

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт Машиностроения, Материалов и Транспорта**

На правах рукописи

Некрасов Роман Эдуардович

Тема научно-квалификационной работы (диссертации)

**Разработка и исследование комплексной технологической системы
производства феррата натрия и проточной очистки сточных вод**

Направление подготовки

15.06.01 «Машиностроение»

Код и наименование

Направленность

15.06.01_03 «Роботы, мехатроника и робототехнические системы»

Код и наименование

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Некрасов Роман
Эдуардович
Научный руководитель: д.т.н., проф.
Дьяченко Владимир Алексеевич

Санкт Петербург – 2020

Научно-квалификационная работа выполнена в ВШ Автоматизации и Робототехники на кафедре Института Metallургии, Машиностроения и Транспорта федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ/зав. кафедрой: – Мацко Ольга Николаевна,
к.т.н.

Научный руководитель: – Дьяченко Владимир
Алексеевич, д.т.н., проф.

Рецензент: – к.т.н. Знаменский И.С.,
руководитель продаж
в Европейской части РФ
ООО «ФЕСТО-РФ»

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Тема кандидатской диссертации заключается в разработке и внедрении системы водоподготовки для комплексной очистки и обеззараживания природных и сточных вод. Предполагаемая сфера применения – ЖКХ, полигоны жидких отходов (в том числе бытовых и опасных).

Основой технологии предполагается использовать природный окислитель – феррат, который позволяет осадить большое количество химических соединений, при этом продуктами реакции являются вода и сконцентрированный/коагулированный осадок (доля осадка от объема исходной смеси составляет менее 10 %, что позволяет в разы уменьшить площадь полигонов и, тем самым, снизить вред, причиняемый окружающей среде). При этом ферраты, являясь соединениями железа с валентностью $6+$, не существуют в естественном состоянии, поэтому требуется создать необходимые условия для производства и хранения данного соединения.

Анолит (щелочной раствор) и феррат могут быть эффективно получены в процессе совместного электролиза современных катионообменных мембран. При этом побочным продуктом производства анолита является щелочной раствор, который одновременно является сырьевым продуктом для производства феррата. Таким образом, складывается производственная цепочка, на входе которой такие распространенные и дешевые компоненты, как вода и соль, а на выходе пара лучших реагентов для водоподготовки, по своим свойствам отлично дополняющих друг друга.

Таким образом, главной задачей данной работы является исследование влияния ферратов на различные химические соединения (в том числе комплексы химических соединений), подбор наиболее оптимальных параметров реакции для создания высокопроизводительной автоматической установки очистки сточных и технических вод, а также описание требований и условий данных процессов для описания модели управления.

Цель и задачи исследования

Целью проводимых исследований комплексного аппарата является разработка новой автоматизированной технологии и экспериментальная проверка на макете комплексной проточной очистки сточных вод аппарата с использованием феррата натрия, отработка модели управления концентрацией окислителя (феррата) и коагулянтов (опционно) в зависимости от загрязненности сточной воды, а также отработка на макете режимов экспериментальных фильтроциклов водоочистки (например, таких параметров, как скорость потока очищаемой воды, количество и периодичность дозирования реагентов, время реакции и осаждения скоагулированного осадка) для обеспечения качества очистки и дезинфекции сточных вод до уровня ПДК вод хозяйственного назначения.

Научная новизна

Обоснование принципов построения комплексного аппарата ввиду использования нескольких контуров подготовки воды (ферраты + коагулянты + фильтр);

Обоснование уравнения зависимости концентрации вырабатываемого феррата от влияющих факторов, таких как плотность тока, плотность щелочного раствора и т.д.

Экспериментальная проверка макета комплексного аппарата и его мехатронных модулей, отвечающих за дозирование подаваемой на очистку воды, реагентов;

Обоснование и отработка фильтроциклов очистки воды на макете комплексного аппарата и исследование работы системы управления дозирующими элементами.

Новизна предложенного макета аппарата подтверждается выданным патентом на полезную модель

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в разработке системы управления технологии выработки феррата натрия электролизным способом.

Практическая значимость заключается в апробации данной системы управления на реальном макете комплексного аппарата и подготовке такой системы к дальнейшей промышленной реализации для интеграции в существующие системы по обработки воды (станции хлорирования).

Апробация работы

Исследования и апробация макета комплексного аппарата и системы управления проводилась в ходе выполнения научных работ коллективом авторов, в том числе в ходе реализации проекта Минобрнауки № RFMEFI57514X0080 на базе ВШ Автоматизации и Робототехники, а также СПб ФГУП «Полигон «Красный Бор», а также совместного проекта SBC OneDrop при участии СПбПУ, СПбГУ и Политехнического университета г. Лаппеенранта, Финляндия (2019-2020 г.).

Публикации

Результаты проведенных работ приведены в 5 публикациях; 2 работы опубликованы в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК; получен 1 патент на полезную модель.

Представление научного доклада: основные положения

- Макет и концепция модульного комплексного аппарата по синергетической генерации ферратов и анолита, а также схема управления данным макетом;

- Рекомендации по применению принципов синергетического использования нескольких технологических процессов для очистки природных и сточных вод;

- Обоснование применимости разработанного макета в промышленности и экономической эффективности предложенных технических и технологических решений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обоснованы актуальность, цель и задачи исследования, которые заключаются в определении устойчивой модели выработки феррата натрия электролизным способом и дозированию полученного раствора в загрязненные воды.

Проведен анализ требований, предъявляемых к качеству питьевой и хозяйственной воды в РФ, что определяет требования, предъявляемые к макету комплексного аппарата по очистке сточных вод.

Проведен анализ дезинфицирующих средств, используемых для очистки природных и сточных вод, методов электролиза, применяемых на практике в промышленности, а также существующих прототипов и устройств для получения как хлорсодержащих реагентов, так и окислителей (ферратов). На данный момент самым востребованным реагентом для очистки бытовой и питьевой воды на станциях водоподготовки является водный раствор гидроксида натрия (анолит), получаемый электролизом, при этом несмотря на благоприятный пролонгирующий эффект обеззараживания он не может самостоятельно справиться с сильно загрязненными водами, например, нефтепродукты и продукты фармацевтической отрасли. В качестве сильного окислителя для подобных ливневых и сточных вод, а также жидких промышленных отходов можно использовать ферраты (VI), применение которых весьма затруднено ввиду их сложного синтеза и способа хранения, а также ограниченной области применения.

Среди применяемых методов электролиза выбран мембранный электролиз с катионообменной мембраной, обеспечивающий наилучшие показатели по энергоэффективности, такие как удельная мощность каждого модуля электролизера и возможность регулировки энергопотребления процесса электролиза в зависимости от заданной производительности.

Проведен анализ требований, предъявляемых к системе водоподготовки, которые учитывают такие требования, как безопасность эксплуатации, энергоэффективность и возможность простого применения в

существующих системам водоподготовки, применяющих технологию хлорирования.

Обоснован выбор мембранного электролиза для выработки феррата натрия, а также предложена схема интеграции процесса выработки феррата натрия в существующие процессы хлорирования воды.

Произведен расчет материального баланса потребляемых компонентов химической реакции и расчет теоретической зависимости концентрации полученного феррата в продукте от заданных параметров: сила тока между электродами (от нее зависит плотность тока на электродах), расстояние между анодами, количество пар участвующих анодов. Проблемой практической сходимости между теоретической функцией и практическими показателями, полученными в ходе опытов, является выработка газов на поверхности электродов, что локально изменяет поверхность электрода вследствие электрокоррозии, а также коррозия металлических анодов в водном растворе, из-за чего поверхность электродов покрывается ржавчиной и увеличивается двойной электрической слой на поверхности анода, который уменьшает количество участвующего железа Fe (VI) в реакции.

Определены основные технические решения и параметры синтеза феррата, такие как: вертикальное расположение мембран и электродов, включенных в цепь параллельно; электролит – раствор гидроксида натрия с концентрацией 20 %, плотность тока – $500 \text{ A} \cdot \text{m}^2$, период полной прокачки рабочего объема камер электролизера – 30 мин. Произведена экспериментальная проверка выбранных значений параметров на макете.

Апробированы варианты материалов электролизера, выполненные из органического стекла, поливинилхлорида; Вариант из оргстекла был предпочтителен для наблюдений, т.к. в течение длительного времени поверхность стенок прозрачного оргстекла осталась ровной и прозрачной, что позволяло проводить тестовые наблюдения. Электролитическая ячейка из поливинилхлорида и аналогичных полимер была создана методом послойной 3D-печати и может быть легко воспроизведена, но сама технология

послойной печати имеет дефекты, которые могут нарушить целостность всех конструкции ячейки.

Объекты, (предмет) и методы исследования

При разработке модели управления генератором феррата натрия и блоком насосов применялся синтез полученных знаний при анализе действующих прототипов и установок по электрохимической выработке и осаждению веществ.

Практическим объектом исследования является макет комплексного электролизного аппарата по генерации феррата натрия и его дозирования в проточную систему очистки воды согласно заданной программе. Макет представлен ниже:

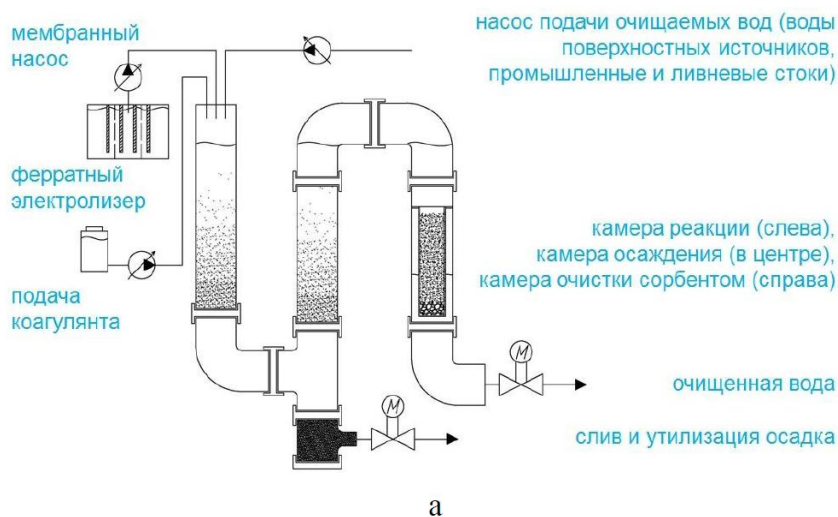


Рис. 1. Технологическая схема очистки стоков ферратом натрия (а) и макет комплексного аппарата (б) для ее реализации

Моделирование работы объекта заключалось в попеременном дозировании феррата натрия и/или коагулянта для получения очищенной воды оптимального качества по органолептическим показателям; тестируемой водой послужили образцы, предоставленные ФГУП «Полигон «Красный Бор».

Первый блок макета (блок электролизера) предназначен для генерации феррата натрия путем растворения Fe^{3+} в 20 % растворе щелочи. В качестве расходного электрода используется железный анод с высоким

содержанием углерода (например, сталь марки Ст-3). В катодную и анодную камеры электролизера поступает раствор гидроксида натрия, а затем на электроды подается постоянный ток. Катионообменная мембрана имеет ограниченный ресурс действия и требует регулярной подготовки (вымачивании в соляном растворе), но в рамках процесса генерации феррата длительностью не более 1 часа данным требованием можно пренебречь. Для отделения появляющихся в ходе реакции ионов натрия используется катионообменная мембрана, благодаря которой феррат натрия остается в анодной камере, а щелочь – в катодной; выделяющиеся газы в ходе реакции отводятся отдельно из соответствующих камер через газоотводящие трубки. Под действием электрического тока на поверхности анода образуется так называемый двойной электрический слой, в котором генерируются гидроксокомплексы железа разных степеней окисления от +3 до +6. В анодной камере также образуются катионы натрия Na^+ , проходящие через мембрану в катодную камеру. Также в анодной камере при постепенном разложении феррата выделяется газообразный кислород.

Второй блок макета (блок водоподготовки) представляет собой комплекс вертикальных колонн для дозирования исходной воды, окисления и коагуляции активными реагентами (ферратом натрия и коагулянтом), отстаивания для отделения осадка и доочистки фильтрацией через сорбенты.

Первая колонна (реакционная), куда непосредственно подается очищаемая вода, предназначена для порционного введения реагентов. Процесс коагуляции начинается незамедлительно – большая часть образовавшихся частиц становится визуально наблюдаема уже в первые минуты действия реагентов. Насосы для подачи воды и реагентов из-за создаваемого турбулентного потока постоянно перемешивают обрабатываемую воду, тем самым увеличивая рабочую зону для реагентов, при этом перемешивание наблюдается лишь в верхней части колонны, когда

внизу поток образуемых флоккул уже похож на ламинарный, что позволяет им достичь следующей колонны для отстаивания и осаждения осадка.

Вторая колонна (осветлитель) конструктивно схожа с первой. В ней также присутствуют сопла для подачи реагентов (опционно), но основной ее функцией является осаждение образовавшихся хлопьев при ламинарном движении воды.

Третья колонна (засыпной фильтр) представляет собой сорбционный фильтр с ионообменной загрузкой, который необходим для выравнивания ионного баланса ионов железа, алюминия, марганца и т.д. Он позволяет скорректировать рН воды, а также за счет подбора ионообменной загрузки под конкретную задачу (в том числе и многослойной) осуществлять доочистку воды от ряда химических соединений и органических остатков.

Обработка полученных данных с макета проводилась в табличном редакторе с использованием статистических методов анализа.

Сила тока на электролизере, необходимая для получения заданного количества вещества:

$$I = \frac{m \cdot 100}{h \cdot t \cdot q \cdot n} \quad (1)$$

где I – ток в одиночной электролизной ячейке, А; m - планируемая производительность (масса чистого феррата в продукте), г; h - планируемый выход по току продукта электролиза, %; g ; t - время работы электролизера, ч; q - электрохимический эквивалент феррата натрия, г/А·ч; n - количество пар анод-катод в электролизере, шт.

При конструировании электролитической ячейки значение выхода по току принимается равным не менее 80 %.

Используемые насосы в применяемом макете могли устанавливать свою производительность как количество импульсов в минуту, так и поддерживать постоянное дозирование (перистальтический насос). Первый вариант насосов оказался полезен при дозировании исходной воды, где нужно было поддерживать высокую скорость накачки, а перистальтический

насос применялся для дозирования феррата и коагулянтов в сорбционные колонны. Производительность всех насосов перед началом работы калибровалась по мерному цилиндру. Алгоритм дозирования представлял собой последовательно вводимые дозы с интервалами, достаточными для взаимодействия реагентов с исходным раствором и варьировался от 1 до 10 мин. Количество вводимого феррата и/или коагулянтов подбирались опционально ввиду отсутствия знаний о составе исходной сточной воды. Найденное количество доз реагентов и апробация макета считались успешными если воду на выходе можно было назвать технически чистой по органолептическим показателям.

В качестве практического применения были предприняты попытки создать мобильный макет данного аппарата, а также мобильную отдельную установку по электрохимическому производству феррата натрия в рамках проекта CBC OneDrop, который продолжается и на данный момент. В качестве исходного прототипа был выбран макет, описанный ранее, с доработкой ввиду использования множества электролизных модулей, соединяемых как последовательно, так и параллельно, для достижения оптимальной производительности исходя из масштабов поставленного объема по очистке.

Результаты и их обсуждение

1. Обработка ферратом натрия дает временный эффект, т.к. данное соединение быстро распадается до нейтральных гидроксидов, поэтому данная технология подходит только для разовых процедур по очистке; при необходимости постоянного поддержания статуса чистой воды необходимо применять иные методы доочистки, такие как хлорирование или обработка ультрафиолетом.

1.1 При совмещении технологии хлорирования и генерации феррата натрия можно получить синергетический эффект, т.к. водно-щелочной раствор, в котором генерируется феррат, является побочным продуктом производства гипохлорита натрия, который на данный момент используется в системах водоподготовки на большинстве станций в мире.

1.2 Ферратный продукт (феррат натрия в водно-щелочном растворе) можно использовать на стадии предварительной очистки воды в проточных системах водоподготовки, тем самым уменьшить нагрузку на модуль хлорирования и уменьшить показатель остаточного хлора в воде на выходе со станции водоподготовки.

2. Предложена концепция интеграции способа дезинфекции и очистки природных и сточных вод ферратом натрия в существующие технологические процессы на основе хлорирования. Электролизеры-генераторы феррата натрия, использующие полученную электролизом побочный продукт производства гипохлорита (щелочь), могут устанавливаться на промышленных очистных сооружениях, полигонах токсичных отходов, очистных сооружениях для доочистки сточных вод до требований технической воды, параллельно и совместно с существующими решениями для очистки природных и ливневых вод.

3. Разработан, собран и протестирован макет аппарата для производства и применения феррата натрия для очистки и обеззараживания природных и сточных вод. Он состоит из модуля генерации феррата и модуля проточной водоподготовки и содержит 3 колонны (модуля): колонна

окисления, отстаивания и фильтрации. Основными преимуществами данной конструкции (макета) являются простота в производстве и сборке, использование электролизной щелочи (низкая себестоимость), замена дорогостоящей реагентной обработки коагулянтами (например, оксихлоридом алюминия) на окисление, коагуляцию и дезинфекцию ферратом натрия, а также возможность промышленной реализации данного макета ввиду модульности конструкции на любую требуемую производительность (при заданных концентрациях реагентов и скорости потока, определяемых в конкретных условиях задачи по очистке воды).

Испытания макета можно считать успешными, т.к. при любом образце загрязненной воды удалось подобрать параметры дозирования феррата и/или коагулянта таким образом, чтобы очищенная вода соответствовала технической воде по органолептическим показателям.

4. Апробированы материалы, пригодные к использованию методом послойной 3D-печати, для производства модулей электролизера; показано, что помимо конструктивных требований, предъявляемых к электролизеру как к сосуду с жидкостью, необходимо учитывать как недостатки технологии 3D-печати, такие как появление зазоров, так и недостатки самого материала (например, поливинилхлорид оказался химически устойчив к щелочи, но для создания механически прочных стенок электролизера необходимо делать утолщение стенок, заметно превосходящее стенки из оргстекла).

Заключение

1. Оценен синергетический способ получения феррата на базе процесса производства анолита (водного раствора гидроксида натрия) мембранным электролизом для обеззараживания различных видов воды, например: питьевых, природных, сточных. Данный способ может быть масштабирован на заданную производительность в промышленном масштабе (например, городские службы водоснабжения и водоканалы).

2. Разработано оригинальное техническое решение в виде макета комплексного аппарата по генерации феррата и его дозированию в очищаемую воду в проточном режиме, позволяющего повысить безопасность, производительность и экологичность обеззараживания воды и стоков; в качестве опции можно дозировать дополнительно также и коагулянты совместно с ферратом для ускорения выпадения осадка и укрупнения флоккул.

3. Разработана модель управления параметрами электролиза на примере макета аппарата в автоматическом режиме. На данный момент выставлено ограничения работы макета не более 1 часа ввиду пассивации электродов, которые необходимо либо очищать, либо заменять на заведомо чистые (без патины и следов ржавчины). Модель управления представлена в виде явной функций зависимости получаемой концентрации феррата натрия от влияющих параметров процесса.

4. Сформулированы предложения по управления технологическим процессом выработки феррата по критерию поддержания максимальной производительности (концентрации феррата натрия).

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

Публикации в сборниках конференций:

- Petkova A. P. Comparison of ferrate production methods and assessment of its possible applications for water treatment / A. P. Petkova, R. E. Nekrasov, V. A. Dyachenko and M. V. Brunman // IoP Conference Series: Earth and Environmental Science, 5th International Conference “Arctic: history and modernity”, 18-19 March 2020, 539 012029
DOI: 10.1088/1755-1315/539/1/012029

Публикации в журналах:

- Аракчеев Е. Н. Экспериментальное обоснование целесообразности обеззараживания и очистки воды и стоков ферратом натрия / Е. Н. Аракчеев, В. Е. Брунман, М. В. Брунман, А. В. Коняшин, В. А. Дьяченко, А. П. Петкова, Р. Э. Некрасов // Гигиена и Санитария, 2017, Том 96, № 3 – С. 216-222.

Патенты:

- Аппарат для очистки природных вод: пат. RU 175092 U1 Рос. Федерация: Некрасов Р. Э., Брунман В. Е., Коняшин А. В. и др.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО СПбПУ; заявл. 06.12.2016; опубл. 20.11.2017; Бюл. № 32 – 1 ил.

Публикации в других изданиях

Публикации в сборниках конференций:

- Дьяченко В. А. Автоматизация замены и очистки электродов при длительном производстве феррата натрия мембранным способом / В. А. Дьяченко, Р. Э. Некрасов, М. В. Брунман // Автоматизация и приборостроение: проблемы, решения: сборник конф. докладов / Севастополь, 11-15.09.2017 – С. 49-50.
- Некрасов Р. Э. Оценка возможности применения ферратов в области обеззараживания сточных и загрязненных вод / Р. Э. Некрасов, М. В. Брунман, А. П. Петкова // Неделя науки СПбПУ: сборник конф. докладов: СПб, 13-19.11.2017 – С. 41-44.

Публикации в журналах:

- Брунман В. Е. / Применение феррата натрия в водоподготовке: исследования, разработки, практика применения / В. Е. Брунман, М. В. Брунман, В. А. Дьяченко, Р. Э. Некрасов, А. П. Петкова // ВОДА MAGAZINE: изд. дом «ЭкоМедиа», Москва, 2018, № 4, С. 38-43.

Аспирант _____

(подпись)

Некрасов Роман Эдуардович