

2. Попкович Г.С., Репин Б.Н. Системы аэрации сточных вод. - М.: Стройиздат, 1986. - 136 с.
3. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. - М: Акварос, 2003. - 512 с.
4. СНиП 2.04.03-85 Канализация. Наружные сети и сооружения / Госстрой СССР. - М: ЦИТП Госстроя СССР, 1986. - 72 с.
5. Лезнов Б.С. Энергосберегающие автоматизированные системы в водоснабжении и водоотведении // Водоснабжение и санитарная техника. - 2004. - № 2. - С. 17 - 19.
6. Мишуков Б.Г., Соловьева Е.А. Удаление азота и фосфора на очистных сооружениях городской канализации // Приложение к журналу «Вода и экология. Проблемы и решения», 2004. - 72 с.

УДК 628.162.1

**Житенёв Б.Н.**

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

### ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование технологических приемов удаления из природных вод органических загрязнений природного и техногенного происхождения позволит более широко использовать поверхностные источники для водоснабжения, в частности для водоснабжения промышленных предприятий. Органические загрязнения природного происхождения в условиях Республики Беларусь в подавляющем числе случаев представлены гумусовыми соединениями и обуславливают высокую цветность воды. Такая вода непригодна для водоснабжения, перед подачей потребителю она должна быть подвергнута обесцвечиванию. Главенствующую роль в формировании цветности поверхностных вод РБ играют гуминовые кислоты.

Наряду с очисткой воды от органических загрязнений электрокоагуляцией в последнее время находит широкое распространение метод электрохимического окисления. В ряде работ [1-10] показано, что этим методом успешно удаляются органические загрязнения различной степени дисперсности. Данные в литературе об электрохимическом окислении отдельных фракций водного гумуса отсутствуют.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электроокисление гуминовых кислот исследовали на модельной воде, приготовленной из препарата гуминовых кислот, выделенных по методике [11]. В качестве электродов использовалась пара: графитовый анод и титановый катод. Опыты проводились в статических условиях в электролизере из органического стекла емкостью 200 мл. В процессе экспериментов исследовалось влияние плотности тока, времени обработки и pH на электроокисление гуминовых кислот.

Для уменьшения количества опытов и получения математической модели процесса электроокисления использовался метод ротационного ЦКП. Основные характеристики плана эксперимента представлены в таблице 1.

Проверку воспроизводимости осуществляли с помощью критерия Кохрена ( $G_{табл.} = 0,877, G_{расч.} = 0,733$  при  $P = 0,95$ ). После реализации полного факторного эксперимента  $2^3$ , опытов в центре плана и в «звездных точках», данные опытов были обработаны и было получено уравнение регрессии:

$$Y = 74,60 + 6,97 \cdot X_1 + 6,47 \cdot X_2 - 7,55 \cdot X_3 - 3,31 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,21 \cdot X_2 \cdot X_3 + 3,40 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,42 \cdot X_1^2 + 2,27 \cdot X_2^2 - 1,42 \cdot X_3^2 \quad (1)$$

Уравнение (1) адекватно по F-критерию описывало поверхность отклика ( $F_{табл.} = 5,05, F_{расч.} = 4,85$ ).

Кодированные переменные связаны с физическими следующими соотношениями:

$$X_1 = \frac{i - 10}{5}, \quad (2)$$

$$X_2 = \frac{t - 4}{2}, \quad (3)$$

$$X_3 = \frac{pH - 7}{2}. \quad (4)$$

Подставляя в (1) и выполнив преобразования, получим уравнение, связывающее эффект удаления гуминовых кислот электроокислением с плотностью тока, временем обработки и активной реакцией среды в физических значениях переменных:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{ГК} = & 93,35 - 0,01 \cdot i - 1,88 \cdot t - 4,33 \cdot pH - \\ & - 0,33 \cdot i \cdot t + 0,55 \cdot t \cdot pH + 0,34 \cdot i \cdot pH - \\ & - 0,02 \cdot i^2 + 0,57 \cdot t^2 - 0,36 \cdot pH^2 \end{aligned} \quad (5)$$

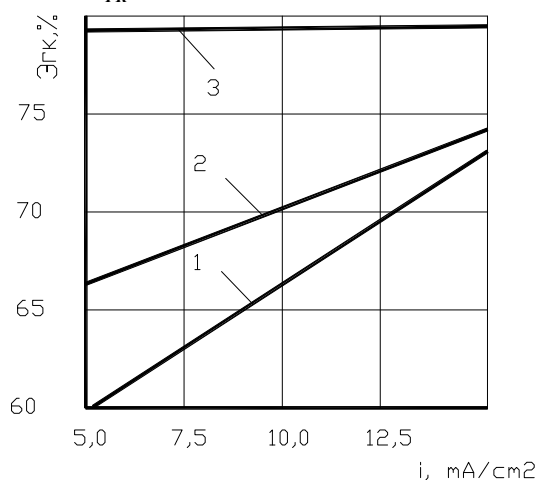
Уравнение (5) содержит информацию по совместному влиянию исследованных факторов, позволяет получить частные зависимости эффекта удаления гуминовых кислот электроокислением от плотности тока, времени обработки и pH, выявить силу их влияния, а также определить оптимальные значения указанных факторов.

Решив зависимость (5) при  $pH = 7$  и  $t = 2, 4, 6$  мин. соответственно, получим частные уравнения, описывающие влияние плотности тока при различном времени обработки:

$$\mathcal{E}_{ГК} = 51,62 + 1,71 \cdot i - 0,02 \cdot i^2, \quad (6)$$

$$\mathcal{E}_{ГК} = 61,40 + 1,05 \cdot i - 0,02 \cdot i^2, \quad (7)$$

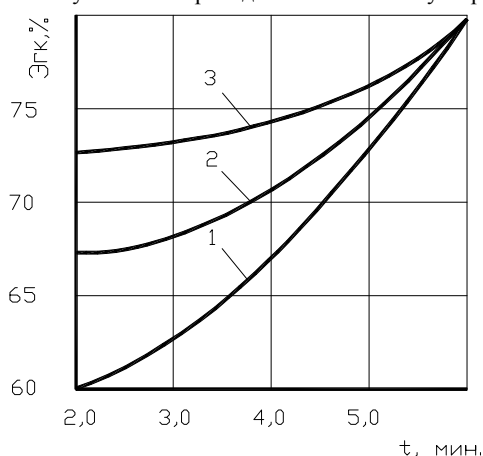
$$\mathcal{E}_{ГК} = 77,74 + 0,39 \cdot i - 0,02 \cdot i^2. \quad (8)$$



1, 2, 3 - время обработки соответственно 2, 4, 6 мин.  
**Рис. 1.** Влияние плотности тока на эффект удаления ГК ( $\mathcal{E}_{ГК}$ ) электроокислением.

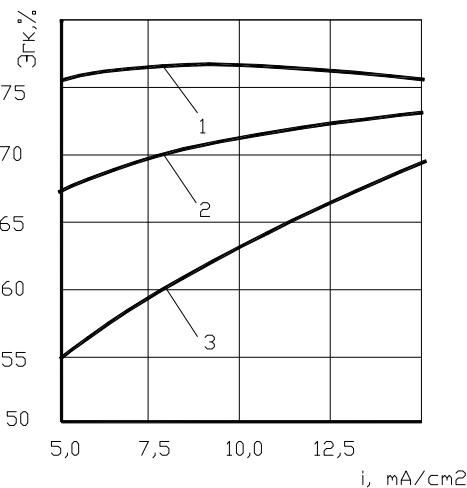
Эффект электроокисления гуминовых кислот наиболее сильно зависит от плотности тока (рис. 1) при минимальном времени обработки. Так, при  $t=2$  мин. с увеличением плотности тока с 5,0 до 15,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$  эффект удаления ГК повышался на 13% против 6,5% при  $t=4$  мин. Плотность тока не оказывала влияния на процесс электроокисления при длительности обработки  $t=6$  мин. Таким образом, один и тот же эффект удаления гуминовых кислот в электролизере с нерастворимыми электродами может быть получен либо путем длительной обработки плотностью тока 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , либо за короткий промежуток времени при плотности тока 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Приведенная зависимость объясняется тем, что гидрофильные коллоиды гуминовых кислот устойчивы благодаря развитой гидратной оболочке [12]. Увеличение плотности тока на электродах сопровождается возрастанием напряженности электрического поля и усилением его воздействия на заряженные частицы золя. В силу полидисперсности коллоидного раствора гуминовых кислот [13] электрофоретическая подвижность, а, следовательно, и скорость их движения в электрическом поле неодинаковы, что приводит к их столкновению и слипанию. Наряду с коагуляцией под действием электрического поля имеет место градиентная коагуляция, поскольку в процессе электролиза обильно выделяются на электродах газы и раствор ГК интенсивно перемешивается. Указанные процессы интенсифицируются при повышении плотности тока. С течением времени в результате коагуляции и осаждения концентрация коллоидных частиц уменьшается и вероятность их столкновения понижается. Об этом свидетельствует тот факт, что с увеличением продолжительности электролиза сила влияния плотности тока уменьшается и при  $t = 6$  мин. равна нулю. Указанный вывод подтверждается данными по влиянию времени электролиза при различных плотностях тока (рис. 2). При продолжительности электроокисления 6 мин. независимо от плотности тока эффект удаления ГК достигает 79%. Это объясняется тем, что при  $\text{pH} = 7$  около 79% гуминовых кислот присутствуют в воде в виде взвесей и коллоидных растворов. Таким образом, механизм удаления ГК в электролизере с нерастворимыми электродами при  $\text{pH} 7$  связан с коагуляцией коллоидных частиц. Деструктивное электроокисление при этой концентрации водородных ионов маловероятно. Аналогичные выводы были получены при окислении гуминовых кислот озоном [14]. Авторы отмечают, что обесцвечивание раствора гуминовых кислот почвенного и торфяного происхождения озоном (примерно на 70%) не связано с деструктивным окислением, поскольку в оксид углерода (IV) в этих условиях переходит не более 30% углерода.



1, 2, 3 - плотность тока соответственно 5, 10, 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .  
 Рис. 2. Влияние продолжительности обработки на эффект электроокисления ГК ( $\mathcal{E}_{ГК}$ ).

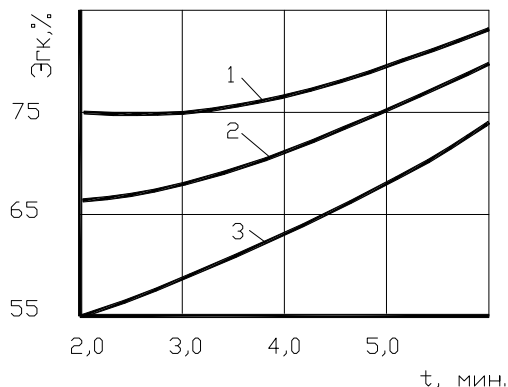
Характер функции  $\mathcal{E}_{ГК} = f(i)$  зависит от концентрации водородных ионов (рис. 3). Наиболее сильно плотность тока оказывает воздействие при  $\text{pH} 9$ , слабее при  $\text{pH} 7$  и не оказывает влияния при  $\text{pH} 5$ . Эффект удаления ГК возрастает от  $\text{pH} 9$  к  $\text{pH} 5$ . Аналогичные результаты были получены при удалении гуминовых кислот электрокоагуляцией. Полученные данные объясняются свойствами ГК. Так, в щелочной среде степень дисперсности ГК больше, чем в кислой, и это оказывает влияние на механизм их удаления в электролизере с нерастворимыми электродами. При  $\text{pH} 7$  удаление ГК происходит за счет коагуляции коллоидных частиц. С уменьшением концентрации водородных ионов часть ГК переходит в ионную форму. Удаление растворенных гуминовых кислот происходит за счет электроокисления ввиду развитой фазовой поверхности ГК при указанном значении  $\text{pH}$ . В первый момент окисляются гидроксильные группы и боковые цепочки до карбонильных соединений, оксида углерода (IV) и летучих кислот. Наблюдающееся при этом обесцвечивание объясняется окислением фенольных гидроксидов до соответствующих хинонов. Дальнейшее окисление приводит к разрыву молекул по месту мостиков, соединяющих ароматические ядра и образованию менее окрашенных фульвокислот [14]. Таким образом, в процессе удаления ГК в электролизере с нерастворимыми электродами при  $\text{pH} > 7$  превалирует механизм деструктивного окисления. Указанный вывод подтверждается тем, что при этих значениях  $\text{pH}$  наиболее сильно на процесс удаления гуминовых кислот влияет плотность тока и время обработки (рис. 3, 4). Так, при  $\text{pH} 9$  увеличение плотности тока от 5 до 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  повышало эффект удаления ГК на 12,5%, против 5% при  $\text{pH} 7$  (рис. 3). Изменение продолжительности обработки от 2 до 6 минут также улучшало эффект извлечения ГК при  $\text{pH} 9$  на 18% (рис. 4) против 8% в слабокислой среде ( $\text{pH} 5$ ).



1, 2, 3 -  $\text{pH}$  соответственно 5, 7, 9.  
 Рис. 3. Влияние плотности тока на эффект электроокисления гуминовых кислот ( $\mathcal{E}_{ГК}$ ).

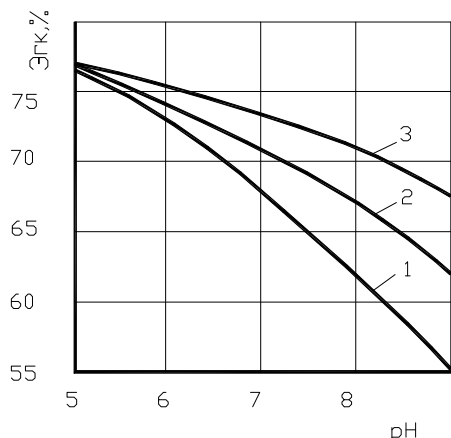
Обесцвечивание растворов гуминовых кислот протекает труднее в области низких концентраций водородных ионов, что связано с повышенной растворимостью ГК. На рис. 5 представлено влияние активной реакции на удаление ГК. В кислой среде эффект извлечения ГК не зависел от плотности тока и достигал около 77%. С уменьшением концентрации водородных ионов влияние плотности тока усиливалось. В растворах с  $\text{pH} 9$  эффект извлечения ГК для плотностей тока 5, 10, 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  соответственно составлял 55, 62, 68%. Повышение эффекта с 55 до 68% с увеличением плотности тока

связано с интенсификацией деструктивного окисления, протекающего более активно при содержании гуминовых кислот в ионной форме [12]. Аналогичное влияние оказывает продолжительность обработки (рис. 6). Так, изменение pH с 5 до 9 снижало эффект удаления ГК для времени обработки  $t = 2, 4, 6$  мин. соответственно на 19, 15, 11%. Таким образом, процесс удаления гуминовых кислот наиболее эффективно протекает в кислой среде, поскольку их растворимость в этих условиях снижается. Следовательно, для извлечения ГК целесообразно применять анодное окисление поскольку анолит имеет кислую реакцию и ГК легче удаляются коагулированием, нежели в щелочной среде электроокислением.



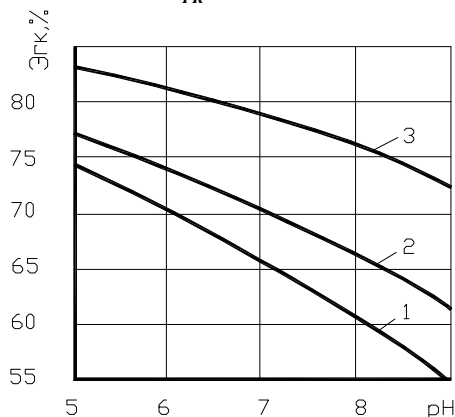
1, 2, 3 - pH соответственно 5, 7, 9.

Рис.4. Влияние времени обработки на эффект электроокисления гуминовых кислот ( $\mathcal{E}_{ГК}$ )



1, 2, 3 - плотность тока соответственно 5, 10, 15 mA/cm².

Рис.5. Влияние активной реакции среды на эффект электроокисления ГК ( $\mathcal{E}_{ГК}$ )



1, 2, 3 - время обработки соответственно 2, 4, 6 мин.

Рис.6. Влияние активной реакции среды на эффект удаления ГК ( $\mathcal{E}_{ГК}$ ) при электроокислении

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате выполненных исследований разработана экспериментально-статистическая модель процесса удаления гуминовых кислот в электролизере с нерастворимыми электродами в виде уравнения регрессии, описывающего совместное влияние плотности тока, продолжительности электроокисления, активной реакции среды на эффект электроокисления гуминовых кислот

$$Y = 74,60 + 6,97 \cdot X_1 + 6,47 \cdot X_2 - 7,55 \cdot X_3 - 3,31 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,21 \cdot X_2 \cdot X_3 + 3,40 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,42 \cdot X_1^2 + 2,27 \cdot X_2^2 + 1,42 \cdot X_3^2$$

2. Установлено, что извлечение ГК в электролизере с нерастворимыми электродами зависит от концентрации водородных ионов. В растворах с pH 5-7 преобладает процесс коагуляции коллоидных растворов ГК. Повышение pH до 9 увеличивает степень дисперсности ГК и при их удалении преобладают процессы окисления гуминовых кислот до соединений с меньшей окраской.

3. Эффект удаления ГК при электролизе с нерастворимыми электродами возрастает с увеличением плотности тока и продолжительности обработки. Наиболее эффективно в исследованном интервале варьирования факторов процесс извлечения ГК (86,5%) протекает при плотности тока 5 mA/cm², продолжительности обработки 6 мин. и pH 5.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шифрин С.М., Светашова Е.С., Краснобордоко И.Г. Исследование процесса обесцвечивания сточных вод красильно-отделочных фабрик. - В кн.: Новые исследования сетей и сооружений водоснабжения и канализации. Межвузовский тематический сборник, № 2. - Л.:ЛИСИ, 1974, с.94-101.
2. Краснобордоко И.Г., Сафин Р.С., Светашова Е.С. К выбору технологических режимов очистки сточных вод от красителей с использованием нерастворимых анодов. - В кн.: Сооружения по очистке природных и сточных вод. Межвузовский тематический сборник трудов, № 7. - Л.: ЛИСИ, 1977. - с.87-94.
3. Светашова Е.С. Ильина О.М., Гутнева Е.И. К вопросу электрохимической очистки сточных вод от органических производств. - В кн.: Исследование систем и сооружений водоснабжения и канализации. Межвузовский тематический сборник трудов, № 6. - Л.:ЛИСИ, 1977. - С. 143-146.
4. Бек Р.Ю., Пеницкая М.В., Коган Б.И., Козина А.А., Дюкова И.В. Электрохимическая очистка промышленных сточных вод от ксантогенатов и цианидов. Цветные металлы, 1982, № 2, с.97-99.
5. Вознок С.Т., Рогов В.М., Швецова Т.Л., Шматько Е.М. Разработка электрохимического способа улучшения иригационной пригодности сточных вод. - В кн.: Новые методы и сооружения для водоотведения и очистки сточных вод. - Л.: ЛИСИ, 1980. - С. 115-120.
6. Мусакин Д.А., Олейник М.С., Шуйсней Д.Б., Доильницын В.А. Очистка сточных вод от комплексонов и комплексанатов электрохимическим окислением. Исследования по химии, технологии и применению радиоактивных веществ. - Л., 1981, с. 140-142.
7. Краснобордоко И.Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. - Л.: Химия, 1988.-192 с.ил.
8. Cocheci Vasile, Radovan Ciprian, Radovan Maria, Boerin Carman. Study of electrochemical treatment of high organic charged waters, with bad dioxide and graphite anodes, "2nd Nat. Congr. Chem. Bucharest, 7-10, Sept, 1981, abstr. Part 2", p.428-429.
9. Cocheci Vasile и др. Correlation of electrode processes a criterion to guide and analyse an electrochemical treatment process of some organic charged waters, with insoluble anodes "2nd

- Nat. Congr. Chem. Bucharest, 7-10, Sept, 1981, absts. Part ????. S.1, s.a.431-432.
10. Sternberg Solomon и др. Purification of residual Waters by electrochemical oxidation "2nd Nat. Congr. Chem., Bucharest, 7-10, Sept, 1981, abstr. Part.2", S.1, s.a.429.
11. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. - М.: Изд. МГУ, 1969. - 154 с.
12. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. - Киев: Наукова думка, 1980.- 564 с.
13. Вощенко З.С. Методика определения гуминовых веществ в природных водах. АКХ им.Памфилова. Инф. письмо № 21. - Л., 1954.- 8с.
14. Шевченко М.А. Физико-химическое обоснование процессов обесцвечивания и дезодорации воды. - Киев: Наукова думка, 1973.-131 с.

УДК 628.337

Яловая Н.П.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ДЛЯ НЕБОЛЬШИХ АВТОНОМНЫХ ОБЪЕКТОВ

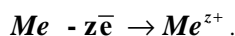
### ВВЕДЕНИЕ

Реализация мероприятий Государственной программы по водоснабжению и водоотведению «Чистая вода» на 2006-2010 годы направлена на решение одной из важнейших социальных задач – обеспечение населения качественной питьевой водой и создание благоприятных условий для проживания населения. Для городских районов эта задача или уже решена, или ее решение находится на стадии завершения. А в сельской местности труженикам села, видимо, еще долго придется пользоваться некачественной водой. Так, менее 1 % систем сельскохозяйственного водоснабжения имеют станции обезжелезивания, в остальных вода подается с содержанием железа, не удовлетворяющим требованиям Санитарных правил и норм (СанПиН) РБ [1]. Сельское население использует воды первых от поверхности земли водоносных горизонтов с помощью шахтных и трубчатых колодцев. В 85 % используемых колодцах вода характеризуется неблагоприятными санитарно-бактериологическими показателями – бактерии группы кишечных палочек достигают 100 ПДК, а более чем в 50 % случаях содержание нитратов и нитритов в 2-3 раза превышает гигиенические нормативы. Свыше 50 % централизованных систем питьевого водоснабжения не имеют необходимых сооружений подготовки воды до нормативных показателей [2]. Поэтому большую актуальность приобретает внедрение новых экологичных технологий улучшения качества воды.

### 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Прогрессивным направлением в технологии водоподготовки в настоящее время является разработка и использование электрокоагуляционных процессов, в основе которых лежит анодное растворение металлов и образование нерастворимых гидроксидов с повышенной адсорбционной активностью к загрязнениям воды (электрогенерированных коагулянтов).

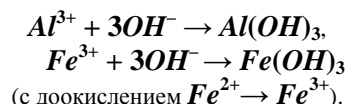
В качестве растворимых применяют электроды, на которых при пропускании электрического тока происходит реакция ионизации металлов:



Согласно теории электрохимической коррозии, при использовании в качестве анода алюминия или железа наиболее вероятными реакциями в природной воде могут быть [3,4,5]:

- анодное растворение:
 
$$Al - 3\bar{e} \rightarrow Al^{3+},$$

$$Fe - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+};$$
- образование нерастворимых гидроксидов (электрогенерированных коагулянтов):



На алюминиевом или железном катоде в природной воде могут протекать следующие электрохимические процессы:

- деполяризация мигрирующими ионами:
 
$$H^+ + \bar{e} \rightarrow H^0,$$

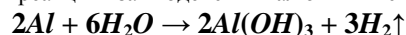
$$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+};$$
- деполяризация нейтральными молекулами:
 
$$O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$$
 (в щелочной среде),
 
$$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$$
 (в кислой и нейтральной среде),
 
$$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-;$$
- восстановление ионов металлов и оксидных пленок:
 
$$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe^0,$$

$$Fe_3O_4 + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 3FeO + 2OH^-;$$
- восстановление органических соединений:
 
$$RO + 4\bar{e} + 4H^+ \rightarrow RH_2 + H_2O,$$

$$R + 2\bar{e} + 2H^+ \rightarrow RH_2,$$

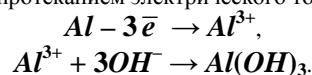
где  $R$  - радикал или молекула органического соединения.

Кроме того, на алюминиевом катоде может протекать химическая реакция взаимодействия алюминия с водой [6]



за счет значительного повышения pH (до 10,5-12) в прикатодном слое во время электролиза и растворения защитной пленки оксида  $Al_2O_3$ .

Электрохимическое растворение металлов включает в себя две основные группы процессов: растворение за счет внешнего тока (анодное растворение металла) и химическое растворение за счет химического взаимодействия с компонентами электролита (коррозионные процессы). Например, на алюминиевом аноде могут протекать химические реакции, непосредственно не связанные с протеканием электрического тока [5,7]



Как видно из приведенных реакций, электрокоагуляционные методы в водоподготовке являются экологически чистыми, исключая вторичное загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными для реагентных методов. Они давно привлекают исследователей и практиков разных стран и характеризуются компактностью установок, легкостью регулирования параметров, возможностью автоматизации процесса и удаления из воды отдельных загрязнений.

Яловая Наталья Петровна, доцент каф. инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

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