

ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ВОДЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД КОМПЛЕКСНЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Введение. Электрохимические методы очистки и обеззараживания воды в силу высокой эффективности, компактности широко привлекают внимание исследователей в области очистки воды [1–6].

В работе [1] отмечается, что в летнее время в условиях избытка биогенных элементов и при повышенных температурах в поверхностной воде природных источников происходит интенсивное размножение сине-зеленых водорослей (цианобактерии), которые синтезируют экстрацеллюлярные соединения, являющиеся нейротоксинами, они опасны для здоровья животных и человека при их присутствии в питьевой воде. В лабораторных экспериментах в качестве модельного вида цианобактерии использовались их типичные представители *Microcystis aeruginosa* [1], разрабатывалась методика их инактивации в электрохимическом процессе. Ячейка представляла собой проточную колонку 17/260 мм, внутренний цилиндр из графита являлся катодом, анод выполнялся из титана с напылением из RuO_2 (обладал каталитической активностью), имел диаметр 5 мм и устанавливался коаксиально, ток до 10 mA/cm^2 . В реакциях с электролитом генерировались OH и Cl_2 , разрушающие 1, их исходное содержание до $4 \times 10^9/\text{л}$, при экспозиции 52 мин эффективность инактивации – более 96%.

Работа [2] посвящена исследованию новой конструкции анода для электрохимической деструкции устойчивых и токсичных загрязнителей хлорорганических соединений. В лабораторных условиях разрабатывалась модификация такого процесса, которая заключалась в приготовлении более эффективного анода. В качестве подложки традиционно использовался титан, на котором осаждалась пленка TiO_2 , отличие состояло в том, что формирование анода производилось не в растворе H_2SO_4 , а с использованием четырехкомпонентной смеси, включавшей H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2O_2 и HF . В электрохимической системе с этим анодом происходило генерирование H_2O_2 , в опытах источником УФ-излучения на волне 325 нм являлась ртутная лампа 8 Вт, модельный загрязнитель – 2,4,6-трихлорфенол, плотность тока – 50 mA/cm^2 , эффективность деструкции в оптимальном варианте – более 95%, скорость деструкции в 5 раз превышает значение при использовании обычного анода. В [3] предлагается технология с применением электрохимических процессов кондиционирования дренажных и сточных вод рудника перед закачкой стоков в скважину (узел обратной закачки). В процессе прямого электролиза дренажных и сточных вод рудника "Интернациональный" в их объеме происходит образование активных хлорных соединений, которые обеспечивают полную глубокую деструкцию (разложение) органических компонентов, входящих в состав исходных вод.

В [4] показана высокая эффективность фотоэлектрокаталитической деструкции красителей. Отмечается, что в грунтовых водах (ГВ) инфильтрировались окрашенные СВ. В эксперименте использовалась электрохимическая ячейка, анод выполнялся из графита, на который наносился слой катализатора в виде диоксида титана. Раствор модельных ГВ продувался воздухом и облучался УФ-радиацией

на волне 365 нм, модельным загрязнителем являлся метилоранж (МО) в концентрациях от 8 до 25 мг/л, мощность излучателя 125 Вт, содержание МО определялось фотометрически на волне 465 нм. Установлено, что при концентрации МО 8 мг/л, потенциале на электродах 1,5 В и экспозиции 60 мин МО удалялся на 80%.

В [5] предлагается обеззараживать воду в электрохимическом процессе с использованием анода с напылением в виде нанокристаллической пленки из искусственных алмазов, какие-либо химические реагенты при обеззараживании не применяются. Применение анода этого типа позволяет генерировать в приэлектродных реакциях озон, OH и другие активные агенты, инактивирующие и разрушающие микроорганизмы; энергозатраты по сравнению с другими методами невысоки. Работа [6] посвящена электрохимической деструкции полиакриламида (ПАА). Отмечается, что (ПАА) широко применяется как флокулянт и обладает низкой способностью к биодеструкции. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции ПАА в электрохимическом процессе в ячейке, содержащей трехразмерную (объемную) электродную систему, которая представляла собой слой гранулированного активированного угля, в который погружались катод и анод в виде металлических пластин (оптимальная дистанция 50 мм), размер гранул – 3 (оптимум) и 5 мм. Установлено, что в ходе электролиза формировались H_2O_2 и OH -радикалы, разрушающие ПАА, его исходная и конечная концентрации – 1623 и 64,3 мг/л при экспозиции 90 мин. С использованием только металлических электродов активность снижалась на 80%.

Для условий Республики Беларусь наиболее перспективным является применение электрохимических методов для подготовки технической воды из поверхностных источников, в частности для подпиток систем оборотного водоснабжения, обеспечения водой технологических процессов с небольшими потребностями воды. Как известно, воды поверхностных источников обладают повышенной цветностью из-за присутствия гуминовых веществ.

Экспериментальные исследования. Исследования, проведенные на модельных растворах сильноокрашенных гумусовых веществ, показали высокую эффективность электрохимического окисления на нерастворимых электродах для удаления как гуминовых, так и апокреновых кислот. Вместе с тем, использование электрокоагуляции для обесцвечивания вод региона требует повышенных расходов алюминия.

Поэтому с целью снижения затрат металлического алюминия на обработку единицы объема воды был разработан и исследован комплексный электрохимический метод обесцвечивания природных вод, включающий электрохимическое окисление на нерастворимых электродах с последующей электрокоагуляцией.

Опыты проводились на установке производительностью до $3 \text{ м}^3/\text{сутки}$. Общий вид установки показан на рис. 1. Вода из бака поступала в устройство для электрохимического обесцвечивания,

Житенёв Борис Николаевич, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов Брестского государственного технического университета.

Житенёва Наталья Сергеевна, доцент кафедры начертательной геометрии и инженерной графики Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Гуринович Анатолий Дмитриевич, д.т.н., профессор кафедры экономики строительства Белорусского национального технического университета.

Беларусь, БНТУ, 220014, г. Минск, пр. Независимости, 150.

включающее комплект нерастворимых электродов, контактную камеру и пакет наклонно размещенных алюминиевых электродов. Энергоснабжение обоих комплектов осуществлялось от автономных источников постоянного тока. Обрабатываемая жидкость подвергалась электрохимическому окислению под воздействием атомарного и молекулярного кислорода, хлора, выделяющихся из нерастворимых электродов. Контакт окислителя с жидкостью обеспечивался в камере, рассчитанной на время пребывания воды до 15 минут, после окисления жидкость проходила электрокоагуляционный блок и направлялась на модель контактного осветлителя.

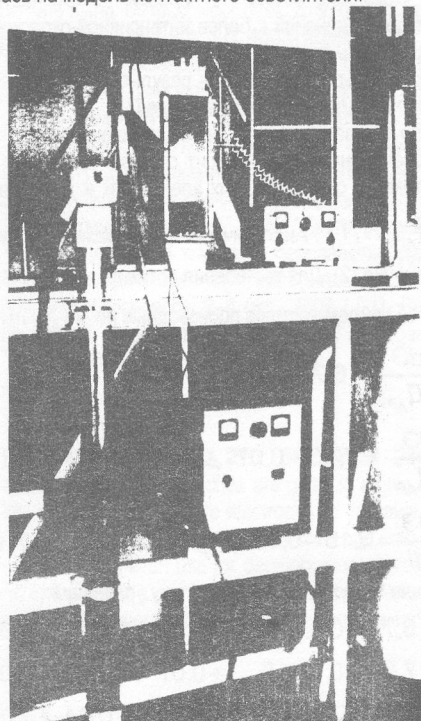


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки

В процессе экспериментов исследовалось совместное влияние дозы алюминия, плотности тока на окислительных электродах и времени обработки на обезцвечивание как модельной, так и речной воды. Для сокращения количества опытов и получения экспериментально-статистической математической модели был применен метод ротатбельного ЦКП. Основные характеристики плана эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики плана эксперимента

Характеристика	Доза алюминия, $D_{Al^{3+}}$, мг/л	Плотность тока i , mA/cm^2	Продолжительность обработки t , мин.
Основной уровень	5,0	20	10
Интервал варьирования	3,5	5	5
Верхний уровень	8,5	25	15
Нижний уровень	1,5	15	5

Проверка воспроизводимости была осуществлена по критерию Кохрена $G_{табл.} = 0,877$, $G_{расч.} = 0,793$.

После реализации ротатбельного ЦКП и математической обработки результатов экспериментов было получено уравнение регрессии, описывающее совместное влияние дозы алюминия, плотности тока на окислительных электродах и продолжительности обработки на процесс обезцвечивания воды комплексным электрохимическим методом:

$$Y = 84,19 + 3,76 \cdot X_1 + 2,16 \cdot X_2 - 0,69 \cdot X_3 - 1,18 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,39 \cdot X_1 \cdot X_3 + 1,87 \cdot X_2 \cdot X_3 - 4,29 \cdot X_1^2 - 4,51 \cdot X_2^2 - 4,36 \cdot X_3^2,$$

где Y – эффект обезцвечивания воды;

X_1 – доза алюминия в кодированных переменных;

X_2 – плотность тока на нерастворимых электродах в кодированных переменных;

X_3 – продолжительность обработки.

Уравнение (1) адекватно по F -критерию ($F_{табл.} = 5,05$, $F_{расч.} = 4,11$). Поскольку:

$$X_1 = \frac{D_{Al^{3+}} - 5,0}{3,5}, X_2 = \frac{i - 20}{5}, X_3 = \frac{t - 10}{5},$$

то подставив в (1), получим:

$$\Theta = -21,86 + 6,75 \cdot D_{Al^{3+}} + 7,23 \cdot i + 2,16 \cdot t - 0,07 \cdot D_{Al^{3+}} \cdot i - 0,08 \cdot D_{Al^{3+}} \cdot t + 0,07 \cdot i \cdot t - 0,35 \cdot D_{Al^{3+}}^2 - 0,18 \cdot i^2 - 0,17 \cdot t^2,$$

где Θ – эффект обезцвечивания, %;

$D_{Al^{3+}}$ – доза алюминия, мг/л;

i – плотность тока на окислительных электродах, mA/cm^2 ;

t – продолжительность электроокисления, мин.

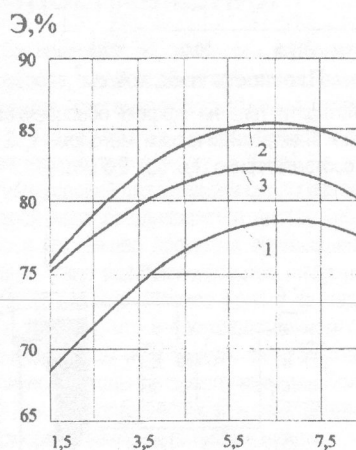
Как видно из уравнения (2), наиболее сильное влияние на процесс обезцвечивания воды комплексным электрохимическим методом оказывают доза алюминия и плотность тока на нерастворимых электродах. Для анализа зависимости (2) и выявления влияния дозы алюминия исключим из уравнения воздействие плотности тока. Для этого решим (2) при условии $i=20$ mA/cm^2 , тогда для времени обработки $t=5, 10, 15$ минут соответственно получим:

$$\Theta = 64,79 + 4,95 \cdot D_{Al^{3+}} - 0,35 \cdot D_{Al^{3+}}^2, \quad (3)$$

$$\Theta = 70,34 + 4,55 \cdot D_{Al^{3+}} - 0,35 \cdot D_{Al^{3+}}^2, \quad (4)$$

$$\Theta = 67,39 + 4,15 \cdot D_{Al^{3+}} - 0,35 \cdot D_{Al^{3+}}^2. \quad (5)$$

Доза алюминия существенно влияет на процесс удаления гумусовых веществ (рис. 2).



Доза алюминия, мг/л

Рис. 2. Влияние дозы алюминия на эффект комплексного электрохимического обезцвечивания воды. 1, 2, 3 – плотность тока на нерастворимых электродах соответственно 15, 20, 25 мг/л

Так, введением 7,1 мг/л Al^{3+} (продолжительность электроокисления 5 минут) достигается эффект обезцвечивания 82%. Увеличение продолжительности обработки до 10 мин. сопровождается уменьшением расхода алюминия для достижения такой же остаточной цветности. Для $t=10$ мин цветность воды, составляющая 20

градусов, наблюдалась при дозе алюминия 3,5 мг/л. Таким образом, при комплексном электрохимическом обесцвечивании достигается значительная экономия металлического алюминия для удаления органических загрязнений природных вод. Продифференцировав зависимости (3–5) $D_{Al^{3+}}$, получим:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dD_{Al^{3+}}} = 4,95 - 0,70 \cdot D_{Al^{3+}}, \quad (6)$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{dD_{Al^{3+}}} = 4,55 - 0,70 \cdot D_{Al^{3+}}, \quad (7)$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{dD_{Al^{3+}}} = 4,15 - 0,70 \cdot D_{Al^{3+}}. \quad (8)$$

Откуда имеем $(D_{Al^{3+}})_{опт.1} = 7,1$ мг/л, $(D_{Al^{3+}})_{опт.1} = 6,5$ мг/л,

$$(D_{Al^{3+}})_{опт.3} = 5,95 \text{ мг/л.}$$

На характер зависимости $\mathcal{E} = f(D_{Al^{3+}})$ оказывает воздействие плотность тока. Для обесцвечивания воды на 79% при плотности тока 15 мА/см² необходимо 6,0 мг/л Al^{3+} . С увеличением этого фактора до 20, 25 мА/см² такой же эффект наблюдался при дозе алюминия соответственно 2,3 и 2,9 мг/л. (рис. 3).

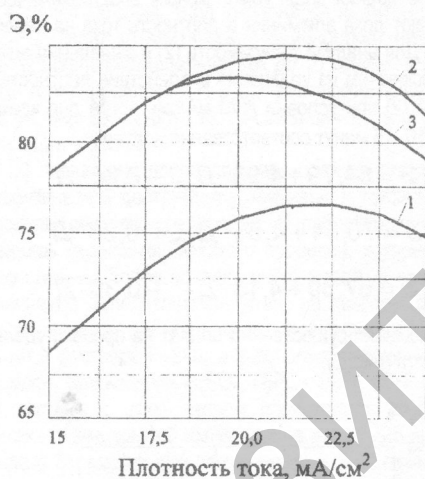


Рис. 3. Влияние плотности тока на эффект обесцвечивания воды комплексным электрохимическим методом. 1, 2, 3 – доза алюминия соответственно, 1,5; 5,0; 8,5 мг/л

Как указывалось выше, процесс обесцвечивания воды комплексным электрохимическим методом в значительной степени зависит от плотности тока на окислительных электродах. На рис. 3 представлен график зависимости эффекта обесцвечивания воды от плотности тока (доза алюминия 5 мг/л). Увеличение ее до оптимальной величины сопровождается повышением эффекта удаления органических веществ из обрабатываемой воды. Однако дальнейший рост указанного фактора приводил к возрастанию остаточной цветности, что можно объяснить переокислением части органических кислот до соединений с более интенсивной окраской, в результате чего цветность воды повышалась [7, 8]. Возможно также образование окрашенных соединений в результате взаимодействия хлоратов с хлором, выделяющимся на аноде [7].

Как было показано выше, процесс комплексного электрохимического обесцвечивания воды зависит от дозы вводимого алюминия, плотности тока на окислительных электродах и времени обработки $\mathcal{E} = f(D_{Al^{3+}}, i, t)$. Аналитически эта зависимость представлена в виде уравнения (2). Для выявления оптимальных значений указанных факторов найдем частные производные по $D_{Al^{3+}}, i, t$:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dD_{Al^{3+}}} = 6,75 - 0,07 \cdot i - 0,08 \cdot t - 0,70 D_{Al^{3+}}, \quad (9)$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{dD_{Al^{3+}}} = 7,23 - 0,07 \cdot D_{Al^{3+}} + 0,07 \cdot t - 0,36 \cdot i, \quad (10)$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{di} = 2,16 - 0,08 \cdot D_{Al^{3+}} + 0,07 \cdot i - 0,34 \cdot t. \quad (11)$$

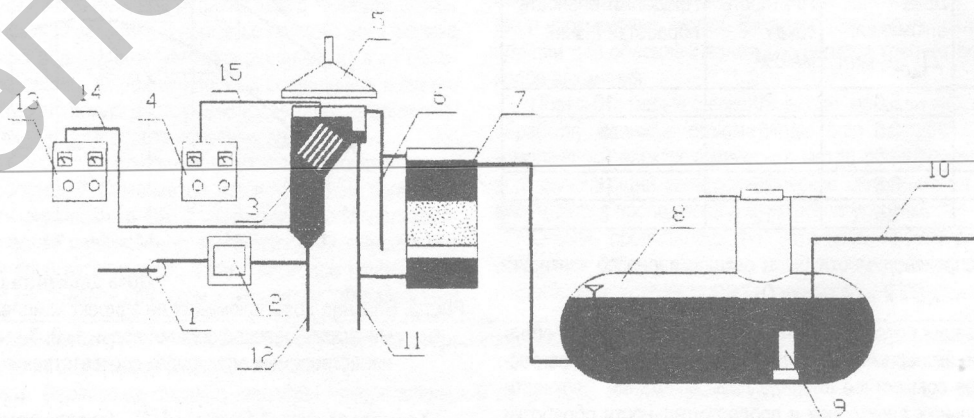
Приравняв их нулю, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} 6,75 - 0,07 \cdot i - 0,08 \cdot t - 0,70 \cdot D_{Al^{3+}} = 0 \\ 7,23 - 0,07 \cdot D_{Al^{3+}} + 0,07 \cdot t - 0,36 \cdot i = 0 \\ 2,16 - 0,08 \cdot D_{Al^{3+}} + 0,07 \cdot i - 0,34 \cdot t = 0 \end{cases} \quad (12)$$

Решив систему уравнений (12), получаем оптимальные значения исследуемых факторов: $D_{Al^{3+}} = 6,5$ мг/л, $i = 21$ мА/см², $t = 9,6$ мин.

При указанных значениях эффект обесцвечивания воды составляет 85,5%. На рисунке 4 приведена технологическая схема обработки воды комплексным электрохимическим методом.

Заключение. Приведенные данные свидетельствуют о высокой эффективности комплексного электрохимического метода для удаления органических загрязнений природных вод. Вода с исходной цвет-



1 – насосы первого подъема; 2 – сетчатый фильтр; 3 – аппарат комплексной электрохимической очистки; 4 – источник питания пакета растворимых электродов; 5 – вытяжная вентиляция; 6 – переливной трубопровод; 7 – фильтр с плавающей загрузкой; 8 – РЧВ; 9 – насосы второго подъема; 10 – подача воды потребителям; 11 – трубопровод отвода промывной воды; 12 – трубопровод полного опорожнения аппарата; 13 – выпрямитель для электроснабжения пакета нерастворимых электродов; 14 и 15 – провода (токоведущие шины)

Рис. 4. Технологическая схема обработки воды комплексным электрохимическим методом

ностью 100 градусов очищается до требований [9] дозой алюминия 4 мг/л при плотности тока на нерастворимых электродах 20 мА/см² и продолжительности обработки 10 мин. Удельный расход электричества составляет 23,0 Кл/л, а затраты электроэнергии – 0,6 кВт·ч/м³.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Инактивация синезеленых водорослей в электрохимическом процессе с использованием электродов вида Ti/RuO₂. Inactivation of *Microcystis aeruginosa* by continuous electrochemical cycling process in tube using Ti/RuO₂ electrodes. Environ. Sci. and Technol. 2005. 39, N 12, Библ. 33. Англ. – С. 4633-4639.
2. Li X. Z., Liu H. S. Усовершенствование метода фотоэлектрокаталитического окисления. Development of an E-H₂O₂/TiO₂ photoelectrocatalytic oxidation system for water and wastewater treatment. Environ. Sci. and Technol. 2005. 39, N12, Библ. 21. Англ. – С. 4614-4620.
3. Двойченкова, Г.П. Электрохимическая технология интенсификации процесса утилизации сточных вод рудника "Интернациональный". Плаксинские чтения 2006 "Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов": материалы Международного совещания, рус. Красноярск, 2–8 окт., 2006 / Г.П. Двойченкова, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, Е.Г. Коваленко, В.В. Лобанов – Красноярск: ТехПол, 2006. – С. 219–221.
4. Kong Xiangjin, Pan Zhanchang, Zhang Huanhua, Xiao Chumin. Обработка грунтовых вод, содержащих красители. Gongyeshui chuli=Ind. Water Treat. 2005. 25, N12, Библ. 10. Кит.; рез. англ. – С. 24–26.
5. Обеззараживание воды в процессе электрохимической окислительной деструкции. Efficient disinfection with an electrochemical advanced oxidation process. Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. 2006, с 230. Англ.
6. Chen Wu, Yang Changzhu, Mei Ping, Yin Xianqing. Очистка сточных вод, содержащих полиакриламид, в системе с трехмерным электродом. Treatment of wastewater containing polyacrylamide using three dimensional electrodes. Wuhan Univ. J. Natur. Sci. 2007. – N 2. – С. 353–360.
7. Шевченко, М.А. Физико-химическое обоснование процессов обезжелезивания и дезодорации воды. – Киев: Наукова думка, 1973. – 131 с.
8. Кожинов, В.Ф. Установки для озонирования воды. – М.: Стройиздат, 1968. – 170 с.
9. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения: СанПиН 10-124 РБ 99.

Материал поступил в редакцию 01.07.13

ZHYTENEV B.N., GURINOVICH A.D., ZHYTENEVA N.S. Decolouration of water of a surface water by a complex electrochemical method

Results of the conducted researches are given in article on model solutions of silnookrashenny humic substances which showed high efficiency of electrochemical oxidation on insoluble electrodes for removal both humic, and apokrenovy acids. In the course of experiments joint influence of a dose of aluminum, current density on oxidizing electrodes and time of processing for decolouration both model, and river water was investigated.

However electrocoagulation use for decolouration of waters of the region demands the raised expenses of aluminum. Therefore authors of article developed and investigated a complex electrochemical method of decolouration of the natural waters, including electrochemical oxidation on insoluble electrodes with the subsequent electrocoagulation and the technological scheme of processing of water is offered.

УДК 628.16

Житенев Б.Н., Андреек С.В.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОКИСЛИТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД В ЦЕЛЯХ ТЕХНИЧЕСКОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Введение. Вода на промышленных предприятиях может расходоваться на несколько целей: питьевые, хозяйственно-бытовые, технологические нужды, пожаротушение и прочие. В зависимости от этого к ее качеству предъявляются различные требования. Однако основным условием является то, что вода не должна нарушать технологического процесса производства и санитарно-технического состояния рабочих мест.

Требования к качеству воды, используемой в производственных целях, определяется в большинстве случаев характером используемых технологических процессов. Так, вода, используемая для охлаждения действующих агрегатов, химической аппаратуры, доменных мартеновских печей, пара, жидких и газообразных продуктов в холодильниках, не должна давать отложений, вызывать биологического обрастания и коррозию поверхностей. Причиной отложений является наличие в природной воде неорганической взвеси (песок, глина, ил), увеличивающей толщину накипи, органических соединений, вызывающих биологические обрастания поверхностей бактериями, грибами, водорослями и другими организмами, и минеральных веществ, образующих накипь.

Содержание железа в такой воде должно быть не более 0,1 мг/л, солей карбонатной жесткости – не более 2–7 мг/л.

Поскольку специальных норм, регламентирующих качество охлаждающей воды, нет, то требования к ней устанавливаются в каждом конкретном случае с учетом соотношения температуры воды и

охлаждаемых поверхностей, величины карбонатной жесткости, содержания железа, свободной углекислоты, взвешенных веществ, микроорганизмов, системы водоснабжения (прямоточная или оборотная) и т.д. Однако во всех случаях она должна иметь по возможности более низкую температуру, и в ней не должно создаваться благоприятных условий для развития биологических обрастаний.

К питьевой воде предъявляются достаточно высокие требования, однако в настоящее время на промышленных предприятиях нашей страны такая вода используется чаще нерационально. Например, анализ водного баланса одного из ведущих предприятий г. Бреста показывает, что в производственном цикле используется 41 % технической воды и 59 % воды питьевого качества. Причем из общего количества воды питьевого качества больше половины потребляется для технологических и хозяйственных целей, и только 1% идет непосредственно на питьевые нужды.

Учитывая высокую стоимость питьевой воды, замена ее более дешевой технической для производственных и хозяйственно-бытовых целей позволит сэкономить предприятиям значительное количество денежных ресурсов, снижая при этом себестоимость выпускаемой продукции. Достижение указанной цели возможно путем более масштабного использования водных ресурсов из поверхностных источников, при внедрении новых высокоэффективных технологий водоподготовки.

Андреек Светлана Васильевна, доцент кафедры водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.