

УДК 628.543:614.8

Филипчук В. Л., д.т.н., професор, Шаталов О. С., к.с.-г.н., доцент
(Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

БЕЗПЕКА ЕКСПЛУАТАЦІЇ УСТАНОВОК ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

Наведені процеси, які призводять до виникнення небезпечних чинників при роботі установок для електрохімічного очищення стічних вод та заходи і засоби їх безпечної експлуатації.

Ключові слова: електрореактори, небезпечні чинники, шкідливі гази, електричний струм, заземлення.

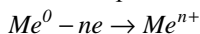
Електрохімічні методи очищення стічних вод промислових підприємств набули широкого поширення у кінці 80-х років минулого сторіччя. Причинами цього були відносно невисока вартість електроенергії, зменшення кількості або повна відмова від застосування хімічних реагентів, простота обслуговування, компактність водоочисних установок.

Поступово, по мірі здорожчення електроенергії електрохімічні методи почали замінюватись фізико-хімічними. Однак протягом останніх років електрохімічні методи очищення знову набувають поширення. Це пояснюється значним подорожчанням хімічних реагентів, таких як окисники, відновники, кислоти, луги, коагулянти, флокулянти; зниженням «вторинного» забруднення очищеної води аніонами та катіонами солей внаслідок відмови від використання хімічних реагентів, що позитивно впливає на екологічну безпеку підприємств; розширення можливості повторного використання очищеної води у виробництві, оскільки загальна мінералізація і особливо аніонний склад водної фази не тільки не змінюється, а у ряді випадків навіть зменшується; можливість комплексного очищення мінералізованих багатокомпонентних стічних вод різних за якісно-кількісним складом за рахунок сорбції та співосадження домішок [1].

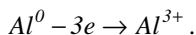
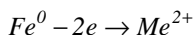
В той же час, питання безпечної експлуатації установок для електрохімічного очищення води в залежності від комплексного впливу на обслуговуючий персонал небезпечних та шкідливих чинників в літературі практично не розглядалися.

Метою даної роботи є комплексний аналіз безпечної експлуатації установок для електрохімічного очищення стічних вод промислових підприємств.

Найбільш поширеним методом електрохімічного очищення води є введення у стічну воду коагулюючих катіонів алюмінію або заліза шляхом електролізу, який проводиться в електрохімічних ректорах (електрокоагуляторах). Цей процес, відомий як «електрокоагуляція», здійснюється шляхом іонізації (електрохімічного розчинення) металевих анодів під дією постійного електричного струму [2] згідно реакції



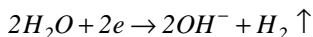
або



Іони металу при взаємодії із молекулами води утворюють гідроксиди, які мають підвищені сорбційні властивості до важких металів, органічних сполук та інших компонентів стічних вод, а також згідно наших досліджень сприяють вилученню аніонів хлору та сульфату (в середньому від 10 до 30%).

Оскільки при застосуванні залізних електродів вони іонізуються з утворенням двовалентного заліза, то електрокоагуляцію можна застосовувати для відновлення такого токсичного компоненту, як шестивалентний хром, з одночасною коагуляцією інших забруднюючих домішок, таких як нафтопродукти, мастила, поверхнево-активні речовини (ПАР), інші органічні домішки, тобто проводити комплексне очищення води.

Одночасно при електролізі на катодах відбувається відновлення молекул води



з утворенням бульбашок газоподібного водню та гідроксильних іонів, які сприяють підлужуванню стічної води, необхідного для осадження важких металів.

Перевагами електрокоагуляції є значне зменшення дози лужного реагенту для підлужування стічної води, просте регулювання необхідної для коагуляції дози іонів металів, яке полягає тільки в регулюванні величини електричного струму.

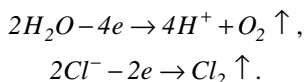
Окрім того, бульбашки водню контактують з утвореними гідроксидами металів і створюють з ними флококомплекси, які спливають на поверхню стічної води. Це значно зменшує (у 2-4 рази) тривалість процесу відділення завдяки стічній воді у порівнянні з відстоюванням, знижує вологість шламу до 89-92%, змінює структуру шламу, який значно простіше зневоднюється на спеціальному обладнанні (фільтрпресах, вакуум-фільтрах, фільтраційних мішках). Такий комплекс

сний процес носить назву «електрокоагуляція-флотація».

Однак суттєвим недоліком електрокоагуляції та електрокоагуляції-флотації є можливість пасивації та інкрустації електродів, що призводить до поступового зниження величини струму і затуханню процесу іонізації металу.

Як показали проведені нами дослідження, для запобігання цьому негативному явищу необхідно проводити регулярну зміну полярності постійного електричного струму в електрореакторах в залежності від кривої зміни величини струму, яка має синусоїдальний характер у часі. Періодичність переполюсовки вибирається для кожної стічної води експериментально і визначається висхідною і низхідною гілками кривої зміни електричного струму у часі таким чином, щоб не допустити зниження величини струму нижче допустимого.

В тому випадку, якщо в електрореакторі застосовуються нерозчинні електроди (графіт, платинірований метал, сталь з окисно-рутенієвим покриттям тощо), то відбувається тільки процес електрофлотації зависі бульбашками водню, а також бульбашками кисню і частково хлору, які виділяються на нерозчинних анодах, без введення коагулюючих іонів [3]



Електроди, що використовуються для електрофлотації, можуть розміщуватись в електрореакторах горизонтально, вертикально або комбіновано.

При концентрації хлоридів у воді до 100 мг/л вихід струмом газоподібного хлору не перевищує 10-15%, а при високих концентрація хлоридів досягає значно більших величин.

Зокрема, електроліз розчинів хлористого натрію (кухонної солі) з нерозчинними анодами застосовується для отримання газоподібного хлору та гіпохлориту натрію з метою знезараження природних і стічних вод. Перевагою цього методу є можливість виготовлення знезаражуючого реагенту на місці споживання і безпосередньо у час, необхідний для знезараження води.

Різновидністю цього методу є знезараження стічних вод прямим електролізом, сутність якого полягає у тому, що вода протікає безпосередньо через електролізер з нерозчинними анодами, на яких виділяється газоподібні хлор та кисень. Ці гази, розчиняючись у воді, призводять до окислення патогенної мікрофлори.

Основними небезпечними чинниками під час експлуатації установок для електрохімічного очищення води є можливість ураження електри-

чним струмом, виділення електролізних газів, в першу чергу хлору, утворення вибухопожежонебезпечних сумішей електролізних газів (водню) з повітрям та киснем, можливість утворення вторинних небезпечних речовин внаслідок взаємодії продуктів електролізу з компонентами стічних вод.

Розглянемо дію основних небезпечних чинників на обслуговуючий персонал установок для електрохімічного очищення води та засоби й заходи захисту.

Електролізні гази. Під час електрофлотації величина газовиділення (q_0) на нерозчинних анодах може бути розрахована за формулою [4]

$$q_0 = 3600 \frac{q_n I (273 + t)}{273 p_a Q}, \text{ м}^3/\text{м}^3, \quad (1)$$

де q_n – питоме газовиділення, $\text{м}^3/\text{Кл}$; I – сила струму, А; p_a – атмосферний тиск, $\text{кгс}/\text{см}^2$; t – температура води, $^{\circ}\text{C}$; Q – витрата стічних вод, $\text{м}^3/\text{год}$.

Співвідношення $3,6I/Q$ представляє собою витрату струму, яка виражена в $\text{Кл}/\text{л}$. Тоді q_0 може бути розрахована за залежністю:

$$q_0 = 1000 \frac{q_n D_c (273 + t)}{273 p_a}, \text{ м}^3/\text{м}^3, \quad (2)$$

D_c – витрата струму, $\text{Кл}/\text{л}$.

Тобто, об'ємна витрата газу при електрофлотації підвищується із збільшенням витрати струму.

Значення питомого виділення газоподібного хлору q_n , що є найбільш небезпечним, за нормальних умов в залежності від концентрації хлоридів у воді можуть бути прийняті за такими експериментальними даними (табл. 1).

Таблиця 1

Значення питомого газовиділення

Концентрація хлоридів, г/л	До 0.3	0.3-1	1-3	>3
Питоме газовиділення, $\text{м}^3/\text{Кл}$	$0,137 \cdot 10^{-6}$	$0,130 \cdot 10^{-6}$	$0,124 \cdot 10^{-6}$	$0,119 \cdot 10^{-6}$

Оскільки на нерозчинних анодах під час електролізу виділяються різні гази, в першу чергу кисень та хлор, то величина їх утворення характеризується таким показником, як вихід за струмом, який показує долю струму, що витрачається на виділення кожного газу.

Вихід за струмом електролізних газів визначається експериментально в залежності від їх електрохімічних еквівалентів, значення яких наведені в таблиці 2.

Загальна питома кількість газів, у тому числі водню, що виділяється на анодах та катодах під час електрофлотації визначається за експериментальними даними і залежить від складу стічних вод і концентрації забруднюючих речовин. Знаючи D_c , можна розрахувати q_0

$$q_0 = \frac{1000(k_{H_2}A_{H_2} + k_{O_2}A_{O_2} + k_{Cl_2}A_{Cl_2})D_c(273+t)}{273 p_a}, \text{ м}^3/\text{м}^3, \quad (5)$$

де $k_{H_2}, k_{O_2}, k_{Cl_2}$ – вихід струмом відповідно водню, кисню, хлору; $A_{H_2}, A_{O_2}, A_{Cl_2}$ – електрохімічний еквівалент відповідно водню, кисню, хлору при нормальних умовах.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості електролізних газів

Газ	Хімічний еквівалент, г-екв	Густина за нормальних умов, кг/м ³	Електрохімічний еквівалент		Розчинність у воді при температурі 0°C, м ³ /м ³
			10 ⁻⁶ , кг/Кл	10 ⁻⁶ , м ³ /Кл	
Водень	1,008	0,08988	0,01044	0,11615	0,0215*
Кисень	8,000	1,42895	0,0829	0,05801	0,0489*
Хлор	35,457	3,21400	0,3675	0,11434	4,610**

Примітки: 1- * - при парціальному тиску газів 0,1 МПа, 2- ** - при парціальному тиску хлору і тиску насиченої пари води 0,1 МПа.

При електрокоагуляції-флотації основним процесом на анодах є їхнє електрохімічне розчинення (іонізація). Тому процесами утворення газоподібних кисню і хлору можна зневажити. Тоді при електрокоагуляції-флотації (або електрофлотації) кількість водню, що виділяється на катоді, визначається за формулою:

$$V_{H_2} = 0,419 \frac{I}{1000}, \text{ м}^3/\text{год.}$$

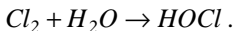
Відповідно величина q_0 визначається

$$q_0 = \frac{1000 k_{H_2} A_{H_2} D_c (273+t)}{273 p_a}, \text{ м}^3/\text{м}^3. \quad (6)$$

Вихід за струмом водню згідно з експериментальними даними приймається $k_{H_2} > 0,8-0,9$.

Найбільш небезпечним електролізним газом є *хлор*. Він важчий за повітря, але у суміші з ним може підніматись вгору. Безпосередній вплив хлору на очисних спорудах може полягати в тому, що він має

задушливу дію, а при попаданні на вологі поверхні (слизові оболонки очей, носа і дихальні шляхи) – подразнюючу дію, оскільки розчиняючись у волозі утворює сильний окисник – хлорноватисту кислоту (гіпохлорит натрію)



До первинних запальних змін зазвичай додається вторинна інфекція. Гостре отруєння розвивається майже відразу. При вдиханні середніх і низьких концентрацій хлору з'являються тиск і біль у грудях, сухий кашель, прискорене дихання, різь в очах, слъозотеча. Можливі бронхопневмонія, токсичний набряк легень, депресивний стан. У легких випадках одужання настає через 3-7 діб. Як віддалені наслідки спостерігаються катарит верхніх дихальних шляхів, рецидивний бронхіт, пневмосклероз. За тривалого вдихання невеликих концентрацій хлору спостерігаються аналогічні, але уповільнені форми захворювання. Гранично допустима концентрація хлору в повітрі виробничих приміщень – 1 мг/м³ [5].

Профілактика отруєнь хлором, в першу чергу, полягає у будівництві локальної (місцевої) природної вентиляції над поверхнею електрореактора (електролізера), який розміщується на висоті 50-60 см над його корпусом у вигляді зонти з витяжним трубопроводом, виведеним вище даху. Для зручності ремонту і обслуговування електрореактора зонти встановлюють рухомим із можливістю горизонтального повороту його за межі поверхні відсмоктування газу.

Особливістю *електролізного водню* є те, що він легший за повітря в 14,5 разів, може утворювати *вибухонебезпечні суміші* з повітрям (при електрокоагуляції) та з киснем і повітрям (при електрофлотації) – так званий гримучий газ. Найбільшу вибухонебезпечність цей газ має при об'ємному відношенні водню і кисню 2:1, або водню і повітря наближено 2:5, оскільки в повітрі кисню міститься приблизно 21%. Вибухонебезпечні концентрації водню з киснем виникають від 4% до 96% об'ємних, а при суміші з повітрям від 4% до 75 (74)% об'ємних [5].

Під час експлуатації на поверхні електролізера (електрокоагулятора) спостерігається накопичування значної кількості водню у вигляді великих бульбашок, оболонкою яких можуть служити ПАР та інші речовини. Тому біля електрокоагуляторів забороняється користування відкритим вогнем, паління цигарок, оскільки це може призвести до локальних мікровибухів. Внаслідок цього забороняється виконання електролізерів у напірному варіанті.

Для відведення водню з поверхні електрокоагуляторів застосовують місцеву вентиляцію, як і при виділенні хлору. Оскільки при елект-

рокоагуляції-флотації процес флотації завислих частинок відбувається газоподібним воднем, то шлам, який накопичується на поверхні флотатора, у своїй товщі також має бульбашки водню, які поступово виділяються у навколишнє середовище. Тому у приміщеннях встановлюють загальну припливно-витяжну примусову вентиляцію з десятикратним обміном повітря.

Окрім того, забороняється встановлення установок для електрохімічного очищення води у підвалах, на перших поверхах виробничих будівель, над якими розміщуються приміщення, де працюють люди, або знаходяться склади. Приміщення, де встановлені установки для електрохімічного очищення, з пожежовибухонебезпеки зазвичай відносять до категорії В або Г [6].

Суттєвим небезпечним чинником при електрохімічному очищенні стічних вод є можливість утворення в очищеній воді *вторинних небезпечних продуктів*. В першу чергу, це зворотне окислення тривалентного хрому у шестивалентний, який має сильноокисні та канцерогенні властивості і відноситься до другого класу безпеки [7], а також утворення газоподібного хлору.

Так, при змішуванні стічних вод, які пройшли обробку електрокоагуляцією для відновлення шестивалентного хрому, та стоків при очищенні електрофлотацією, під час якої у воді утворився гіпохлорит натрію внаслідок розчинення газоподібного хлору, можлива хімічна реакція окислення хрому(III) у хром(VI), особливо в лужному середовищі.

Константа рівноваги окисно-відновної реакції окислення хрому(III) і відновлення гіпохлорит-іонів в лужному середовищі можна визначити, як

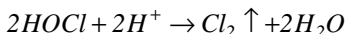
$$\ln K = \frac{n(E_0^{ок} - E_0^{від})}{0.0591} = \frac{3[0.88 - (-0.13)]}{0.0591} = 51.$$

Розрахунки показують, що окислення хрому(III) у стічній воді з рН=8 можливе за величини окисно-відновного потенціалу $E_{h_{сум}} > +0,6$ В, з рН=9 – при $E_{h_{сум}} > +0,5$ В, з рН=10 – при $E_{h_{сум}} > +0,4$ В. Відповідно при рН середовища у межах 8,5-9,5 і E_h у межах +(0,5-0,7) В концентрація хрому(VI) в очищеній стічній воді збільшується до 0,8-2,2 мг/л, що значно перевищує встановлені ліміти.

Для запобігання окисленню хрому(III) при змішуванні знешкоджених хромвмісних стічних вод та інших стоків із високими значеннями E_h потрібно проводити їх змішування перед відновленням хромвмісних стічних вод. За неможливості такого змішування (наявності активного хлору і відновлення хрому(VI) в кислому середовищі) потрібна попередня нейтралізація окисних властивостей таких стоків.

У свою чергу, при змішування очищених стічних вод, що вміщують залишковий гіпохлорит натрію із іншими очищеними кислотними водами

при рН менше 6,7 можливе виділення газоподібного хлору згідно реакції



у приміщенні очисних споруд із відповідними небажаними наслідками для обслуговуючого персоналу.

Тобто, до змішування очищених або оброблених стічних вод на очисних спорудах потрібно підходити достатньо обережно, прорахувавши всі можливі наслідки для обслуговуючого персоналу та з позицій екологічної безпеки для довкілля.

Важливим питанням у безпечній експлуатації установок для електрохімічного очищення води є *електробезпека*. Живлення електрореакторів в абсолютній більшості випадків відбувається постійним електричним струмом, який, як відомо, є більш безпечним, ніж змінний.

Для випрямлення змінного струму застосовуються випрямлячі с повітряним або водяним охолодженням, реверсивні для ручної або автоматичної зміни полярності постійного струму, що подається до електрореакторів. Випрямлячі живляться змінним струмом 380 В, тому вони повинні розміщуватись в окремому приміщенні і з обов'язковим заземленням. Робота обслуговуючого персоналу з випрямлячами повинна обмежуватись тільки необхідністю ручного регулювання сили струму (напруги) та зміни його полярності. Подача випрямленого струму до електрореакторів повинна улаштовуватись за допомогою ізольованих кабелів.

Найбільш практичними межами параметрів електроструму, що встановлюються в електрореакторах, в середньому є напруга 5-12 В (при малій мінералізації води до 24 В) і величина струму 200-1200 А, що є небезпечними для обслуговування персоналом водоочисних станцій. Тому до роботи на таких водоочисних установках допускається персонал, що пройшов спеціальне навчання з правил обслуговування електроустановок.

Електролізери (електрокоагулятори) мають пакет електродів (при типовій кількості не менше 20) з міжелектродним зазором не більше 10-12 мм, з'єднаних по монополярній схемі. До кожного з електродів під'єднаний струмопідвід.

Основними проблемними питаннями з електробезпеки при експлуатації електрореакторів є можливість корозії струмопідводів і загальних електрошин, а також контакт електродів із корпусом електрореакторів, який, як правило, виготовлюється сталевим.

Для запобігання контакту внутрішня поверхня корпусу електрореакторів облицьовується пластинами із стійкого в агресивному середовищі діелектричного матеріалу (текстоліту, поліпропілену, вініласту).

Конструкцією передбачають можливість заміни електродів, надійне кріплення у корпусі за допомогою пазів у ізолюючих пластинах та діелектричних вставках між електродами з метою запобігання короткого замикання по мірі зношення електродів.

Оскільки струмопідводи знаходяться у агресивному середовищі, то вони відповідним чином ізолюються і з метою багаторазового використання під'єднуються до електрошин за допомогою гнучкого багатожильного дроту і болтового з'єднання. Для унеможливлення значного нагріву шин та струмопідводів їх поперечний переріз розраховуються виходячи із допустимої щільності електричного струму. Зокрема, щільність струму приймається для сталі 1,2, для алюмінію 2,0, для міді 3,0 А/мм².

Дискусійним залишається питання необхідності заземлення сталевого корпусу електрореактора і відповідно всього комплексу водоочисних модулів, яке, як показує тривалий досвід експлуатації, як правило не робиться. На наш погляд, заземлення корпусу робити необхідно, оскільки при контакті електродів із металевим корпусом внаслідок корозії або руйнації струмопідводів або шин можливе поява наруги на ньому, що є небезпечним чинником. Згідно з ПУЕ у всіх вибухонебезпечних приміщеннях незалежно від значення напруги необхідно улаштовувати заземлення електроустановок [8].

Окрім того, під час експлуатації електрореакторів можливий контакт обслуговуючого персоналу із струмопідводами, внаслідок чого може виникнути петля струму «рука – рука» або «рука – нога», особливо у вологому приміщенні водоочисних установок, яке можна віднести до 1 категорії виробничих умов за рівнем електробезпеки.

Таким чином, питання безпеки при експлуатації установок для електрохімічного очищення води є достатньо актуальними і потребують подальшого вивчення і дослідження, особливо у світлі поширення в останні роки їхньої популярності та вимог до підвищення екологічної безпеки промислових підприємств.

1. Гибкие автоматизированные гальванические линии : Справочник / В. Д. Зубченко, В. М. Рогов и др.; – М. : Машиностроение, 1989. – 672 с. **2.** Рогов В. М. Электрохимическая технология изменения свойств воды / Рогов В. М., Филипчук В. Л. – Львов : Вища школа, 1989. – 121 с. **3.** Филипчук В. Л. Апараты для електрохімічного регулювання величинами рН і Eh при очистці металомістких багатокомпонентних стічних вод / В. Л. Филипчук // Наукові нотатки.– Луцьк : ЛДТУ, 2002. – Вип. 10. – С. 208-220. **4.** Филипчук В. Л. Электрохімічна обробка стічних вод в системах оборотного водопостачання підприємств / В. Л. Филипчук // Вісник НУВГП. Технічні науки. – Рівне : НУВГП, 2013. – Вип. 3(63). – С. 68-76. **5.** Кнуняц І. Л. Хімічна енциклопедія / І. Л. Кнуняц. – М. : Радян-

ська енциклопедія, 1988. – 740 с. 6. НАПБ Б.03.002-2007. Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою. 7. Постанова Кабінету Міністрів України від 28.12.2001 N 17801780-2001-п "Про затвердження Порядку розроблення та затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел. 8. Правила улаштування електроустановок. – Вид. 3-тє, перероб. і доп. – 736 с.

Рецензент: к.т.н., доцент Бернацький М. В. (НУВГП)

**Fylypchuk V. L., Doctor of Engineering, Professor, Shatalov O. S.,
Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor (National
University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)**

SAFE OPERATION OF ELECTROCHEMICAL WASTEWATER TREATMENT INDUSTRY

**The given processes that give rise to hazardous factors at work facilities
for electrochemical wastewater treatment, activities and means for
their safe operation**

**Keywords: electroreactors, hazards, harmful gases, electric current,
grounding.**

**Филипчук В. Л., д.т.н., профессор, Шаталов А. С., к.с.-х.н.
(Национальный университет водного хозяйства и природопользования,
г. Ровно)**

БЕЗОПАСНОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИИ УСТАНОВОК ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

**Приведены процессы, которые приводят к появлению опасных
факторов при работе установок для электрохимической очистке
сточных вод, мероприятия и средства для их безопасной эксплуа-
тации.**

**Ключевые слова: электрореакторы, опасные факторы, вредные га-
зы, электрический ток, заземление.**
