

УДК 628.543: 541.11

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ОБ'ЄМНИМ МІКРОДУГОВИМ РОЗРЯДОМТрегубов Д.Г.¹, к.т.н., доц.; Чиркіна М.А.¹, к.т.н., доц.¹Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

Промислове виробництво супроводжується утворенням забруднених стічних вод, що вимагає їх очищення. До значно забруднених належать води металургійного, коксохімічного (КХВ) та гальванічного виробництв (ГВ), які містять різноманітні домішки, у тому числі іони важких металів та бенз(а)пірен. За наявності, на виробництві оборотного водопостачання вимоги до очищення пом'якшуються. Але стандартні технології видаляють важкі метали з одночасним підвищенням солемісту води. Кінцевим водоочищенням на даний час є біохімічна обробка, але вона вимагає глибокого попереднього очищення від сполук, які пригнічують життєдіяльність мікроорганізмів: фенолів, роданідів, смол, масел, бенз(а)пірену та ін.

Широкий вплив на водні розчини та просту технологію мають електрохімічні методи: електроліз, -діаліз, -флотація, -коагуляція та електророзряд. Електроліз формує електричне поле, викликає реакції на межі електрод-електроліт та прямий вплив на домішки, створює сукупність активних продуктів електродних реакцій. Електрична енергія вводиться безпосередньо у оброблюваний об'єм з дисипацією у вигляді енергії хімічних реакцій або руху частинок. При цьому можливі повна або часткова відмова від додавання хімічних реагентів і безперервність обробки. За умови комплексного електричного впливу є можливість очищувати стічні води різного складу до ХПК $100 \text{ мгО}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$ [1] без збільшення солемісту.

Стічні води ГВ містять з'єднання важких металів (Cr(VI), Cr(III) та ін.) до $100 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Їх видаляють електрохімічними або реагентними методами [2]. Ефективність електрохімічного впливу залежить від матеріалу та форми аноду. Активізацію анодних процесів досягають за розвитку його поверхні у вигляді насипного аноду у сітці або з заповненням зернистим електродом простору між фіксованими електродами (кожна частинка виступає і як анод, і як катод) [3, 5].

Ефективні коагулянти у вигляді гідроксидів отримують електрохімічним розчиненням аноду з заліза або алюмінію з наступною коагуляцією забруднень в іншій камері [4, 6]. Досягається більший вихід коагулянту за током ніж за електролізу, немає пасивації й зашламлення анодів, можливо розчиняти металеві відходи. Але отримання $\text{Fe}(\text{OH})_2$ електролізом сольового розчину триває до 12 год., а окрема стадія коагуляції не залучає на очищення інші електрохімічні ефекти.

Гальванокоагуляція з короткозамкненим гальванічним елементом залізо-металургійний кокс, де анодом є речовина з меншим електрохімічним потенціалом, відновлює Cr(VI) до Cr(III) з наступним співосадженням гідроксидів Cr(III) і Fe(II) й утворенням феритів. Така технологія спрощує електроживлення й знижує енерговитрати у 10 разів до $0,5 \text{ кВт} \cdot \text{год} \cdot \text{м}^{-3}$. Процес триває у широкому діапазоні рН та температур. Осад, що утворюється, легко відділяється. Однак потрібна глибина очищення досягається лише за значних розмірів апаратів через повільність електрохімічних реакцій та неоднорідності сили струму в об'ємному електроді.

У практиці частіше застосовують бездіафрагмовий електроліз на нерозчинних електродах у присутності хлор-іонів (NaCl з низькими концентраціями). При цьому розчин насичується гіпохлоритом та Cl_2 , E_h розчину зростає до 1000 мВ. Але графітові електроди мають збільшену поруватість та робочу поверхню, що гальмує вихід хлору за струмом та збільшує вихід кисню. При розчиненні залізних

анодів за таких умов E_h може знизитись до -800 мВ за рахунок іонів Fe(II). Це дозволяє відновлювати Cr(VI) у стічних водах [4, 5], при цьому рН змінюється на 0,1–0,5. В електролізерах з розчинними анодами рН зростає до 10 за енерговитрат 2000 Кл/дм³. За хлорування стічних вод небезпечно утворенням хлорорганіки.

За більшої сили струму у насипному електроді утворюються мікророзряди (з температурою до 5000 °С та тиском до 100 МПа) у місцях контакту частинок за рахунок перегрівання. Виникає мікрогазовий пухирець, де і триває електророзряд. Гідравлічний удар біля зони розряду відштовхує частинки, тому ланцюг найменшого опору розривається і мікророзряд у даній точці зникає, але водночас виникає наступний ланцюг найменшого опору з послідовності електропровідних частинок та мікророзрядів. Енергія джерела живлення розподіляється між ланцюгом найменшого опору та струмом повз мікродуг [7]. Більш інтенсивне введення енергії в робочій простір дозволяє зменшувати розміри апаратів.

Канал електророзряду складається з зони самого каналу, катодної та анодної області, де мають місце різні фізико-хімічні процеси. До катоду рухаються катіони, до аноду – швидкі електрони. У стінках каналу має місце бомбардування розчину активними частинками. За температури каналу відбувається деструкція молекул до простих сполук, іонів та вільних радикалів (до 95% енергії переходить у теплову, до 20 % – на механічну роботу, до 10 % – випромінюється) [8]. Формується комплекс фізичного і хімічного впливів на забруднення стічної води внаслідок електрохімічної та мікродугової дії. Продукти плазмохімічних реакцій «заморожуються» у воді. Випромінювання у різних діапазонах ініціює рідкофазні реакції, утворюються окисники, радикали та зона стиснення. Електричний розряд знезаражує воду, сприяє процесам коагуляції та окисненню органічних сполук. Однак мікророзряд має крапкову дію, що робить рівномірний вплив неможливим. Тому ефективне очищення стічних вод може бути досягнуто за використання усього комплексу впливів: плазмохімічне і рідкофазне окиснення, адсорбція, коагуляція, фотоліз. Досягається руйнування органічних сполук, утворення активних окисників і молекулярних уламків, що вступають у вторинні реакції з утворенням нетоксичних сполук, аж до CO₂, сульфатів, азоту і води. Джерелом активних елементів є вода, яка у розряді розкладається до атомарних кисню та гідрогену. За використання коксового об'ємного електроду для мікродугового впливу на органічні сполуки стічних вод до цих механізмів додається адсорбція на дисперсному карбоні, що утворюється за руйнування рухомих електродів. У випадку об'ємного електроду з металевих частинок коагуляція ініціюється за менших питомих витрат внаслідок більшої електропровідності металу й менших втрат на побічний струм у середовищі стічної води. Ерозія металевих електродів виникає за меншої потужності мікророзряду з насиченням води великою кількістю дрібнодисперсних частинок металу та наступним утворенням коагулянту. Наночастинки гідроксидів металів активно сорбують інші молекули з утворенням міцних сольватних комплексів. Але при цьому не досягається видалення органічних сполук.

Електророзрядна ерозія електродів викликає емісію у воду частинок матеріалу електроду (карбон або краплі заліза) розміром $0,01$ – 50 мкм зі швидкістю до 1000 м/с. У воді відбувається їх миттєве «заморожування» зі швидкістю до 10^7 К/с [2] з формуванням нанокластерів (високотемпературне та плазмене випаровування з наступним різким охолодженням є методами отримання кластерів). Так, α -Fe має ОЦК-гратки з кластером октаедричної або тетраедричної будови [9], де можуть адсорбуватись деякі інші атоми. У мікророзрядах формуються гратки з підвищеною концентрацією дефектів до 10^{14} на мм², що наближає структуру поверхні частинки до аморфної. Частинки заліза до $0,1$ мкм є повністю аморфними з

розвинутою поверхнею та незкомпенсованими зв'язками, що збільшує реакційну здатність. Тому дія плазми мікророзряду сприяє відновленню Cr(VI) до Cr(III), оскільки утворюються найпростіші та найактивніші відновники: сольватовані електрони (незв'язаний електрон є найменшим аніоном з найбільшим стандартним електродним потенціалом – 2,7 В), радикали $H\cdot$ та $OH\cdot$.

Головним механізмом мікродугового очищення стічних вод стає утворення під дією мікродуг сорбенту. Наночастинки карбону виникають безпосередньо у плазмі розряду [7], а гідроксиди металів – внаслідок реакції мікрочастинок металу з водяною парою у оболонці мікродуги де температура перевищує 570 °С [2]. Але аморфна наночастинка з будовою кластеру здатна до такої реакції й за температур стічної води. Наявність у стічній воді кисню сприяє утворенню гідроокису заліза (III). Мікродуги меншої потужності формують більш дисперсний стан металу та більш активно формують коагулянт з іонообмінними властивостями.

Досліджено [2, 7] обробку стічних вод мікророзрядами з напругою до 1000 В, що дозволяє досягти великої густини потужності та керувати цим параметром. Ефективність обробки залежить від напрямку електричного струму та потоку води. Мікророзряди виникають й за мережевої напруги. Але при цьому діють різнополярні імпульси, що вилучає з обробки багато електрохімічних ефектів. Для ініціації мікророзрядів амплітуда електричної напруги повинна бути пропорційною до міжелектродного простору з об'ємним електродом. За випрямлення мережевої напруги виникають уніполярні імпульси з частотою 100 Гц. При цьому у різні моменти часу на систему діє напруга різної амплітуди, мікророзряди виникають лише на екстремумі, тому наявні електрохімічні процеси різного характеру та інтенсивності. Виникає потреба у зменшенні низьковольтних впливів, що можна досягти за випрямленої напруги без коливань, за розряду електричної ємності, за допомогою тиристорної схеми з «вирізанням» середньої частини мережевої напівхвилі.

Ефективність такого очищення води залежить від енергоємності формування розряду. Тоді необхідно провести добір технологічних і електричних характеристик системи, властивостей електродів і геометрії реактора для заданого режиму обробки. За короткого імпульсу напруги з великою амплітудою зростає кількість мікродуг, реакційна поверхня та плазмохімічний об'єм. Підведена енергія розподіляється пропорційно електричним опорам у системі «об'ємний електрод–мікродуга–стічна вода». Генерація мікродуг у стічній воді стає можливою за питомого електроопору сухого об'ємного електроду до 0,2 Ом·м [10]. Застосування більш електропровідних коксів фракції 5–7 мм, з питомим електроопором об'ємного електроду до 0,06 Ом·м, знижує втрати потужності на утворення мікродугового розряду до 7 % та підвищити ступінь видалення роданідів до 97 % за їх вмісту до 1 г/дм³. Питома електрична потужність початку генерації мікророзряду в імпульсному режимі – 1,6 Вт/см³, для змінного та постійного струмів – 13 і 16 Вт/см³, тобто знижується у 8–10 разів.

Ефективна мікродугова обробка з меншими енерговитратами досягається за параметрів імпульсу: напруга до 1000 В, частота до 500 Гц, тривалість 0,1–0,4 мс. Збільшення напруги на електродах на 25 % підвищує глибину очищення у 2 рази. Це інтенсифікує утворення дисперсного сорбенту, піроліз у мікророзрядах, наступні окисні процеси. Збільшення частоти імпульсів покращує рівномірність обробки. Збільшення ширини електродів за тієї ж потужності в імпульсі підвищує кількість паралельних ланцюгів мікророзрядів та зменшує потужність одного мікророзряду, а з певного моменту й рівномірність утворення сорбенту. За зміни швидкості потоку виявлено два механізми очищення: 1) інтенсивність деструкції домішок у мікророзрядах зменшується зі зростанням швидкості потоку, оскільки меншає

кількість мікродуг на одиницю кількості оброблюваної води; 2) поки сорбент утворюється у надлишку, прискорення потоку підвищує ефективність очищення; більша швидкість викликає його нестачу і ефективність обробки знижується.

Використання комплексу впливів підвищує глибину очищення води і зменшує енерговитрати [2, 7]: видалення зі стічної води важких металів у мікродуговому режимі з використанням коагуляції досягається за потужності 4,5–6,5 Вт/см³, витрат енергії 2–2,5 кВт/м³ та інтенсивності очищення 1 м³/год. Феноли та роданіди електрокоагуляція не видаляє, тому їх вилучення здійснювали з об'ємним електродом з металургійного коксу фракції 7–10 мм. Рівномірний вплив на забруднення стічної води створює дрібнодисперсний карбон розміром до 5 мкм, що утворюється під дією мікророзрядів та адсорбує органічні домішки. Недоліком такої обробки є тривале відстоювання утвореної суспензії. З досліджених речовин повільніше видаляються роданіди (ступінь очищення до 97 %), оскільки коагуляції або адсорбції за даних умов вони не піддаються. Для видалення органічних сполук та роданидів зі стічної води необхідно до реактору з об'ємним електродом підводити потужність в режимі мікродугового впливу 2–3 Вт/см³, що визначає витрату енергії на ефективне очищення 20 кВт/м³ (або 10 кВт/м³ у разі доочищення води після заводської біохімічної установки) з інтенсивністю очищення 0,15 м³/год.

Раціонально проводити мікродугове знешкодження стічних вод з вмістом хрому до 40 мг/дм³ з глибиною очищення до 0,4 мг/дм³, але у деяких випадках необхідне доочищення. Раціонально проводити мікродугове очищення стічних вод з вмістом фенолів до 500 мг/дм³ та роданидів до 600 мг/дм³ з глибиною очищення за ХПК до 20 мг/дм³. Суттєве зниження ефективності видалення фенолів спостерігається за їх вихідної концентрації менше 20 мг/дм³, а роданидів – менше 200 мг/дм³. Процес видалення органічних сполук протікає найбільш ефективно за питомої витраті потужності близько 2 Вт/см³, роданидів – 2,6–2,9 Вт/см³.

ЛІТЕРАТУРА

1. Beigeldrud G.M. Treatment of coking byproduct processing waste-water. *Koks i Khimiya*. 1996. №3. P. 32–33.
2. Глупак А.Н. Дослідження процесу електроімпульсного очищення хромвмісних стічних вод. *Науковий вісник будівництва*. 2000. №19. С. 213–217.
3. Слободської С. О., Шульга К. І. та ін. Визначення перспективних способів очищення стічних вод КХВ. *УглеХимический журнал*. 2009. № 3-4. С. 88–92.
4. Василенко О., Василенко Л. Гальванокоагуляція як універсальний метод очищення стічних вод від іонів важких металів. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*. 2017. №28. С. 48–52.
5. Кирилюк, С. В. Очищення стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі: дис. ...канд. техн. наук: 05.17.21. Рівне, 2017. 206 с.
6. Шестопалов О.В., Чиркіна М.А. та ін. Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами. Харків: НТУ «ХПІ», 2015. 116 с.
7. Tregubov D., Slobodskoj S. The study of microarc discharge electric characteristics in wastewater treatment. *Koks i Khimiya*. 1997. №9. P. 32–34.
8. Вінніков Д. В. Електрофізичний вплив підводного іскрового розряду на процеси обробки речовин: автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.09.13. Харків, 2017. 24 с.
9. Похмурський В. І., Корній С. А., Косаревич Б. П. Дослідження адсорбції та дифузії водню в кластерах заліза методом функціонала густини. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2013. № 4. С. 62–69.
10. Трегубов Д.Г. Интенсификация процесса микродуговой очистки сточных вод при импульсном вводе мощности. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2000. №82. С.2–3. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/3169>.