

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОДЫ ИНДУСТРИАЛЬНОЙ АКВАКУЛЬТУРЫ

И.В. Войтов, ректор, д.т.н., профессор,
В.Н. Штепа, заведующий кафедрой безопасности
жизнедеятельности, д.т.н., доцент,

А.А. Черник, заведующий кафедрой химии, технологии
электрохимических производств и материалов электронной
техники, к.т. н., доцент

Учреждение образования «Белорусский государственный
технологический университет», Минск, Беларусь

Проанализированы основные характеристики Advanced oxidation processes, которые являются перспективными направлениями очистки высококонцентрированных сточных вод; выделен ключевой недостаток такого подхода – незначительное пролонгированное действие гидроксильных (ОН) радикалов. Предложено использовать для генерации активных соединений, эффективно разрушающих загрязнители водных растворов, электрохимические преобразования; оценено применение электролиза при очистке сточных вод; среди перспективных приёмов выделена генерация «in situ» реагентов. Создана схема соединения электролизёров (генерация под давлением и получение реагентов из металлической стружки) и обоснована методика кондиционирования технологической воды установки по промышленному выращиванию гидробионтов. Проведен комплекс экспериментальных исследований, который подтвердил наличие синергетического эффекта комплексного внедрения электролизных процессов для окисления и коагуляции загрязнителей; зафиксирован пролонгированный эффект электрохимического воздействия на примере редукции азота аммонийного и нитритов.

Введение

Защита водного бассейна от загрязнения промышленными сточными водами наиболее полно реализуется при внедрении оборотных циклов водоснабжения. Однако организация оборотного водоснабжения с использованием сточных вод (далее – СВ) на предприятии возможна только при условии их глубокой очистки от токсичных ингредиентов.

При водоподготовке и очистке сточных вод используются многие физические, биологические и химические процессы [1, 2]. Химическое

воздействие на загрязнители [3] обеспечивает трансформацию, которая может разрушить определенные соединения и компоненты посредством реакций окисления и восстановления. Однако некоторые загрязнители, обнаруженные в сточных водах, в том числе микропластики и лекарственные препараты, устойчивы к традиционно применяемым способам. Именно с целью повышения качества редукции созданы усовершенствованные процессы окисления Advanced oxidation processes (далее – AOPs) – высокоэффективные подходы, которые ускоряют окисление и разложение широкого спектра органических и неорганических веществ, устойчивых к традиционным методам обработки. Принцип AOPs: производство радикалов на месте («in situ»), которые, в свою очередь, разлагают целевые загрязнители до очень низкого уровня; большинство AOPs основаны на производстве гидроксильных (далее – OH) радикалов из-за их высокой реакционной способности.

Текущие и перспективные исследования нацеливаются на поиск других, более селективных соединений для целевого удаления загрязняющих веществ. Также гидроксильные элементы могут быть получены в системах с комбинированным использованием [4, 5]: ультрафиолетового излучения/пероксида водорода, озона/пероксида водорода, ультрафиолетового излучения/озона, реагента Фентона (двухвалентное железо и пероксид водорода), диоксида титана/ультрафиолетового излучения и другими способами; ряд исследований также включают использование хлора в присутствии УФ-излучения.

Соответственно, крайне актуальным является продолжение создания новых AOPs-процессов с максимизацией последствий, например, с использованием электрохимических решений.

1. Оценка электрохимических способов очистки водных растворов от загрязнителей

Реагентные методы очистки сточных вод позволяют довести содержание загрязнений, в том числе ионов тяжелых металлов, в растворе до величин сопоставимых с предельно-допустимыми концентрациями (далее – ПДК) для воды водоемов санитарно-бытового водопользования. Вместе с тем, использование реагентов для вывода загрязнений из жидкой фазы приводит к увеличению общего содержания очищенного раствора и затрудняет его использование в оборотных системах водопотребления. Электрохимическая обработка реализуется, как с нерастворимыми (инертными) анодами, так и с растворимыми. Для удаления из сточных вод различных растворимых и диспергированных веществ используют процессы анодного окисления и

каждого восстановления, электрокоагуляции, электрофлотации и электродиализа [6, 7]. Все они проходят на электродах при пропускании через СВ постоянного тока. При этом электрохимические методы позволяют извлекать из водных растворов ценные продукты при относительно простой автоматизации без использования химических реагентов (минимизации их применения). Процесс может проходить в электролизерах с диафрагмой, в которых, кроме основных процессов электрохимического окисления и восстановления, одновременно протекают электрофлотация, электрофорез и электрокоагуляция. Основными преимуществами электрохимических методов являются: компактность и простота эксплуатации, отсутствие реагентного хозяйства.

При использовании перерастворимых электродов может проходить коагуляция в результате электрофоретических явлений и разряда заряженных частиц на электродах, в результате чего в растворе образуются вещества (хлор, кислород), разрушающие сольватные слои на поверхности коллоидных частиц. Такой процесс целесообразно применять для очистки вод при низком содержании коллоидных частиц и их низкой стойкости.

Для обработки водных растворов, содержащих высокостойкие загрязнения, производят электролиз с использованием растворимых стальных или алюминиевых анодов. Под влиянием тока проходит растворение металлов, вследствие чего в воду переходят катионы железа или алюминия, взаимодействующие с гидроксильными ионами с образованием гидроксидов металлов. Электрокоагуляцию рекомендуют внедрять в нейтральной и слабощелочной среде, причем затраты электричества на растворение металлов незначительны.

Эффективность этих таких способов водообработки оценивается рядом факторов: плотность тока, напряжение, коэффициент полезного использованного напряжения, выход по току, выход по энергии. Применение данных методов предпочтительно в первую очередь на предприятиях в условиях острой нехватки производственных площадей; расположенных в отдаленных и бездорожных районах; при обработке сточных вод, расход которых не превышает 50–80 м³/час.

2. Методика экспериментальных исследований использования электролизных процессов для окислительной очистки сточных вод от азотистых соединений

Объектом исследования был водный раствор из установки замкнутого водоснабжения по выращиванию гидробионтов. Удаление азотистых соединений для такого технологического объекта является важной

технологической задачей, поскольку загрязнение воды токсическими соединениями азота в основном связано с выделением рыбами производных аммония – практически единственного азотсодержащего продукта катаболизма аминокислот [9, 10]. В результате превращений ионов аммония возникают другие токсические соединения азота – нитриты и аммиак. Аммиак является главным стрессообразующим фактором. У рыб, наиболее подверженных стрессу (ослабленные экземпляры), блокируется дыхательный центр, и наступают необратимые явления, приводящие к гибели. Согласно существующему отраслевому стандарту (ОСТ 15.372-87) максимальное содержание азота в форме аммиака и нитритов при выращивании осетровых не должно превышать соответственно 0,05 и 0,02 г/м³.

Соответственно, для эффективной очистки водных растворов индустриальной аквакультуры, включая их сточные воды, целесообразно использовать комбинированные способы удаления загрязнителей при этом выбор технологий необходимо осуществлять в соответствии со следующими принципами: применение технических решений, обладающих высокой эффективностью и соответствующих технико-экономическим требованиям.

В экспериментальных исследованиях воду подвергали обработке электрохимической обработке в установке, представленной на рисунке 1, а также химической реагентной коагуляции 40 % раствором FeCl₃.

В электрохимической установке обрабатываемая вода сначала подвергалась воздействию генерируемых окислителей в бездиафрагменном электролизёре (3) работающем под давлением 2 бара, а затем проходила через электрокоагулятор с железными электродами (5) и направлялась в ёмкость-седиментатор (1).

Электролизер (3) работал при следующих параметрах: сила тока 20 А, напряжение – до 48 В, давление – 2 бар, анод – графит, катод – нержавеющая сталь. Сила тока на электрокоагуляторе (5) – 6 А, напряжение – 48 В (анод – металлическая стружка, катод – нержавеющая сталь). Скорость потока – 2 м³/сутки. Объем жидкости в ёмкость-седиментаторе четырёхкратно пропускаться через установку.

Параллельно (контрольно) выполнялась химическая коагуляция с использованием FeCl₃ (доза – 1,75 мл/л), раствор перемешивался в течение 5 минут и выполняли дальнейшую седиментацию.

Анализировались следующие показатели водного раствора: pH, окислительно-восстановительный потенциал (далее – ОВП), концентрация аммонийного азота и концентрация нитритов. Анализ проб для оценки состава проводился трижды: сразу после обработки, через 3 часа после обработки, на следующий день после обработки (через 12 часов).

Оценка физико-химических показателей качества водных растворов осуществлялась в лабораторных условиях согласно методике Лурье.

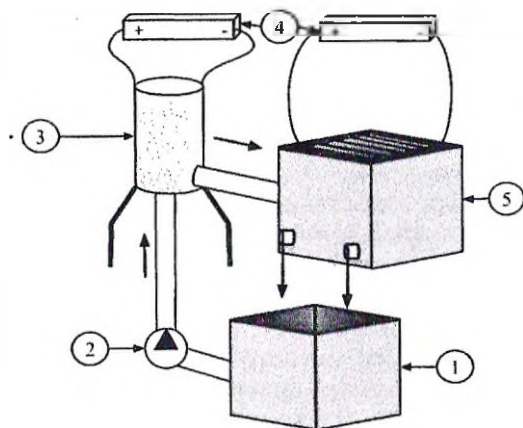


Рисунок 1 – Структура технологических элементов экспериментальных исследований очистки водных растворов аквакультуры с использованием электрохимически сгенерированных окислителей и коагулянтов:

1 – ёмкость-седimentатор, 2 – насос, 3 – бездиафрагменный электролизёр работающий под давлением, 4 – источник постоянного тока, 5 – бездиафрагменный электролизёр, генерирующий железосодержащий окислитель и коагулянт

3. Результаты экспериментальных исследований использования электролизных процессов для очистки сточных вод от азотистых соединений и их обсуждение

Результаты электролизной очистки водных растворов представлены на рисунке 2.

Анализ результатов демонстрирует следующие тенденции при обработке водных растворов промышленной аквакультуры, в том числе пролонгированного характера (рисунок 2):

– во всех случаях со временем, в результате биохимических процессов, имеет место увеличение водородного показателя раствора с 7,8 до 8,35–8,45 через 12 часов; при этом в результате электрохимической обработки изначально вода подкисляется с 7,8 до 6,9–7,1;

– ОВП после электролизного воздействия смещается от параметров более оптимальных для анаэробного брожения до положительных значений такого потенциала (или близких к нему); через 12 часов происходит обратное снижение ОВП с приближением до -100 мВ; вместе с тем после электролизного воздействия его значения на 20 % выше чем у исходной и той, что получена в результате химической коагуляции хлоридом железа;

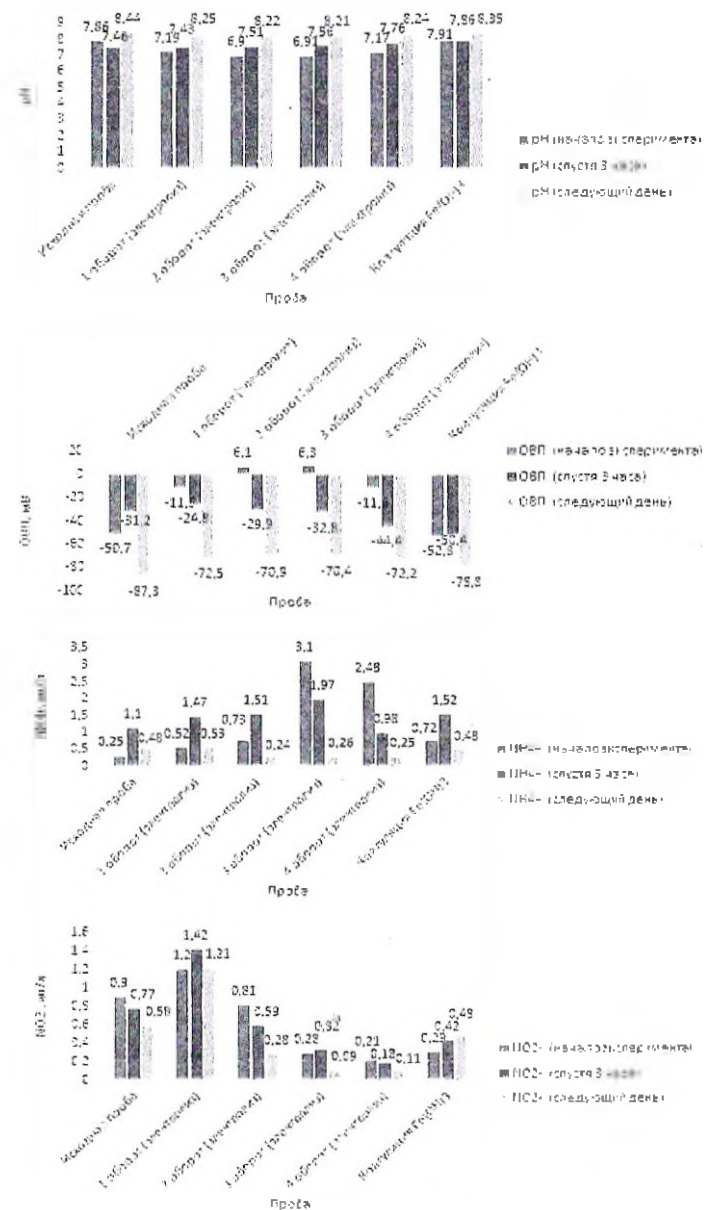


Рисунок 2 – Результаты экспериментальных исследований использования электролизных процессов для очистки сточных вод промышленной аквакультуры

– перед оценкой изменений концентрации азота аммонийного необходимо отметить наличие в водном растворе большого количества взвешенных органических частиц (экскременты гидробионтов, остатки корма), которые в результате электрохимических преобразований запускают механизмы дополнительные формирования азота аммонийного (аммонификация и схожие взаимодействия); при этом по результатам второго, третьего и четвертого оборотов (через 12 часов после очистки) концентрация азота аммонийного ниже на 50 %, чем у исходной пробы и после химической коагуляции. Через три часа после обработки наоборот имеет место увеличение значения – что свидетельствует о наличии в этот период в водных растворах окислительного воздействия на поллютанты, причём с эффектом постдействия и пролонгированного эффекта;

– окислительное воздействие созданной электролизной системы подтверждается и очень эффективной редукцией таких токсикантов как нитриты – через 12 часов его концентрация в исходном растворе в 5 раз выше, чем в растворах после электрохимической обработки.

Заключение

Обоснование и создания новых технологий с максимизацией последствий, например, с использованием электрохимических решений является крайне актуальной задачей. К таким способам относится электролизная генерация «in situ» соединений железа окислителей, когда их совместное (синергетическое) использование значительно сокращает время укрупнения и осаждения коллоидных частиц; тем самым уменьшаются габариты установки, увеличивается производительность и повышается ресурсоэффективность очистных сооружений в целом, если электролизёры, например, конфигурировать совместно с аэротенками.

Оценка результатов обработки водных растворов индустриальной аквакультуры продемонстрировала наличие пролонгированного окислительного эффекта: ускоренная аммонификация, значительное снижение концентрации азота аммонийного (порядка 20 %), крапное снижение концентрации нитритов (в 5 раз), повышение ОВР.

Дальнейшие исследования актуально нацелить на создание схем и конструкций многоагрегатных электролизёров способных функционировать в промышленных условиях.

Список литературы

1. Dereszewska, A. The Effect of Anionic Surfactant Concentration on Activated Sludge Condition and Phosphate Release in Biological Treatment

Plant [Electronic resource] / A. Dereszewska. – Mode of access: <https://doi.org/10.15244/pjoes/28640>. – Date of access: 12.01.2024.

2. Stasinakis, A.S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review // Global NEST Journal. – 2008. – Vol. 10 (3). – P. 376–385.

3. Costa, E. P. New trend on open solar photoreactors to treat micropollutants by photo-Fenton at circumneutral pH: Increasing optical pathway [Electronic resource] / E.P. Costa [et al.]. – Mode of access: https://www.researchgate.net/publication/338216667_New_trend_on_open_solar_photoreactors_to_treat_micropollutants_by_photo-Fenton_at_circumneutral_pH_Increasing_optical_pathway. – Date of access: 12.01.2024.

4. Shtepa, V. Rationale for the Combined Use of Biological Processes and AOPs in Wastewater Treatment Tasks / V. Shtepa [et al.] // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11, Iss. 16. – Art. 7551.

5. Muller, E. Über die Elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und Ihre Abhängigkeit vom Anodenmaterial / E. Muller., F. Spitzer // Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. – 1905. – T. 11. – №. 50. – P. 917–931.

6. Bouzek, K. Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions / K. Bouzek [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2001. – T. 31, №. 11. – P. 1185–1193.

7. Taguchi, S. Kinetic study of nitrate reduction on Pt (1 1 0) electrode in perchloric acid solution / S Taguchi, J. M. Feliu // Electrochimica Acta. – 2008. – T. 53, №. 10. – С. 3626–3634.

8. Аракчеев, Е.Н. Современная перспективная технология обеззараживания воды и стоков / Е.Н. Аракчеев [и др.] // Гигиена и санитария. – № 4. – С. 25–31.

9. Штепа, В.Н. Инновационные технологии очистки многокомпонентных водных растворов с противодействием чрезвычайным ситуациям техногенного происхождения / В.Н. Штепа, А.Б. Шикунец // Природнае асяроддзе Палесся і перспектывы развіцця: зборнік навуковых прац / Палескі аграрна-экалагічны інстытут НАН Беларусі. – Вып. 14. – Брэст: Альтэрнатыва, 2022. – С. 184–187.

10. Штепа, В.Н. Использование электролизных процессов в безреагентной водоочистке: удаление сероводорода, органического железа, синтетических поверхностно-активных веществ / В.Н. Штепа, Н.А. Заец, Д.Г. Алексеевский // Энергетика і аўтаматика: навуковий журнал. – 2021. – № 2. – С. 52–68.