

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ ОЧИСТКИ ДРЕНАЖНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПОЛИГОНОВ ТБО

Душкин С.С., Благодарная Г.И.,
Дегтярь М.В., Душкин С.С.,

Харьковский национальный университет городского хозяйства
им. А.Н. Бекетова, г. Харьков

В статье приведены исследования очистки дренажных сточных вод полигонов ТБО активированным раствором коагулянта с помощью метода ЯМР-релаксации.

Ключевые слова: коагулянт, активированные растворы, спин-спиновая релаксация, активные центры коагуляции.

У статті наведено дослідження очищення дренажних стічних вод полігонів ТПВ активованим розчином коагулянту за допомогою методу ЯМР-релаксації.

Ключові слова: коагулянт, активовані розчини, спин-спінова релаксація, активні центри коагуляції.

To the article researches of the treatment of drainage effluents of grounds of solid domestic waste are driven by the activated coagulant solution by means of method of NMR – relaxation.

Key words: coagulant, activated solutions, spin-spin relaxation, active centers of coagulation.

Одним из эффективных методов исследования воды и водных систем является метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Проведенные с помощью этого метода релаксационные измерения позволяют проанализировать динамику движения молекул, исследовать процессы гидратации [1].

Из физической сущности ЯМР известно, что если ядра веществ обладают спином $\neq 0$, то их магнитные моменты $\mu \neq 0$ при перемещении этой системы ядер в постоянное магнитное поле H и воздействие на нее слабым переменным электромагнитным полем H вызывают ядерное резонансное поглощение при условии:

$$\varpi = \gamma \cdot H = \mu \cdot H \quad (1)$$

где ω - частота электромагнитного поля ЯМР;

γ - гидромагнитное отношение ядер.

Это отношение позволяет вычислить частоту ЯМР при выполнении исследований.

При описании ядерной магнитной релаксации пользуются моделью, при которой магнитные моменты, или спины ядер, составляют в своей совокупности спиновую систему вещества [2]. Спиновая система имеет температуру, отличающуюся от температуры «решетки» или температуры вещества. Таким образом, рассматриваются два несвязанных процесса: обмен энергией внутри спиновой системы (спин-спиновая релаксация) и обмен энергией между спиновой системой и решеткой (спин-решеточная релаксация). Первый процесс отвечает за восстановление термодинамического равновесия внутри спиновой системы, второй процесс за восстановление термодинамического равновесия между спиновой системой и решеткой. Оба процесса протекают во времени с определенной скоростью и характеризуются своей постоянной - временем спин-спиновой релаксации T_2 и временем спин-решеточной релаксации T_1 , которое зависит от структуры и фазового состояния, вязкости вещества. Скорость установления равновесия между ядерными спинами системы характеризуется спин-спиновым временем релаксации.

Поскольку в вязких жидкостях T_2 и T_1 время релаксации T_1 и T_2 определяется временем корреляции τ_c , в проводимых исследованиях изучали только время спин-решеточной релаксации T_1 , которое определяет высокочастотные составляющие локального поля.

В реальных условиях каждое вещество имеет несколько локальных магнитных полей решетки. Среди них существуют такие магнитные поля, частота которых соответствует частоте резонансного взаимодействия системы ядерных спинов с флуктуирующими магнитными силами решетки: происходит «перекачка» энергии возбужденных спинов к решетке, между энергетическими уровнями устанавливается равновесие. При этом выделяющаяся энергия превращается в тепловую энергию решетки, при этом имеет место спин-решеточное взаимодействие, и скорость установления равновесия распределения энергии характеризуется временем спин-решеточной релаксации T_1 , которое зависит от структуры и фазового состояния вещества, наличия центров кристаллизации и других факторов. Кроме взаимодействия с решеткой магнитные ядра взаимодействуют между собой. На каждый магнитный момент ядра в условиях ЯМР действуют внешнее постоянное поле H и слабое

локальное внутренне поле H_1 , создаваемое магнитными моментами соседних ядер. Значение H_1 изменяется от ядра к центру, поэтому резонанс наблюдается в диапазоне значений поля, что определяет ширину и форму резонансных поглощений. Скорость установления равновесия между ядерными спинами системы характеризуется спин-спиновым временем релаксации T_2 .

Измерение времени ядерной релаксации T_1 протонов воды раствора коагулянта сульфата алюминия, подвергнутого активации, в процессе коагулирования осуществляли импульсным методом ЯМР на спин-эхо релаксаторе с относительной погрешностью до 2% [3].

Для измерения времени ядерной релаксации T_1 использовали последовательность двух пар импульсов 90° - 180° + 90° - 180° по методу Хана [3, 4].

Спин-решеточное время релаксации T_1 определяют из уравнения:

$$A = A_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t_1}{T_1}\right) \right] \quad (2)$$

где A – амплитуда эхо-сигнала после первой пары импульсов;
 t_1 – интервал между парами импульсов.

Время ядерной релаксации измеряли при температуре $t=20^\circ\text{C}$.

В координатах t_1 и $\ln\left(1 - \frac{A}{A_0}\right)$ уравнение 2 является прямой линией и T_1

определяется как tg угла наклона этой прямой.

Целью данной работы является исследование методом ЯМР – релаксации очистки дренажных сточных вод полигонов ТБО.

Выбор оптимальных параметров обработки воды производился путем опытного подбора основных параметров: скорости движения воды, напряженности магнитного поля в рабочем зазоре аппарата и содержания анодно-растворенного железа.

Измерение времени ядерной релаксации T_1 протонов воды раствора коагулянта сульфата алюминия, подвергнутого активации, в процессе коагулирования осуществляли импульсным методом ЯМР на спин-эхо релаксаторе с относительной погрешностью до 2% [5].

Установлено, что время релаксации для сточных вод, обработанных обычным раствором сульфата алюминия составит 1050 мс, а для сточных вод, обработанных активированным раствором сульфата алюминия – 1225 мс. Таким образом, интервал времени, в течение которого происходит переход неравновесной замкнутой макроскопической системы в состояние равновесия для сточной воды полигонов, обработанной активированным раствором коагулянта

сульфата алюминия на 16%, чем для сточной воды, обработанной обычным раствором коагулянта сульфата алюминия. Следовательно, активированный раствор коагулянта приводит к нарушению динамического равновесия водной системы, создавая условия для максимального возрастания подвижности молекул и ускорения процесса коагуляции.

В таблице приведены результаты измерений времени релаксации T_1 обычным и активированным раствором коагулянта сульфата алюминия, которые наглядно иллюстрируют зависимость T_1 от параметров активации.

Таблица - Изменение времени релаксации T_1 в зависимости от параметров активации раствора коагулянта сульфата алюминия

Вид раствора коагулянта	Параметры активации		T_1 , мс	Изменение T_1 , %	Доверительный интервал
	Напряженность Н, кА/м	Содержание анодно-растворенного железа, мг/дм ³			
Обычный	125	9,8	1031	-	1005 <a<1057
Активированный	270	14,2	1112	7,9	1084<a<1140
	680	17,1	1162	12,8	1132<a<1192
	850	18,2	1192	15,7	1162<a<1222
	1075	21,3	1201	16,5	1171<a<1231

Анализируя данные таблицы можно сделать вывод, что промежуток времени, в течение которого неравновесная замкнутая макроскопическая система переходит в состояние равновесия, для активированного раствора сульфата алюминия на 7,9-16,5% больше, чем для обычного раствора коагулянта. Следовательно, активация раствора сульфата алюминия приводит к нарушению динамического равновесия водно-дисперсной системы и создает условия для образования ионных ассоциатов - зародышей новой фазы, выполняющих роль центров коагуляции при доочистке дренажных вод полигонов ТБО [6].

На рисунке 1 приведены кривые изменения времени релаксации T_1 в процессе структурообразования осадка коагулируемой взвеси, который имеет сравнительно низкие дегидратирующие свойства, для которого на начальном этапе образования

лимитирующей стадией является химическое взаимодействие с водой [7].

T_1 , мс

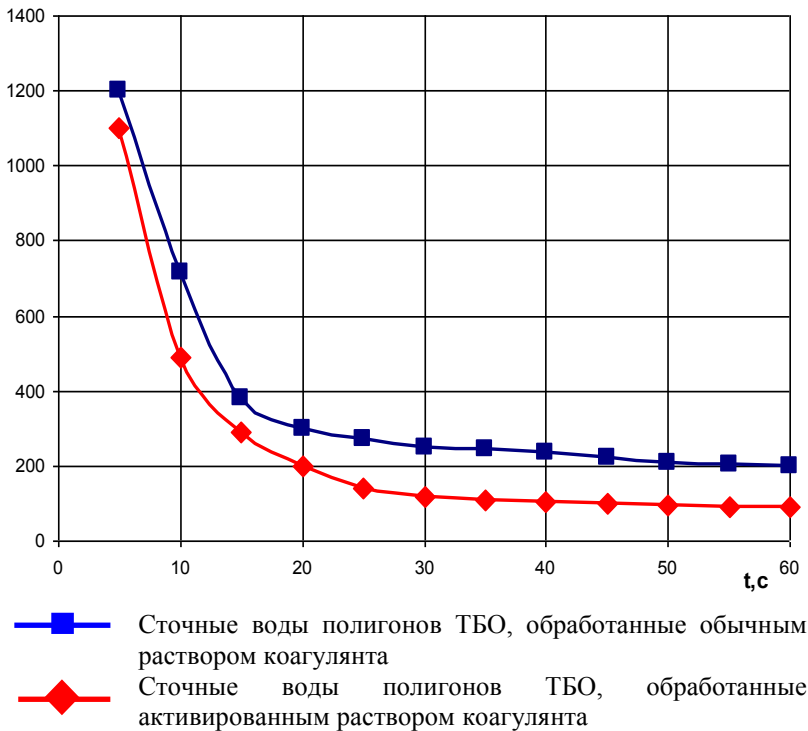


Рис 1. Зависимость времени релаксации протонов сточной воды в процессе структурообразования осадка коагулированной взвеси

Удельная поверхность осадка коагулируемой взвеси незначительна по сравнению с удельной поверхностью структурированных комплексов, образующихся при очистке сточных вод, следовательно скорость изменения T_1 практически отражает скорость изменения их в течение времени дегидратации осадка. Наклон первого участка кривых определяет скорость образования гидратных пленок, обволакивающих коагулированные примеси воды, наклон второго участка соответствует времени образования гидратных комплексов, которые образуются при доочистке дренажных вод.

Скорость изменения времени релаксации T_1 для осадка, который образовался при использовании обычного раствора

коагулянта, выше, чем для осадка при использовании активированного раствора коагулянта. Таким образом, при использовании активированного раствора коагулянта образование на поверхности коагулированных примесей экранирующих пленок происходит медленнее, а процессы дегидратации образовавшихся в процессе очистки сточной воды гидратных структурированных комплексов ускоряются.

Установлено, что применение ЯМР – метода с использованием активированного раствора коагулянта позволяет увеличить время релаксации T_1 в процессе коагуляции примесей, что вызвано, по-видимому, наличием дополнительных центров коагуляции следовательно, более значительным нарушением динамического равновесия в водно-дисперсной системе в процессе очистки воды.

Вывод.

Экспериментальные данные, полученные с использованием ЯМР – метода, показывает, что активные центры коллоидной стадии дисперсности, образующиеся в растворах сульфата алюминия под действием магнитного поля, после стабилизации анодно-растворенным железом, выполняя роль дополнительных центров коагуляции, оказывают интенсифицирующее действие на процессы очистки дренажных вод полигонов.

1. Вашман Н.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. – М.: Наука, 1979.-274 с.
2. Белова Л.А. Исследование влияния водоподготовки на структуру и свойства тяжелых бетонов: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Харьков: ХАДИ, 1979. – 28 с.
3. Благодарная Г.И. Исследование методом ЯМР-релаксации влияния активированного раствора флокулянта на процессы очистки воды // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып.45. – К.: Техніка, 2002. - с. 117-121.
4. Бензарь В.К. Техника СВЧ – влагометрии. Минск: Высшейшая школа, 1974. - 253 с.
5. Грушко И.М. Основы научных исследований / И.М. Грушко, В.М. Сиденко - Харьков: Вища школа, 1983. – 222 с.
6. Душкин С.С. Ресурсосберегающие технологии очистки природных и сточных вод // Сб. Коммунальное хозяйство городов, вып. 51. - К.: Техника, 2003. – 6 с.
7. С.С. Душкин, А.Н. Коваленко, М.В. Дегтярь, Т.А. Шевченко Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод: монография / С.С. Душкин, А.Н. Коваленко, М.В. Дегтярь, Т.А. Шевченко; Харьк. нац. акад. городского хоз-ва. Х.: ХНАГХ, 2011.- 170 с.