

УДК 541.183

**В. В. БЕСКРОВНЫЙ**, канд. техн. наук, старший научный сотрудник,  
**В. В. ОСИПОВ**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, **Е. Г. СИРЕНКО**, аспирант,  
**С. Л. ПРОКОПЕНКО**, ведущий инженер, **В. Н. МИЩЕНКО**, **Г. М. ГУНЯ**, ведущий инженер  
Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев

## КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Перечислены основные, наиболее известные способы деструкции органических веществ, растворенных в воде. На основании их сравнения делается вывод о необходимости комплексной технологии, сочетающей достоинства каждого из методов. Приводится модульная схема устройства, реализующего комбинированную технологию очистки стоков.

**обработка стоков, озонлиз, электрохимическая деструкция**

В практике очистки стоков широко используются окислительные технологии деструкции. Наиболее известной из них является хлорирование. Менее известны способы обработки другими окислителями – излучениями высоких энергий, озоном, перекисями и их комбинациями в сочетании с катализаторами, а также электрохимическая деструкция органических и неорганических веществ. Их относительно более высокая стоимость быстро снижается ввиду постоянного совершенствования устройств генерации озона, электрохимических ячеек и создания новых высокоэффективных катализаторов в сочетании с новыми результатами, полученными в лабораториях и при пилотных испытаниях. В настоящее время такие технологии экономически вполне состоятельны, а оборудование доступно по стоимости.

Ниже дана краткая характеристика различных методов, а также предлагается одна из возможных реализаций в виде схемы легко масштабируемого устройства.

Известно, что широко распространенный метод хлорирования не решает проблем очистки стоков, содержащих широкий спектр органических загрязнителей, ядохимикатов, пестицидов, красителей и других соединений, так как некоторые органические вещества при этом способе обработки раствора переходят в более опасные соединения [1]. Метод хлорирования характеризуется невысокой глубиной окисления соединений с числом углеродных атомов более пяти, опасен для обслуживающего персонала ввиду высокой токсичности молекулярного хлора. Оборудование должно изготавливаться только из высоколегированных сталей.

Методы очистки воды от органических соединений путем озонирования с УФ-иницированием, а также радиационная обработка менее селективны, позволяют достигать практически полной деструкции органических и получать максимально окисленные формы неоргани-

ческих веществ [2, 3, 4]. Общим недостатком этих методов, взятых отдельно, является зависимость эффективности очистки от молекулярного состава загрязнений и скорости потока через реактор. Но совместное их использование резко увеличивает эффективность очистки, сокращает необходимое количество окислителя и доз УФ-излучения, позволяет производить обработку больших объемов воды и автоматизировать процесс очистки.

Радиационная очистка заключается в обработке воды излучением высокой энергии ( $\gamma$ -излучение  $Co^{60}$ ,  $Cs^{137}$ ) и приводит к окислению (а иногда, к полимеризации) органических и неорганических веществ, в том числе биологически неразлагаемых (предельные углеводороды) и токсичных соединений, осаждению коллоидных и взвешенных частиц, дезинфекции и дезодорации [2]. В целом, радиационная очистка, являющаяся быстрым одностадийным процессом, дает комплексный эффект.

Очищенная радиационным способом вода может быть использована для организации замкнутого оборотного водоснабжения. Радиационная обработка не создает остаточной радиоактивности, так как применяемые источники имеют энергию ниже порога ядерных реакций.

Продукты радиолитической воды реагируют с растворенными в ней загрязнениями, полностью разрушая их до  $CO_2$  и  $H_2O$  или окисляя до соединений, которые по токсикологическим показателям менее опасны, чем исходные. В ходе радиационной очистки сточных вод возможно одновременное осаждение органических веществ с продуктами радиационной полимеризации. Необходимые для этого олигомеры могут изначально присутствовать в стоке или вводиться туда специально. Поскольку радиационная полимеризация происходит по цепному механизму, требуются небольшие дозы излучения и малое время пребывания в реакторе. Гамма-облучение кобальтом-60 в проточной системе при мощности дозы 0,48 Вт/кг



водных растворов, содержащих 10 мг/л фенолов, в течение 20 мин полностью разлагает их до воды и углекислого газа. Скорость разложения составляет 0,25 мг/л/мин. Барботирование воздуха через слой воды, обрабатываемой излучением, резко интенсифицирует процесс очистки, и органические соединения полностью разлагаются при меньшей дозе облучения, чем без барботирования воздуха. Повышение температуры до 80 °С увеличивает в 2 раза выход продуктов разложения фенола.

Существенным недостатком метода является необходимость соблюдения строгих мер безопасности и организация специальной подготовки обслуживающего персонала, а также сложность аппаратного оформления.

Пероксид водорода применяют обычно в виде 30 % водного раствора. Его разложение катализируется некоторыми металлами переменной валентности (железо, медь, марганец, кобальт, цирконий) и их солями [3, 4]. Действующими агентами эффективного окисления являются продукты разложения. При окислении, например, фенола в присутствии двухвалентного железа в течение 10 мин окисляется более 90 % исходного количества. Достоинством метода является отсутствие вторичного загрязнения воды продуктами разложения реагента. К технологическим преимуществам относится возможность обработки сточных вод в широком диапазоне значений концентраций, температур и pH. Не менее важна высокая селективность окисления различных примесей сточных вод при подборе условий проведения процесса. Это обстоятельство позволяет минимизировать затраты на реагенты. Другим преимуществом применения пероксида водорода является его относительно высокая стабильность в отличие от других окислителей, сравнительная простота аппаратного оформления процесса. Особо следует отметить, что остаточная концентрация пероксида водорода способствует процессу последующей аэробной, биологической очистки, а в природных водах наличие пероксида водорода в отличие от хлора играет положительную роль.

Озон как окислитель может успешно использоваться только с заметными ограничениями ввиду высокой селективности реакции для органических веществ различной природы [3, 4, 5, 6]. В некоторых случаях большая эффективность достигается при совместном использовании озона и перекиси водорода. С другой стороны, различные комбинации действующих агентов (свет-окислитель, свет-катализатор и др.) углубляют процесс деструкции субстрата вплоть до его полной минерализации, т. е. образования основных продуктов реакции – воды и углекислого газа. Такие реакции известны, как Advanced Oxidation Processes (AOP) (процессы активированного окисления) и протекают с высокой скорос-

тью (в  $10^{-10}$  раз быстрее, чем окисление только озоном), слабо зависящей от природы объекта деструкции. Эффективному окислению подлежат различные органические вещества: ароматические полициклические, их галоидпроизводные, гербициды (*атразин, пропазин, бромазил*) и другие соединения (*фенолы, спирты, альдегиды, жиры, масла, карбоновые кислоты*). Полное разложение возможно для некоторых неорганических соединений (*нитриты, цианиды, гидразин* и т. д.). Другие неорганические соединения переходят в состояние предельного окисления.

Основной проблемой является подбор действующих агентов и определение их необходимого вклада в реакцию деструкции. Так, использование в качестве окислителя озона при возбуждении его УФ-светом в максимуме поглощения позволяет усилить процесс окисления с удельным энергопотреблением в 5–7 раз меньшим, чем при использовании перекиси водорода. Максимальную эффективность удается достичь при реакции в гетерогенной системе жидкость – озоновоздушная смесь. Эффективность использования озона для нее существенно повышается (не менее, чем в 3–4 раза), а время необходимого контакта заметно сокращается (минуты → несколько секунд). Еще более эффективной может быть система, включающая твердотельный фотоактивный катализатор при условии предварительной адсорбции на нем озона или субстрата. Три составных элемента – свет, озон и поверхность образуют систему, в которой возможен синергический эффект, ранее уже отмеченный для озона и света. Наличие катализатора или фотокатализатора существенно ускоряет и углубляет процесс деструкции; для непрозрачных сред его использование является единственно возможным способом реализации глубокой окислительной деструкции. Принципиальным в таких системах является присутствие специфических и неспецифических катализаторов. Успехи, достигнутые при их использовании, стимулируют постоянный поиск и синтез новых систем.

Для многих потенциальных загрязнителей воды определена эффективность их разложения и стоимость обработки. Для летучих – *бензола, хлорбензола, хлороформа, хлорпроизводных бензола, трихлорэтана и винилхлорида* при концентрациях до десятка мг/л достигается 99 % глубина деструкции при стоимости обработки до 1,5 долл. США/м<sup>3</sup>. Индустриальные стоки, содержащие *ацетон, изопропиловый спирт, фенол, диметилгидразин* в концентрации до десятков мг/л, очищаются не менее, чем на 95 % с затратами не более 0,8–1,1 долл. США/м<sup>3</sup>. Стоимость обработки фильтрата свалки с ХПК до 900 мг/л и с 99 % полнотой ее снижения может достигать 6,8 долл. США/м<sup>3</sup> с учетом капитальных затрат. Для оценки здесь

использованы результаты промышленного применения технологий WEDECO, Calgon perox-pure®, Calgon Rayox®, Magnum CAV-OX® II. Стоимость необходимого оборудования, ввиду постоянного его усовершенствования, за последние годы снизилась в несколько раз.

Возможность обработки фильтрата свалки определена также на примере с. Пирогово, г. Киев. ХПК образцов, отобранных в марте месяце, составляет 1800 мг/л (в летние месяцы – 6000–13000 мг/л). Полнота обработки >99 %. Проведено сравнение эффективности различных реализаций АО – озон; озон+УФ; озон+УФ+катализатор. Был сделан вывод, что использование катализатора существенно ускоряет реакцию деструкции в 5 раз и повышает эффективность использования вводимого окислителя.

Оценка возможности обработки стока производства анионных красителей (ООО «ФАРБА», г. Ивано-Франковск) дала следующие результаты: неочищенный сток (ХПК 330 мг/л, высокая концентрация хлоридов) после обработки содержит только неокисляющиеся неорганические примеси; ХПК ~ 0); сток после выпаривания (ХПК 33000) после сравнимой по времени и ресурсам обработки содержит неокисляющиеся продукты, твердый осадок и ХПК <500.

Перспективными являются электрохимические методы очистки жидкости путем реализации процессов электрокоагуляции и электролиза [7, 8]. Практическая значимость электрохимической очистки стоков заключается в том, что при электролизе протекает одновременно ряд физико-химических процессов, в том числе вызывающих осаждение или выделение примесей, что обуславливает высокий эффект очистки природных и сточных вод. Деструктивное окисление органических молекул на аноде часто сопровождается полным распадом с образованием углекислого газа, воды, аммиака и других продуктов. Так, анодное окисление фенолов происходит до малеиновой кислоты, цианидов – до цианатов, сульфидов – до сульфатов и т. д.

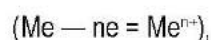
В результате электролиза воды на катоде происходит выделение газообразного водорода, разряд растворенных в воде ионов металлов с образованием катодных осадков соответствующих металлов, восстановление присутствующих в воде ионов и органических веществ с образованием новых веществ и ионов. На аноде в зависимости от солевого состава вод и условий электролиза выделяется кислород и галогены, окисляются ионы и органические вещества с образованием новых ионов и других веществ, то есть наблюдается трансформация и деструкция примесей. Многие растворенные примеси переходят в нерастворимое состояние, выпадают в осадок или образуют взвеси. Последние тонкодисперсными

газовыми пузырьками могут концентрироваться в пенном продукте и далее механически выводиться из аппарата. При электролизе сточных вод, содержащих различные диспергированные, в том числе эмульгированные примеси, наблюдается электрофорез, разрядка и коагуляция коллоидных частиц.

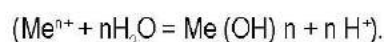
Аппаратурное оформление позволяет легко регулировать степень воздействия указанных факторов на качественные показатели обрабатываемой воды. Так, изменение величины электрического тока позволяет регулировать физико-химическое воздействие. Применение различных типов электродов позволяет насыщать среду или относительно инертным катодным газом – водородом, или активным анодным кислородом. Высокая дисперсность пузырьков при этом обеспечивает очень большую площадь контакта между газом и жидкостью при сравнительно небольшом расходе газа. Регулировка газового режима позволяет эффективно изменять ход и скорость окислительно-восстановительных реакций и интенсивность электрической обработки очищаемой воды. Равномерность распределения газовых пузырьков по всему объему рабочей камеры гарантирует постоянство эффекта электрохимической очистки и воздействия на всю массу очищаемой воды. Применение диафрагм, мембран позволяет не допускать контакт между водой и поверхностью анода и исключать электрохимические реакции окисления. После прохождения очищаемой воды через гидродинамический активатор (трубу Вентури) и аппараты электрической обработки, а также электрохимической очистки происходит интенсивная коагуляция примесей и отделение их от раствора.

Процесс электрохимической очистки сточных вод происходит под действием электрического тока с использованием растворимых и нерастворимых электродов. В качестве растворимых используют алюминиевые, железные и другие электроды, ионы которых, выходя в раствор при электролизе, обладают хорошими коагулирующими свойствами.

На растворимых электродах происходит ионизация металла с переходом в раствор его ионов:



которые после их гидролиза образуют соответствующие гидроксиды:

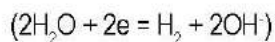


Гидроксиды металлов являются хорошими коагулянтами загрязнений и адсорбентами для уже коагулиро-

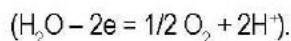




ванных частиц. При электролизе воды значение рН увеличивается в прикатодном объеме:



и уменьшается у анода:



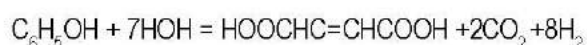
Кроме того, при прохождении жидкости между электродами под воздействием электрического поля происходит нейтрализация заряда загрязняющих частиц с последующей их коагуляцией. Образующиеся при электролизе пузырьки газа способствуют флотации загрязнений.

В ходе электрокоагуляции и электролиза за счет электродных и химических процессов происходит деструкция органических веществ. Оказывается, что в конкретном случае, оценивая степень токсичности очищенных стоков, можно подобрать оптимальные условия и разработать наиболее рациональную схему очистки. Исследования проводились на модельных растворах и реальных сточных водах. Объекты исследований подвергали электрохимической обработке в присутствии хлористого натрия (около 1 г/л). Для реального стока исходное значение ХПК составляло 300–500 мг/л. Извлечение и разделение продуктов деструкции производили методом тонкослойной хроматографии. Для разделения смеси образующихся веществ использовали адсорбционную, распределительную и ионообменную хроматографию. Идентификацию выделенных веществ, функциональных групп и сложных фрагментов молекул, а также внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия осуществляли при помощи инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии и ядерно-магнитного резонанса.

Было установлено, что смесь деструктированных веществ состоит из двух групп: группа (А) – менее полярная, включающая 5 компонентов; группа (Б) – 20–25 компонентов. Весовое соотношение веществ составляло: неполярных – 25 %, полярных – 75 %. В процессе идентификации наиболее представительных (по массе) веществ определено несколько индивидуальных соединений, в частности: дициклогексил, бензидиновый эфир пропионовой кислоты, сульфонафталин. Хлорорганических соединений не обнаружено.

На основании расчетов определена концентрация конечных продуктов деструкции: ароматических и алифатических углеводов – до 3 мг/л; сложных эфиров – до 6 мг/л; карбоновых кислот жирного ряда – 4 мг/л; фенолов – до 2 мг/л. Концентрация каждого из этих веществ в обработанной жидкости не превышала ПДК для вод, направляемых на биохимическую очистку.

При электрохимической обработке происходят процессы как электрохимического восстановления, так и окисления органических примесей соответственно на катоде и аноде. Катодные процессы обусловлены присоединением водорода или замещением на водород электроотрицательных функциональных групп. Анодные процессы могут происходить под действием атомарного кислорода в результате взаимодействия органических веществ с перекисью водорода, образующегося при димеризации свободных гидроксильных радикалов, а также вследствие непосредственной отдачи электрона аноду молекулой органического вещества. Например, электрохимическое окисление фенола сопровождается образованием малеиновой кислоты и диоксида углерода:

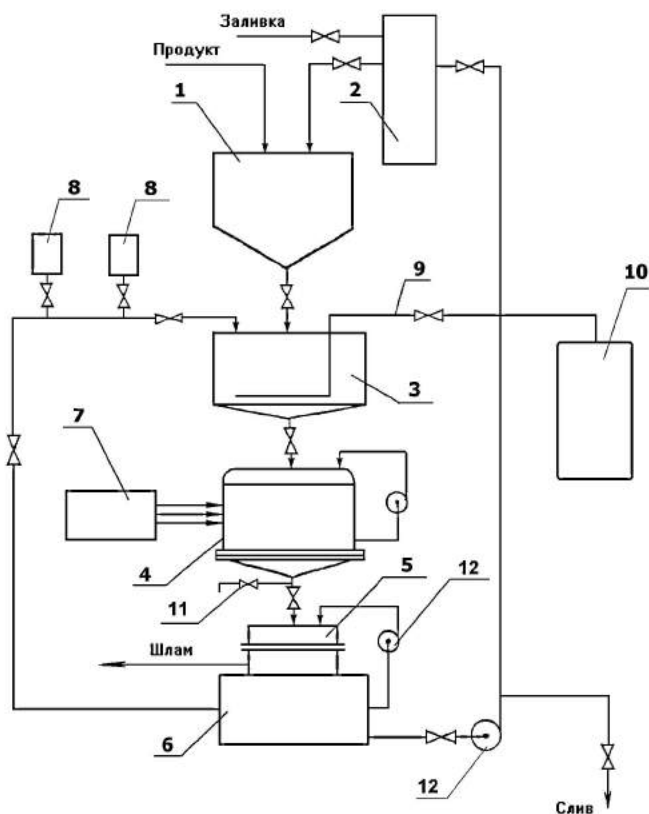


Установлено, что окисление фенола при концентрации более 1 г/л на анодах из графита и магнетита при плотности тока 100–200 А/м<sup>2</sup> требует значительных расходов электроэнергии (0,3–0,5 кВт·час на 1 г фенола). При добавлении в сточную воду 2–3 г хлористого натрия на 1 г фенола расход электроэнергии снижается до 0,03–0,05 кВт·час, а температура раствора составляет 65–75 °С.

Электрохимическая очистка воды от органических веществ в ряде случаев экономически более выгодна, чем другие методы обезвреживания. Затраты на электрохимическую очистку сточных вод от органических веществ в 2 раза меньше стоимости обычного озонирования и в 5 раз дешевле адсорбционного метода. Электрохимическая обработка обладает целым рядом технологических преимуществ. В их числе простота и безопасность конструкции электролизеров, возможность гибкого управления всем процессом очистки.

К недостаткам метода относится малая скорость окисления органических веществ при малых концентрациях и значительный расход электроэнергии. Однако дополнительное введение электролитов позволяет его существенно снизить. Установлено также, что при электрохимической очистке жидкости от органических веществ можно интенсифицировать процесс окисления добавлением кислорода (например, путем введения в реактор воздухораспределительных элементов).

На основании изложенного можно сделать заключение, что наиболее оптимальная технология очистки стоков должна объединять различные методы. В этом случае можно повысить эффективность и степень деструкции органических веществ, уменьшить вероятность образования хлорорганических соединений, снизить расход электроэнергии и активированного угля на очищение воды по сравнению с прямым электролизом и адсорбци-



**Рис. 1. Модульная схема устройства, реализующего комбинированную технологию очистки стоков (фотокаталитический озонизация + электрохимическая деструкция) от органических веществ:**

- 1 – загрузочный бак; 2 – накопительный бак; 3 – реактор;
- 4 – электролизер; 5 – микрофильтр; 6 – мембранный модуль;
- 7 – блок питания; 8 – баки реагентов; 9 – магистраль озона;
- 10 – озонаторный модуль; 11 – контрольный сливной вентиль;
- 12 – насосы.

ей, создать практически безотходный цикл очистки воды. Для этого целесообразно реализовать комплексный вариант очистки сточных вод от органических веществ путем применения на первой стадии процесса пероксида водорода и электрохимической обработки раствора, а на второй стадии использовать фотокаталитическое озонирование.

Наведені основні, найбільш відомі способи деструкції органічних речовин, розчинених у воді. На основі їх порівняння зроблено висновок про необхідність комплексної технології, яка поєднує позитивні якості кожного із методів. Наводиться модульна схема пристрою, що реалізує комбіновану технологію очистки стоків.

Предлагаемое устройство имеет модульную структуру и в зависимости от состава исходной воды позволяет реализовать необходимую технологию очистки от органических и неорганических загрязнителей.

Для примера, схема технологического процесса, реализующего технологию утилизации пестицидов, предварительно растворенных в воде, представлена на рис. 1.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Окислители в технологии водообработки / М. А. Шевченко, П. В. Марченко, П. Н. Таран, В. В. Лизунов. – Киев: Наукова думка, 1979. – 176 с.
2. Радиационное обеззараживание сточных и природных вод / Редколл.: Я. М. Колотыркин (пред.) и др. // Радиация – хим. технология. – 1985. – Вып. 20. – 62 с.
3. Лунин В. В., Попович М. И., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 474 с.
4. Advanced Photochemical Oxidation Processes. Handbook // EPA16251R-981004, USA // December 1998. – 97 P.
5. Barbara Kasprzyk-Hordern, Maria Ziótek, Jacek Nawrocki. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular. Ozone reactions in water treatment // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – V. 46. – P. 639–669.
6. Urs von Gunten. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation // Water Research. – 2003. – V. 37. – P. 1443–1467; Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine // Water Research. – 2003. – V. 37. – P. 1469–1487.
7. Ковалев В. В., Ковалева О. В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. – Кишинев: Молдавский государственный университет. – 2003. – 411 с.
8. Яковлев С. В., Краснобородько И. Г., Рогов В. М. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.

*Поступила в редакцию 11.04.06*

The main and most known methods using for destruction of organic compounds solvated in water are enumerated. On the basis of their comparing there is a conclusion about necessity of the complex technology, which combines advantages of each method. The module scheme of a device realizing such combine technology of waste water treatment is represented as an example.