификацией карбоната кальция является кальцит, в то время как осадок, полученный с применением гидроксида аммония, представлен тремя модификациями карбоната кальция с преимущественным содержанием арагонита.

На рисунке 10 представлены результаты исследования изменения мутности растворов при микропузырьковой обработке в гидродинамическом генераторе в присутствии гидроксида аммония и гидроксида натрия. Поскольку мутность раствора непосредственно зависит от содержания твердой фазы CaCO_3 в растворе, полученные зависимости можно рассматривать как кинетические кривые кристаллизации карбоната кальция.

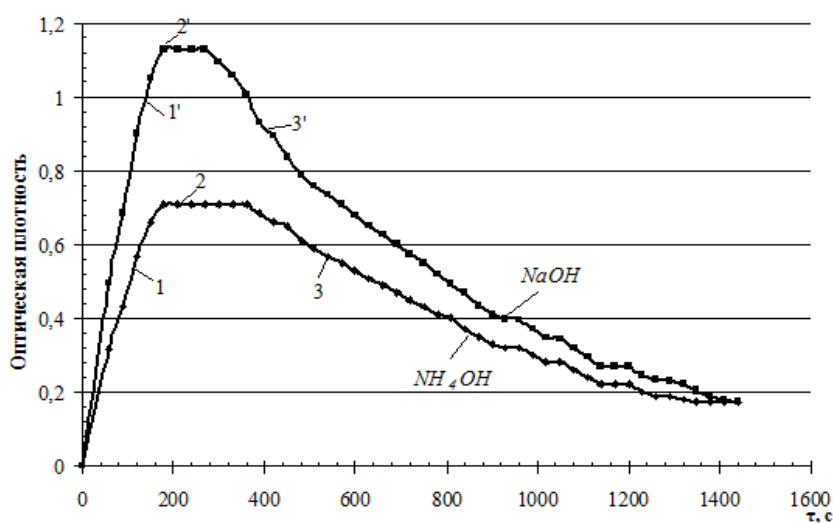


Рисунок 10 – Зависимость оптической плотности модельных растворов от времени в присутствии щелочных добавок NaOH и NH_4OH

Кривые, приведенные на рисунке 10, достаточно хорошо согласуются с

теоретическими представлениями о том, что условия, благоприятные для роста крупных кристаллов правильной формы, как правило обеспечиваются только при медленной кристаллизации, при быстрых процессах образуются мелкие кристаллы.

Таким образом, проведение процесса очистки подземных вод от ионов кальция с применением микропузырьковой обработки и использованием гидроксида аммония позволяет снизить общую жесткость воды до 1,6 °Ж, что меньше ПДК в четыре раза, и устранить нежелательное явление инкрустации поверхностей технологического оборудования кристаллами кальцита.

При выполнении расчета основного аппарата – гидродинамического генератора необходимо было определить такие параметры, как диаметр отверстий решетки, конструктивные размеры решетки и перепад давления, создаваемый решеткой при определенном расходе воды. При истечении водных растворов через отверстия в решетке сечение потока сужается, поэтому каждое отверстие в решетке принимали в качестве сопла и выполняли расчеты на основе определения параметров сопла.

Диаметр отверстия сопла определяли по формуле:

$$d = \beta \cdot D,$$

где β – относительный диаметр отверстия; D – внутренний диаметр трубы при рабочей температуре, м.

Для вычисления величины перепада давления рассчитывали значение вспомогательной величины S по формуле:

$$S = \frac{8}{\rho} \left(\frac{q_{mmax}}{\pi \cdot C \cdot E \cdot K_{ui} \cdot d^2} \right)^2,$$

где ρ – плотность среды, кг/м³; q_m – массовый расход среды, кг/с; C – коэффициент истечения для отверстия в решетке; E – коэффициент скорости входа; K_{ui} – поправочный коэффициент, учитывающий шероховатость внутренней поверхности трубы.

Для жидкости принимали величину диапазона изменений перепада давления на решетке, равной значению S .

При разбивке по равнобедренному треугольнику шаг между отверстиями определяется по выражению:

$$t = d \sqrt{0,91 / S_0}.$$

Из экспериментальных данных известно, что доля свободного сечения в решетке S_0 равна 0,05.

Толщина решетки δ численно равна длине канала отверстий L , для которой выполняется условие $L \geq 10d$.

Учитывая очередность технологических операций по очистке воды от ионов Ca^{2+} , определенную на основании проведенных исследований, была предложена аппаратно-технологическая схема удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод, представленная на рисунке 11.

Раствор реагента (NH_4OH) предварительно готовится в емкости 3, в которой кристаллический гидроксид аммония растворяется в очищенной воде до концентрации, равной 25 мас. %.

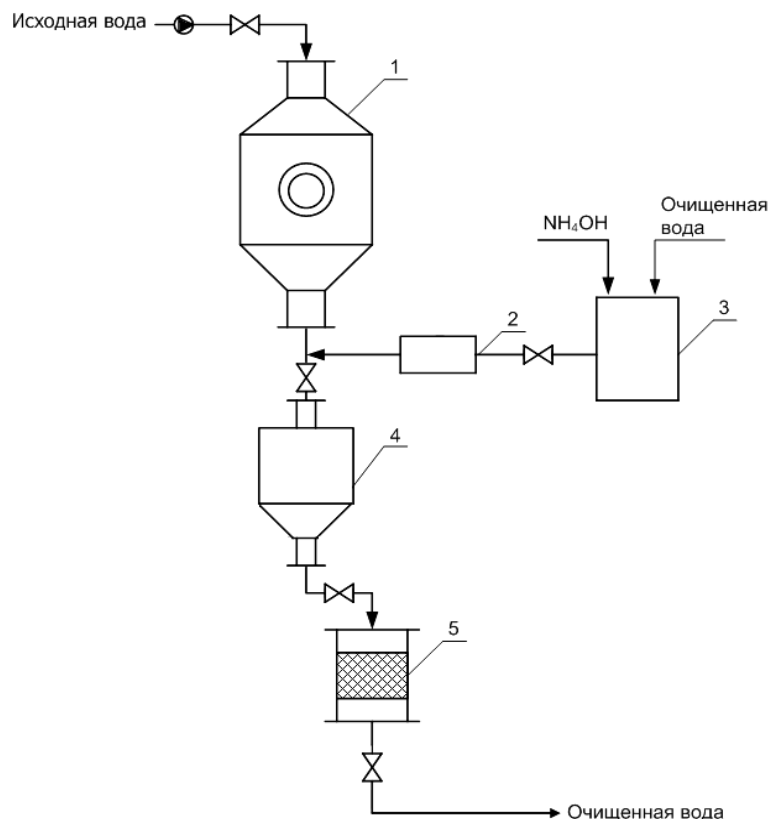


Рисунок 11 – Аппаратурно-технологическая схема удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод

1 – микропузырьковая камера; 2 – дозатор гидроксида аммония; 3 – ёмкость с раствором гидроксида аммония; 4 – бак-реактор образования карбоната кальция; 5 – патронный фильтр

Исходная вода под давлением, создаваемым насосом, поступает в микропузырьковую камеру 1, где проходит обработку в гидродинамическом генераторе для получения микропузырьковой газожидкостной среды. Размер гидродинамического генератора определяется производительностью установки и зависит от конструктивных размеров решетки. Полученная микропузырьковая газожидкостная среда перемещается в бак-реактор 4, предварительно смешиваясь с гидроксидом аммония, который подается через дозатор 2 из емкости 3. На этом участке схемы происходит интенсивное образование зародышей твердой фазы. Расход реагента составляет $0,5 \text{ дм}^3$ на 1 м^3 обрабатываемой воды. Этим достигается введение в систему очистки воды гидроксида аммония до его содержания, равного $0,012 \text{ мас. \%}$, что соответствует снижению жесткости воды до значения $1,6 \text{ }^\circ\text{Ж}$.

В бак-реакторе 4 протекает процесс кристаллизации карбоната кальция. Высота аппарата зависит от производительности установки и рассчитывается с учетом скорости роста кристаллов CaCO_3 . Образующаяся суспензия разделяется в патронном фильтре 5. Наиболее подходящим для этой цели является патронный фильтр марки «ФМО». При необходимости патронный фильтр 5 регенерируют обратным током очищенной воды. Периодичность регенерации зависит от производительности установки и содержания солей жесткости в очищаемой воде.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Смещение углекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов при микропузырьковой обработке водных растворов с применением гидродинамического генератора с решеткой происходит вследствие дегазации жидкости с выделением диоксида углерода и переходом его в самостоятельную газовую фазу, что приводит к увеличению рН растворов до значения, равного 8,05.

2. Создание микропузырьковой газожидкостной среды с помощью гидродинамического генератора увеличивает скорость превращения гидрокарбоната кальция в карбонат при обработке воды гидроксидом аммония в 1,4 раза по сравнению с необработанной водой.

3. Уменьшение концентрации ионов кальция в воде с 84,16 до 4,68 мг/дм³ и снижение общей жесткости до 1,60 °Ж обеспечивается созданием микропузырьковой газожидкостной среды и использованием гидроксида аммония.

4. Формирование микропузырьковой газожидкостной среды снижает расход гидроксида аммония при умягчении воды. В необработанном модельном растворе с содержанием гидроксида аммония 0,03 мас. % концентрация ионов кальция составляет 32,77 мг/дм³, в то время как в обработанной воде концентрация ионов кальция снижается до 4,68 мг/дм³ при содержании гидроксида аммония 0,01 мас. %. В необработанной водопроводной воде с содержанием гидроксида аммония 0,025 мас. %, общая жесткость составляет 3,05 °Ж, в то время как в обработанной воде значение общей жесткости снижается до 1,60 °Ж при содержании гидроксида аммония 0,012 % мас.

5. Энергия активации кристаллизации карбоната кальция в аммиачной среде составила 26,4 кДж/моль, порядок реакции – 0,48, константа скорости реакции – 0,019 с⁻¹, что указывает на протекании реакции в переходной области, т.е. превращение гидрокарбоната кальция в карбонат может лимитироваться как стадией диффузии реагирующих веществ, так и собственно скоростью химической реакции.

6. Карбонат кальция, образующийся при создании микропузырьковой газожидкостной среды и введении гидроксида аммония, представлен тремя модификациями с преимущественным содержанием арагонита. Осадок, полученный при очистке воды разработанным способом, состоит из трех кристаллических модификаций карбоната кальция: кальцита (21 мас. %), арагонита (54 мас. %) и ватерита (25 мас. %), что связано с условиями медленной кристаллизации при введении гидроксида аммония.

7. Разработана аппаратурно-технологическая схема удаления гидроксида кальция из подземных вод, включающая создание микропузырьковой газожидкостной среды с использованием гидродинамического генератора и введение гидроксида аммония.

Публикации по теме работы:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Маланова, Н.В. Физико-химические основы устранения солей временной жесткости при применении жидкофазного катализатора / Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №6. – С. 1–7.

2. Маланова, Н.В. Исследования физико-химических свойств осадков солей

временной жесткости современными методами анализа / Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин, Л.В. Цыро, С.П. Журавков, Н.А. Яворовский, Б.В. Бошенятов, Х.Х. Валиев, М.Д. Беркова // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – №6. – С. 323–327.

3. **Маланова, Н.В.** Вероятный механизм образования карбоната кальция в водных растворах, прошедших микропузырьковую обработку / А.В. Папин, Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин, С.П. Журавков // *Вестник КузГТУ*. – 2013. – №4. – С. 96–100.

4. **Маланова, Н.В.** Применение микропузырьковой обработки для снижения жесткости воды / Н.В. Маланова, В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев // *Известия ТПУ*. – 2014. – Т. 324, №3: Химия и химическая технология. – С. 108–111.

5. **Маланова, Н.В.** Микрогетерогенные процессы в технологии умягчения подземных вод Западной Сибири / Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, В.В. Коробочкин // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2014. – Т. 57 – №. 1. – С. 39–42.

Другие публикации:

6. **Маланова, Н.В.** Применение щелочных растворов и волокнистых фильтров для умягчения воды/ Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин, В.М. Беляев, Н.А. Шадская// *Современные наукоемкие технологии*. – 2010. – №7. – С. 79–80.

7. **Маланова, Н.В.** Очистка воды от солей временной жесткости аммиачным способом с последующим удалением ионов аммония на цеолите/ Н.В. Маланова // *Современные технологии и результаты геологических исследований в изучении и освоении недр Земли: Научные труды лауреатов всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области наук о Земле в рамках Всероссийского фестиваля науки*. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2011. – Т.2. – С. 324–326.

8. **Маланова, Н.В.** Применение водного раствора аммиака для устранения временной жесткости воды/ Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, Н.А. Шадская// *Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии*. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2011. – С. 110.

9. **Маланова, Н.В.** Исследование кинетики образования карбоната кальция в щелочной среде/ Н.В. Маланова // *Сборник докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012»*. – СПб: Издательство СПбГУ. – 2012. – С. 393–395.

10. **Маланова, Н.В.** Образование карбоната кальция в аммиачной среде/ Н.В. Маланова, Х.М. Нгуен // *Материалы XIII всероссийской научно-практической конференции им. профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке»*. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012. – С. 100–102.

11. **Маланова, Н.В.** Кристаллические модификации карбоната кальция, полученного в аммиачной среде/ Н.В. Маланова, В.И. Косинцев // *Труды IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»*. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012. – С. 431–434.

12. **Маланова, Н.В.** Термодинамический расчет равновесных концентраций ионов кальция при удалении солей временной жесткости с применением реактивов/ Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин, Х.М. Нгуен // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2012. – №1. – С. 177–179.

13. **Маланова, Н.В.** Умягчение водных растворов с применением гидродинамического способа/ Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин // Современные наукоёмкие технологии. – 2012 г. – №11 – С. 66.

14. **Маланова, Н.В.** Термодинамические основы получения карбоната кальция на модельных растворах типа $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ / Н.В. Маланова // Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 110-летию со дня рождения профессора, заслуженного деятеля науки и техники Л.Л. Халфина и 40-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». - Томск: Изд-во ТПУ. – 2012.– С. 63–65.

15. **Маланова, Н.В.** The physicochemical bases of calcium carbonate formation in modeling system $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ / Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин// Материалы VII международного форума по стратегическим технологиям «IFOST-2012» - Томск: Изд-во ТПУ.– 2012.– С. 60–64.

16. **Маланова, Н.В.** Влияние водного раствора аммиака на форму кристаллизации карбоната кальция / Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин // Тезисы докладов VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново, 25-28 сентября 2012 г. – 2012. – С. 81–82.

17. **Маланова, Н.В.** Очистка воды от солей временной жесткости гидродинамическим способом с применением аммиачного раствора/ Н.М. Хиеу, Н.В. Маланова, В.И. Косинцев// Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр». - Томск: Изд-во ТПУ. –2013. – С. 269–271.

18. **Маланова, Н.В.** Перспектива применения микропузырьковой газожидкостной среды для очистки воды от солей временной жесткости/Н.М. Хиеу, Н.В. Маланова, В.И. Косинцев // Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск: Изд-во ТПУ.- 2013.-Т.1. – С.113–115.

19. **Маланова, Н.В.** Умягчение воды с применением микропузырьковой обработки и аммиачного раствора / Н.В. Маланова, В.В. Коробочкин // Химия и химическая технология в XXI веке, материалы XV международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева, Томск, 26-29 мая 2014 г в 2 т. – 2014. – Т.1 – С. 68–70.

20. **Маланова, Н.В.** Образование карбоната кальция при микропузырьковой обработке водных растворов / Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, В.В. Коробочкин // Тезисы докладов VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», Иваново, 24-27 июня 2014 – 2015. – С. 78–79.

21. **Malanova, N.V.** The application of ammonium hydroxide and sodium hydroxide for reagent softening of water / N. V.Malanova, V. V.Korobochkin // Procedia Chemistry. – 2014 – Vol. 10. – P. 162-167.