

АНАЛИЗ СПОСОБОВ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Урядникова И. В., Гогунский В. Д. (*Одесский национальный политехнический университет, г. Одесса*)

The analysis of ways and the equipment for electrochemical water treating in power system is given. It is established, that the dominating place in development is occupied with electrochemical devices with soluble electrodes. Developments of last years are directed on increase of productivity of the device, reduction of the charge of metal, improvement of conditions of installation and dismantle of electrodes, decrease in the charge of the electric power and a material of electrodes, and increase of a degree of clearing.

Электрохимическая обработка природных и сточных вод является одним из современных способов их очистки от любых примесей различной степени дисперсности.

В основе способа электрокоагуляции – очистки с использованием растворимых электродов – лежит процесс анодного растворения металла, из которого изготовлен электрод, при воздействии проходящего через раствор постоянного тока /1,2/. Перешедшие в раствор ионы металла гидролизуются с образованием гидроксидов и служат активным коагулянтom для коллоидно-дисперсных примесей.

Метод электрокоагуляции применяется для очистки воды от взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ /1 – 3/, ионов тяжелых металлов /4/, особенно хрома и железа /2 – 12/, растворенных неорганических примесей, фтора /13/, кремния /2/, мышьяка /4/, радиоактивных элементов /2,13/, органических соединений /14,15/, масел, нефтепродуктов /9,11,16/, ПАВ /14,17/ и других веществ.

Существенным достоинством электрокоагуляции считают возможность отказа во многих случаях от строительства громоздких очистных сооружений, занимающих значительные производственные площади, реализовать процесс в компактных аппаратах, легко поддающихся

управлению, автоматизации и механизации. К настоящему времени электрокоагуляцию используют для осветления и обесцвечивания вод, удаления из них сине-зеленых водорослей, обезжелезивания, обескислороживания воды, очистки сточных вод /1,2/. Как показывают исследования /18/ электрогенерированные коагулянты значительно эффективнее, чем применяемые в промышленности $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ и др., а также снижается их расход.

Электрофлотокоагуляцией может быть достигнуто эффективное обеззараживание сточных вод, очистка их от жиров и масел, нефтепродуктов, нитропроизводных толуола и радиоактивных веществ /13/, хрома /4/, сульфитов, СПАВ /5,14/, красителей и др. загрязнений.

На Ново-горьковском нефтеперерабатывающем заводе /19/ сильно загрязненные эмульсионные стоки подвергались обработке трехфазным переменным током на горизонтально расположенных алюминиевых электродах. Результаты очистки оказались удовлетворительными: электролизом удалось снизить содержание нефтепродуктов от 6041 до 807 мг/л; на Горьковском нефтезаводе для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные и растворенные нефтепродукты был применен электрофлотационный способ. При введении в аппарат сжатого воздуха удалось снизить содержание нефтепродуктов от 180 до 84 мг/л на установке производительностью 2,1 м³/ч /19/.

В исследованиях, проведенных Зайцевым В. Ф. и Явичем С. М. /20/, в воде, подлежащей обескислороживанию, удалось снизить содержание кислорода от 6,0 до 0,05 мг/л на железных электродах. При замене железных электродов железо-алюминиевыми было достигнуто полное обескислороживание воды. При этом коррозионных повреждений трубопроводов в системе водоснабжения котельной и пассивации алюминиевого электрода не наблюдалось. Авторы указывают, что электрохимический способ обескислороживания воды рекомендуется для комплексной очистки и подготовки воды в котельных небольшой производительности.

Разработки последних лет в области электрохимической технологии направлены на повышение эффективности очистки путем введения реагентов, изменения анодной плотности тока при электролизе, увеличения скорости прохождения жидкости в межэлектродном пространстве, проведение переполюсовки электродов.

Значительное внимание уделяется вопросу оптимизации режимов электрокоагуляции по току /21/, рН /22/, составу растворов /23/, способствующих активному хлопьеобразованию и улучшающих адсорбционные свойства коагулянта, введению добавок, обладающих депас-

сивирующими свойствами или облегчающих обработку осадков на последующих стадиях процесса /23/. Для уменьшения пассивации электродов предлагается использование пульсирующего или переменного тока /21/. Для уменьшения затрат электроэнергии и расхода металла эффективно введение в очищаемую воду реагентов, например $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ /3,7/, способствующих гидролизу коагулянта, снижая при этом расход последнего примерно на 30%.

Основными методами борьбы с осадкообразованием на электродах являются: подкисление раствора в камере концентрирования, реверсирование полярности электродов /24/, с одновременным изменением функций рабочих камер, применением импульсного тока /5/. Весьма перспективным, в настоящее время, является использование комбинированных систем, включающих наряду с электрокоагуляцией другие электрохимические и физико-химические процессы /3,6,8/, способствующие образованию нерастворимых в воде солей.

Наряду с интенсификацией электрохимических процессов очистки совершенствуется и аппаратное оформление технологических процессов, направленное на повышение производительности, снижение материалоемкости.

Из вышеприведенного следует сделать вывод, что электрохимические процессы в настоящее время нашли практическое применение в ряде производств и характеризуются достаточно высокой эффективностью процесса очистки и относительной простотой аппаратного оформления. Они позволяют извлекать ценные продукты, значительно упростить технологическую схему и эксплуатацию производственных установок, сравнительно легко автоматизировать их работу, уменьшить производственные площади очистных сооружений, избежать образования нежелательных осадков или значительно уменьшить их количество.

Основными недостатками электрохимических методов очистки сточных вод являются во многих случаях высокие затраты электроэнергии и дефицитного металла, необходимость предварительной очистки сточных вод. Широкое внедрение электрохимических методов в производство сдерживается отсутствием хороших конструктивных разработок и серийно изготавливаемых аппаратов.

В патентной и технической литературе описано значительное количество конструкций электрокоагуляторов, применяемых в процессах обработки воды /3, 5, 16, 25 – 27/. Строгой и общепринятой классификации таких аппаратов не существует, однако в целях систематизации и анализа существующих способов очистки-обработки вод целесооб-

разно использовать классификацию /16/.

В ХНПУ «ХПИ» разработаны конструкции электрокоагуляторов /16/, в которых растворение анодов происходит в электролите, а смешение образовавшихся гидроксидов металлов со стоками – в отдельной зоне, расположенной над электродной камерой. Это предохраняет аноды от пассивации и адсорбции на них примесей сточных вод и продуктов электролиза. Ряд конструкций колонных электрокоагуляторов, производительностью 1 – 3 м³/ч для очистки вод от смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) эксплуатируются на головном предприятии Харьковского ПО «Серп и Молот», Мелитопольском заводе тракторных гидроагрегатов и др. Достижимая степень очистки от СОЖ составляет 99%.

Колонные аппараты в сравнении с традиционными прямоугольными имеют ряд преимуществ: снижение вероятности пассивации электродов, потребление меньшего количества энергии и меньшая занимаемая площадь. Известно, что выход металла анода при определенной плотности тока зависит от числа Рейнольдса. Экспериментально установлено /3,16/, что оптимальное число Рейнольдса 700-800 в прямоугольных аппаратах поддерживать сложно, но сравнительно легко осуществимо в разработанных колонных аппаратах.

Для очистки сточных вод производства суспензионного полиметилметакрилата (ПММА) Назарян М.М. с сотр. использовали колонный электрохимический аппарат /3,16,27/, в котором при исходном содержании ПММА 7000-10000 мг/л, метилметакрилата 100-200 мг/л, диметиланилина до 2 мг/л, крахмала до 1 мг/л, рН стоков 6,5-7,8, получено практически полное извлечение дисперсной фазы при плотности тока 0,01-0,03 А/см² и рН 6,5-7,5. Производительность аппарата 1,6 м³/ч.

В последнее время получил распространение гальванокоагуляционный метод очистки воды и генерации коагулянта. Генерация коагулянта производится во вращающихся, частично погруженных в обрабатываемую воду барабанах, в которые помещается смесь железной (атомитиевой) и медной стружки, образуя гальванопару /3/. Соотношение объемов железной и медной стружки 2,5:1, оптимальное рН обработки 2-4, скорость вращения барабана 30-60 об/ч. Вращение барабана обеспечивает контакт стружки с воздухом и очищает ее поверхность от продуктов реакций. Для реализации метода разработаны аппараты различных модификаций, которые применяются для очистки воды от ионов тяжелых металлов. Барабан длиной 3,5 м и диаметром 1,2 м обеспечивает очистку сточных вод с расходом 2-4 м³/ч. Расход электро-

энергии на очистку 1 м^3 составляет 2 кВт·ч. Аппараты устойчиво работают на различных видах стоков, не требуют затрат электроэнергии на электролиз. К недостаткам аппаратов следует отнести большие габаритные размеры, значительный шум и вибрацию, невозможность регулирования параметров процесса.

Разработано несколько конструкций электрохимических аппаратов, в которых анодами служат отходы металлообработки – дробленые стальные стружки. Проведены сравнительные испытания предложенных конструкций и аппаратов с пластинчатыми электродами. В конструкциях электрохимических аппаратов с засыпным анодом ЭКЗА-3 /27-29/ в процессе его растворения сохраняется неизменной величина межэлектродного пространства, что является одним из важнейших условий постоянства режима обработки жидкости. В процессе очистки сточных вод гальванических производств /29/ выявлены следующие преимущества этих аппаратов: экономия стального проката и сокращение расхода на изготовление электродов; снижение электроэнергии, так как аппараты с анодами из стальной стружки работают с меньшими плотностями тока; процесс электролиза сопровождается большим повышением рН среды, вследствие чего на 8-12% уменьшается расход щелочи на стадии осаждения гидроксида железа; образуется на 20-30% меньше осадков; совместно с удалением хрома достигается более глубокая очистка воды от других тяжелых металлов.

Для очистки воды от ионов тяжелых металлов, осуществляемых в реакторе с «газовым слоем» разработана технологическая схема. Для этой схемы созданы установки ЭЛИОН /3,25/, предназначенные для очистки промывных вод гальванических производств, содержащих хром, цинк, никель, железо, кислоты и щелочи. Концентрированные электролиты после разбавления промывными водами также можно обрабатывать на этих установках. При содержании в исходной воде железа 40-60 мг/л эффект очистки на установках ЭЛИОН составляет 98%; сульфатов, хлоридов и нитратов извлекается 25%. Установки ЭЛИОН разработаны для блоков производительностью 1-20 $\text{м}^3/\text{ч}$ в замкнутой системе, рекомендуется для систем с расходом воды до 100 $\text{м}^3/\text{ч}$.

Авторами /27/ создана электрохимическая установка для исследования в производственных условиях очистки сточных вод от синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ). Наилучшие результаты получены при плотности тока $0,01\text{ А}/\text{см}^2$ и расходе воды 43 л/ч. Продолжительность обработки – 7 минут, удельный расход энергии 2,7 Вт·ч/л, железа – 0,6475 г/л. Применительно к Винницкому химическо-

му заводу определены показатели процесса очистки от СПАВ сточных вод объемом $150 \text{ м}^3/\text{сут}$ /30/. Предусмотрены два электролизера производительностью по $3,1 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Для традиционной схемы осветления воды в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения предложена новая конструкция электролизера с механической очисткой анода от окисной пленки /31/. Многопластинчатые электрохимические аппараты характеризуются сложностью депассивации электродов. Этот недостаток отсутствует в предлагаемом безнапорном двухпластинчатом аппарате с радиальным движением воды от центра к периферии и механической очисткой анода от оксидной пленки /31/. В титановый катод, толщиной 5-6 мм и вращающийся с частотой $5-8 \text{ мин}^{-1}$, вмонтированы три скребка, очищающие при вращении анод от оксидной пленки. Соли кальция и магния удаляются с катода переплюсовкой электродов на 5-10 с, осуществляемой каждые 5-6 часов работы. Установка была внедрена на ряде предприятий Одессы для очистки воды от шестивалентного хрома, производительность аппарата $4-5 \text{ м}^3/\text{ч}$, содержание шестивалентного хрома в исходной воде до 100 мг/л , напряжение на электродах 24 В, плотность тока до 40 А/дм^2 , эффективность очистки составляет 99,7-99,9%, удельный расход электроэнергии на 1 г извлеченного хрома примерно $0,04 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$.

Электрокоагулятор, предложенный авторами /3,25/ позволяет избежать зашламливания межстружечного пространства путем растворения стружки в непроточной анодной камере диафрагменного электролизера. Выход железа по сравнению с известными стружечными аппаратами возрастает на 30-50%. Растворение металла происходит в анодной зоне при pH 4-5. Ионы металла мигрируют в катодную зону под действием поля. Концентрация металла в катодной зоне зависит от расхода обрабатываемой жидкости.

В зарубежной практике для очистки нефте-, масло- и жиросодержащих сточных вод, а также стоков текстильной, целлюлознобумажной, химической, пищевой и фармацевтической промышленности используются электрокоагуляционные установки производительностью до $250 \text{ м}^3/\text{ч}$ фирмы «Degremont» (Франция) /29/. Установка состоит из нескольких параллельно включенных электрокоагуляторов, футерованных пластиком и разделенных на два сообщающихся отсека, в одном из которых размещены электроды, а в другом – мешалка. Загрязненная жидкость после обработки в аппаратах подается в дегазатор, а затем в вертикальный отстойник. Особенностью процесса является применение в нем постоянного тока с наложением переменного с час-

тотой 50-1200 Гц. Однако через небольшой период времени на электродах образуются отложения; что приводит к увеличению удельных затрат электроэнергии и значительному уменьшению производительности.

Японская фирма «Мицубиси» /29/ разработала электрокоагулятор с массивными электродами, расположенными на расстоянии 0,5-1 мм друг от друга, что позволяет проводить электрокоагуляцию при плотности тока в 100-500 раз превышающей плотности тока в обычных аппаратах с пластинчатыми электродами. Загрязненная жидкость подается через отверстие анода со скоростью 10-20 м/с под давлением. Высокая скорость движения воды в межэлектродном пространстве и возникающее при этом кавитационные эффекты предупреждают возникновение отложений, образование оксидной пленки на электродах. Одновременно достигается быстрое и полное смешение загрязненной жидкости с полученными гидроокисью металла и пузырьками водорода, что обеспечивает последующее эффективное осветление обработанной воды. Электрокоагуляторы фирмы «Мицубиси» позволяют значительно интенсифицировать процесс электрокоагуляции, упростить конструкцию электродной системы и сократить ее размеры.

Анализ существующих конструкций электрокоагуляторов показывает, что по технико-экономическим показателям наилучшим объектом техники является электрокоагулятор Харьковского национального политехнического университета (ХНПУ «ХПИ») и головного завода ПО «Серп и Молот» который в настоящее время может быть принят за перспективный и базовый образец. Преимущества колонного электрокоагулятора:

- снижена вероятность пассивации электродов и не требуется механическое очистительное устройство;
- потребляет меньшее количество электроэнергии на 1 м^3 очищаемой воды;
- занимает меньшую производственную площадь по сравнению с аппаратами прямоугольной формы;
- позволяет легко автоматизировать процесс очистки.

Выводы

1. Анализ технических решений, относящихся к аппаратам для электрохимической обработки жидкостей показывает, что до настоящего времени не разработаны оптимальные конструкции аппаратов, обеспечивающие надежную и устойчивую их работу и учитывающие все составляющие данного многостадийного электрохимического про-

цесса.

2. Разработки последних лет направлены на повышение производительности аппарата, уменьшение расхода металла на изготовление, улучшение условий монтажа и демонтажа электродов, снижение расхода электроэнергии, и материала электродов, и повышение степени очистки.

3. Доминирующее место в разработках занимают электрохимические аппараты с растворимыми электродами. Для экономии металла предложен ряд конструкций, в которых в качестве анодов используются отходы металлообработки – металлические стружки и опилки.

4. Перспективными считают аппараты, в которых электрохимическая очистка жидких сред комбинируется с механической очисткой в зонах отстоя, флотации и фильтрования.

5. Широкому внедрению прогрессивной электрохимической технологии применительно к очистке природных и сточных вод для теплоэнергетики в настоящее время не позволяет ряд нерешенных задач прикладного характера. В технологическом плане к ним относятся:

а) повышение степени очистки воды от ионов жесткости и железа;
б) снижение расхода материала электродов за счет новых технологических решений;

в) снижение расхода реагентов при электрообработке;
г) эффективное использование газовой фазы для улучшения гидродинамических условий работы электроаппарата;

д) утилизация продуктов электролиза – металлов, водорода и кислорода – в качестве вторичного сырья, регенерации образующихся гидроксидов с целью возврата их в качестве коагулянтов.

6. Конструкторские разработки должны быть направлены на поиск оптимальных конструктивных решений и аппаратурного оформления процесса электрохимической технологии очистки воды и обработки осадков с целью снижения их энергоемкости; разработку типовых унифицированных электроаппаратов.

7. Применение различных способов электрообработки должно быть в каждом конкретном случае технико-экономически обосновано.

Литература

1. Электрохимия в процессах очистки воды / Л. А. Кульский, В. Д. Гребенюк, О. С. Савлук. – К.: Техніка, 1987. – 220 с.

2. Очистка воды электрокоагуляцией/ Л. А. Кульский, П. П. Строкач, В. А. Слипченко, Е. И. Сайгак. – К.: Будівельник, 1978. – 112 с.

3. Яковлев С. В., Краснобородько И. Г., Рогов В. М. Технология электро-

химической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.

4. Запольский А. К., Образцов В. В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техніка, 1989. – 199 с.

5. Ковалев В. В. Интенсификация электрохимического процесса водоочистки. – Кишинев: Штиинца, 1986. – 135 с.

6. Магнитное поле и процессы водообработки/ Л. А. Кульский, С. С. Душкин. Под ред. Кульского Л. А. – Киев: Наукова думка, 1988. – 112 с.

7. Очистка воды электрокоагуляцией/ Л. А. Кульский, П. П. Строкач, В. А. Слипченко, Е. И. Сайгак. – К.: Будівельник, 1978. – 112 с.

8. Очистка промышленных сточных вод/ В. Е. Терновцев, В. М. Пухачев. – К.: Будівельник, 1986. – 120 с.

9. Анопольский В. Н., Рогов В. Н., Давидюк Ю. В. Очистка нефтесодержащих вод в малогабаритной установке, включающей электрореактор с газовым слоем// Химия и технология воды. – 1983. – № 6. – С. 528 – 532.

10. Сандуляк А. В. Магнито – фильтрационная очистка жидкостей и газов. – М.: Химия, 1988. – 136 с.

11. Анопольский В. Н. Интенсификация флотационной очистки нефтесодержащих вод с использованием электрореактора с газовым слоем: Автореф. дис...канд. техн. наук (05.23.04)/ Ленинградский институт инженеров железнодорожного транспорта им. В. Н. Образцова. – Л., 1983. – 24 с.

12. Рогов В. В., Швецова Т. Л., Филипчук В. Л. Электрохимическая очистка хромсодержащих сточных вод // Химия и технология воды. – 1985. – №1. – С. 43 – 45.

13. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.

14. Краснобородько И. Г. Деструктивные методы очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 1986. – № 10. – С. 4 – 7.

15. Кульский Л. А., Накорчевская В. Ф. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. – К.: Вища школа, 1983. – 240 с.

16. Назарян М. М., Ефимов В. Г. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков, – Харьков: Вища школа, 1983. – 142 с.

17. Пушкарев В. В., Трофимов Л. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. – М.: Химия, 1975. – 143 с.

18. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с.

19. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей/ М-во энергетики и электрофикации СССР. – 14-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 288 с.

20. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных вод. – М.: Стройиздат, 1971. – 579 с.

21. Надысев В. И., Безкина И. М. Опыт электрохимической очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1974. – 21 с.

22. Зайцев В. Ф., Явич С. М. Электрохимическое обескислороживание питательной воды // Промышленная энергетика. – 1962. – №12. – С. 12 – 20.

23. А.с. 1548159 СССР, МКИ С 02 F 1/46. Способ электрокоагуляционной очистки сточных вод / А. И. Оводов, И. А. Жданов, Б. Д. Кузнецов. – Заявл. 22.06.87., опубл. 07.03.1990, Бюл. № 9.

24. А.с. 1122617 СССР, МКИ С 02 F 1/46. Способ подготовки воды для подпитки тепловых сетей / А. Г. Ликумович, П. А. Кирпичников, Л. М. Попова и др. – Заявл. 01.07.82., опубл. 07.11.84, Бюл. № 41.

25. Электрохимическая технология изменения свойств воды / В. М. Рогов, В. Л. Филипчук. – Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1988. – 112 с.

26. Веселов Ю. С., Лавров И. С., Рукобратский Н. И. Водоочистное оборудование. – Л.: Машиностроение, 1985. – 232 с.

27. А.с. 1165639 СССР, МКИ С 02 F 1/46. Способ электрохимической очистки воды / И.И.Уткин и А.И.Степанов. – Заявл. 26.01.84., опубл. 07.07.1985, Бюл. № 25.

28. А.с. 967959 СССР, МКИ С 02 F 1/46. Аппарат для электрохимической очистки загрязненной жидкости / А. А. Аксенко, М. М. Назарян, В. А. Коляда и А.Р.Матаев. – Заявл. 01.03.80., опубл. 23.10.82, Бюл. № 39.

29. Лейбовский М. Г. Оборудование для очистки жидкостей в электрическом поле. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1987. – 50 с.

30. Урядникова И. В., Назарян М. М., Гру Б. А., Довгалов Л. Ю. Изучение анодного растворения сталей в стоках водоподготовительных установок ТЭЦ // Вестник ХГПУ. – 1999. – Вып. 28. – С. 79 – 84.

31. Николаев Н. В., Козловский А. С., Уткин И. И. Очистка природных вод на малых водопроводах фильтрованием с электрокоагуляцией // Химия и технология воды. – 1982. – № 3. – С. 10 – 24.