

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 трехразмерным 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 обесцвечивания и дезодорации воды. – Киев: Наукова думка, 1973. – 131 с.
8. Кожин, 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., Андрюк 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 экономить 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.

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

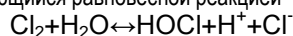
Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология

Характеристика окислителей, применяемых для очистки природных вод. Опыт токсиколого-гигиенической и технологической эффективности использования окислителей показывает, что наиболее важным является выбор окислителя для очистки воды от загрязнителей. При этом необходимо учитывать не только величину окислительно-восстановительного потенциала, но и другие факторы, оказывающие существенное влияние на эффективность очистки: степень и характер химического загрязнения воды, ее состав, наличие природных соединений, таких как гуминовые и сложные фенолы, величина pH воды и др.

В практике очистки воды наибольшее распространение получили такие окислители, как хлор и озон. Наряду с ними в некоторых случаях для дезодорации и обеззараживания воды используются также перманганат калия и перекись водорода. Эти вещества относятся к окислителям общего значения. Они широко используются для окисления многих органических соединений с целью их деструкции, синтеза и установления строения [1].

В обычных условиях хлор представляет собой газ желтого цвета, хорошо растворимый в воде. В водных растворах хлора протекает гидролиз, являющийся равновесной реакцией



Окислительное действие хлора проявляется во многих реакциях. Установлено, что кинетика действия того или иного агента активного хлора не всегда определяется величиной его окислительного потенциала. Более существенное значение для способа скорости окисления имеет возможность образования различных активных форм окисляемого вещества, а также промежуточных веществ активного хлора с органическими соединениями [2].

Хлорирование воды приводит к ее обеззараживанию и обесцвечиванию. Однако при хлорировании воды, цветность которой обусловлена наличием в ней гуминовых и фульвокислот, образуются хлорорганические соединения, способствующие ухудшению санитарно-гигиенических показателей ее качества; именно водный гумус ответственен за появление галогенорганических соединений в питьевой воде. Отмечено, что если природные ГК и ФК безвредны, то при взаимодействии с хлором они становятся потенциально опасными для здоровья человека [3, 4].

На количество хлорорганических веществ и интенсивность их образования влияет множество факторов, в частности природа органических веществ в исходной воде, температура, время года, продолжительность контакта с хлорирующим агентом, pH среды и др. Вследствие влияния большого числа факторов трудно предсказать состав возможных продуктов.

Помимо присутствующих в исходной воде органических соединений природного происхождения, на содержание галогенорганических соединений оказывает влияние и загрязнение водоемов продуктами деятельности человека. Так, в работе [5] выявлено значимое влияние уровня концентрации нефтепродуктов в природной воде на количество образующегося в ней хлороформа.

Кроме того, на концентрацию образующихся хлорорганических соединений существенное влияние оказывает содержание в исходной воде планктона, а также неорганических примесей воды (бромидов и соединений йода).

Все эти факторы делают невозможным применение хлора для очистки природных вод, содержащих органические загрязнения природного и антропогенного характера. Кроме того, причиной интенсивного поиска новых эффективных окислителей, способных повысить уровень очистки воды, является и то, что хлор и хлорсодержащие соединения обладают высокой токсичностью. А необходимость транспортировки, хранения и применения на водопроводных станциях значительного количества жидкого хлора, а также сбросы этого вещества и его соединений в окружающую среду обуславливают высокую экологическую опасность.

В последнее время широко обсуждается возможность замены хлора в процессе подготовки питьевой воды озоном. Основанием для такого рассмотрения послужили некоторые преимущества озона по сравнению с другими окислителями, применяемыми в технологии водоподготовки. Озон принадлежит к числу наиболее сильных окис-

лителей – его окислительный потенциал в кислой среде равен 2,076 В. В разбавленных растворах, при обычной температуре он распадается очень медленно. Ускоряется распад нагреванием, ультрафиолетовым облучением, контактом с окислами некоторых металлов. Взаимодействие озона с органическими веществами соединениями в воде изучено достаточно подробно [6].

Озонирование эффективно удаляет ряд органических и неорганических загрязнений природного и антропогенного происхождения, таких как фенолы, нефтепродукты, амины, пестициды, СПАВ и др. С помощью озонирования можно уменьшить концентрацию хлорорганических соединений, образующихся при предварительном хлорировании. Озон может применяться при очистке цветных вод, удаляет комплексные органические соединения железа и марганца. К числу преимуществ можно отнести компактность озонаторных установок и возможность автоматизировать процесс обработки воды. Однако наряду с высокой эффективностью применения метода озонирования для очистки воды в ряде случаев имеет место специфический характер действия озона, когда предварительное озонирование может ухудшить процессы коагуляции и хлопьеобразования, в результате в очищенной воде повышается мутность и концентрация остаточного алюминия [7].

Серьезной проблемой при использовании озона является образование побочных продуктов окисления – более токсичных, чем изначальные загрязнители природных вод. Выявлено [8], что продуктами реакции озона с содержащимися в воде природными органическими веществами являются альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, бромсодержащие тригалометаны (включая бромформ), броматы (в присутствии бромидов), бромуксусная кислота.

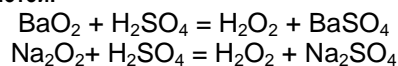
Помимо этого, озонирование относится к наиболее дорогостоящим методам водоподготовки, так как требует высоких начальных расходов на оборудование и значительных затрат на обучение операторов и обслуживание установок. Отмеченное выше требует внимательного подхода к применению озона для очистки воды и в каждом случае его обоснованного выбора на основе проведения технологических исследований и изучения взаимодействия озона с другими технологическими методами очистки воды.

Соли семивалентного марганца также являются сильными окислителями. Процесс окисления перманганатом калия может протекать как в кислой среде (при этом Mn^{+7}) – легко восстанавливается до соответствующих солей Mn^{+2} , $E=1,52$ В), так и в нейтральной и щелочной средах – в этих случаях Mn^{+7} восстанавливается до MnO_2 ($E=0,58$ В). Последний, находясь в растворе в коллоидном состоянии, может способствовать удалению органических веществ за счет процессов адсорбции. Окисление органических соединений перманганатом калия при разных pH протекает по различным механизмам, выяснение которых затруднено из-за сложной кинетики процесса.

Пероксид водорода, применяемый для окисления органических веществ, в чистом виде представляет собой бесцветную густую жидкость со слабокислой реакцией. Он является сильным окислителем, в кислой среде его окислительный потенциал равен 1,77 В.

Использование пероксида водорода в технологии водообработки стало возможным благодаря освоению химической промышленности удобных и дешевых способов получения этого реагента.

Практически пероксид водорода проще всего получать взаимодействием пероксида натрия или бария с разбавленной серной кислотой:



От одновременно образующихся нерастворимых в воде BaSO_4 или Na_2SO_4 жидкость может быть освобождена фильтрованием.

Мировое производство пероксида водорода в настоящее время основано на каталитическом восстановлении.

Применяют пероксид водорода в виде 30–35% водного раствора. Реакция разложения пероксида водорода – экзотермическая.

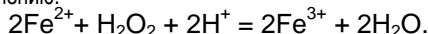
Как окислитель, пероксид вступает в реакции по одному из следующих механизмов: 1) ионный; 2) перенос кислорода неорганиче-

скими веществами и органическими пероксидами; 3) перенос электрона; 4) свободнорадикальный, обычно в присутствии металлов.

Перспективное внедрение пероксида водорода в технологию очистки природных и сточных вод объясняется его преимуществами по сравнению с другими окислителями.

- эффективен в широком диапазоне pH;
- окислительный потенциал выше, чем у хлора и перманганата калия ($E=1,77$ В);
- хорошо растворим в воде, при разложении не образует побочных продуктов, загрязняющих воду;
- способен разрушать хлорорганические соединения в воде;
- эффективен для удаления соединений железа и серы;
- обладает бактерицидными свойствами;
- не требует дополнительного оборудования для введения в обрабатываемую воду.

В настоящее время достаточно хорошо изучена эффективность пероксида водорода по обезжелезиванию подземных вод. Взаимодействие пероксида водорода с ионами Fe^{2+} протекает по следующему уравнению:



Образующиеся в результате реакции окисления ионы Fe^{3+} при последующей фильтрации и pH больше 6,8 осаждаются в виде гидрата железа.

Достаточно часто пероксид водорода используется для окисления соединений азота и хлора, а также при обезвреживании различных органических соединений [9].

Анализ литературных источников показал перспективным направлением исследования по внедрению пероксида водорода для обезвреживания поверхностных вод и интенсификации коагуляционной обработки воды.

Экспериментальные исследования удаления органических примесей природных вод. На рисунках 1, 2 представлены зависимости остаточной цветности воды от дозы алюминий гидроксид хлорида при различных концентрациях пероксида водорода и сульфата железа как результат проведенных опытов и полученного уравнения регрессии, которое описывает совместное влияние доз пероксида водорода, сульфата железа и АГХ на обезвреживание воды р. Мухавец [10].

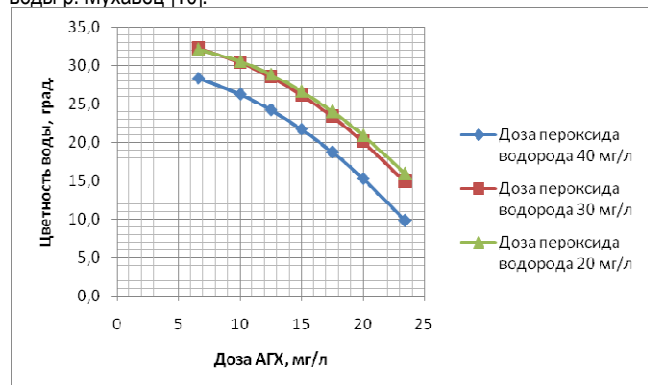


Рис. 1. Влияние дозы АГХ на остаточную цветность воды р. Мухавец при различных дозах пероксида водорода

Полученные зависимости описывают возможности применения пероксида водорода для интенсификации коагуляционной обработки воды новыми коагулянтами, в частности, алюминий гидроксид хлоридом.

Заключение. В целях более масштабного использования в промышленном водоснабжении водных ресурсов из поверхностных источников, в связи с трудностями по обезвреживанию таких вод,

целесообразно применять окислительные методы в технологии водоподготовки.

Рассмотрены основные окислители, применяемые для очистки воды, проведена их сравнительная характеристика, выявлены достоинства и недостатки.

Обоснована возможность применения пероксида водорода для интенсификации процессов очистки поверхностных вод в целях технического водоснабжения.

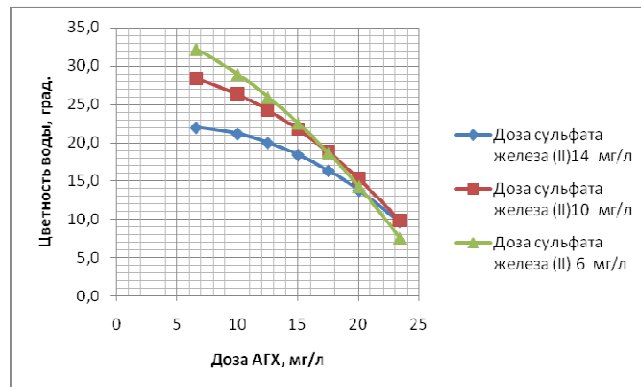


Рис. 2. Влияние дозы АГХ на остаточную цветность воды р. Мухавец при различных концентрациях сульфата железа

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шевченко, М.А. Окислители в технологии водоподготовки / М.А. Шевченко, П.В. Марченко, В.В. Лизунов. – К.: Наукова Думка, 1979. – 175 с.
2. Шилов, Е.А. Кинетика и механизм реакций активного хлора с органическими соединениями. Окисление окислителей / Е.А. Шилов, А.А. Ясников // Укр. хим. Журнал. – Вып. 6. – 1952. – 18 с.
3. Кузубова, Л.И. Химические методы подготовки воды (хлорирование озонирование, фторирование) / Л.И. Кузубова, В.Н. Кобриня – Новосибирск: СО РАН, ГННТБ, НИОХ. – 1996. – Серия «Экология» – № 42. – 132 с.
4. Прокопов, В.А. Влияние отдельных факторов на образование тригалогенметанов в хлорированной воде / В.А. Прокопов // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, № 9–10. – С. 633–640.
5. Гюнтер, Л.И. Влияние органических примесей в природной воде на образование токсичных летучих галогеналканов при ее хлорировании / Л.И. Гюнтер, Л.П. Алексеева, Я.Л. Хромченко // Химия и технология воды, 1986. – Т. 8. – № 1. – С. 37–41.
6. Шевченко, М.А. Реакции озонирования в водных растворах / М.А. Шевченко, В.В. Гончарук, Б.К. Кержнер // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9. – № 4. – С. 334–346.
7. Драгинский, В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, С.В. Гетманцев. – М.: Науч. изд, 2005. – 576 с.
8. Драгинский, В.Л. Образование токсичных продуктов при использовании различных окислителей для очистки воды / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002. – № 2. – С. 9–13.
9. Кисленко, В.Н. Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода / В.Н. Кисленко, А.А. Берлин // Успехи химии, 1991. – Т. 60. – № 5. – С. 949–981.
10. Экспериментальные исследования удаления органических примесей природных вод коагулированием и каталитическим окислением в целях технического водоснабжения / Б.Н. Житенев, С.В. Андреев // Вестник БрГТУ. – 2012. – № 2: Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика. – С. 32–36.

Материал поступил в редакцию 25.03.13

ZHYTENEV B.N., ANDREYUK S.V. The characteristic of the oxidizers applied to purification of natural waters for technical water supply

In article chemical oxidizers for preparation of river waters for the purpose of technical water supply are described.