

УДК 556.5.01

Люминесцентный контроль электрореагентной очистки питьевых, технических и сточных вод

Пацовский А.П.

Санкт-Петербургский государственный университет сервиса и экономики СПбГУСЭ
Patsovskiy_ap@mail.ru

Приоритетной темой в проблеме экологической безопасности промышленных регионов является выделение ионов тяжелых металлов, взвешенных и высоко молекулярных продуктов химической и микробиологической деструкции биомассы, при условии контролируемой локальной очистки и регенерации технических растворов промышленного производства. При этом, создание эффективной электрореагентной технологии очистки водных растворов определяет предпосылки для экономически эффективной утилизации и многократного использования воды и водных растворов.

Ключевые слова: контроль качества природной воды, очистка питьевых, технических и сточных вод, электрореагентная обработка, озонхемиллюминесценция, химическое потребление кислорода, сонолюминесценция, перманганатная окисляемость, очистные сооружения

Для обеспечения предъявляемых требований к очищаемой воде при сбросе в канализацию и на биологические очистные сооружения, а также в системах водооборота широко применяется электрореагентная обработка водных растворов и взвесей, содержащая стадии химической подготовки, электрокатализа процессов деструкции химических и микробных токсинов, синтеза комплексных солей и коагуляции на их основе взвешенных органоминеральных водных ассоциатов, выделяемых в осадок [1].

К образующимся хлопьям поликонденсатов из гидроксидов металлов, комплексных ионов и поверхностно-активных веществ присоединяется исходные и трансформированные вредные вещества: взвеси, нефтепродукты, токсичные органические непредельные соединения, ионы металлов, микроорганизмы и продукты их деструкции.

Оптимальная технология очистки достигается при сочетании новых режимов электрокатализа с традиционными химическими реагентными очистками солями кальция, железа, органическими коагулянтами, физико-химическими процессами сорбции, биохимическими окислительными и пластическими трансформациями токсичных веществ в нетоксичные. При этом достигаются следующие эффекты очистки воды:

-детоксикация низкомолекулярных водорастворимых примесей с трансформацией их молекулярной структуры в обширную группу окси-оксосоединений, которые далее утилизируются в качестве инертных или

биологически активных субстратов для эволюционно сложившихся биоценозов в природных водоемах или в кишечнике живых организмов;

-структурирование взвешенных веществ, обеззараживание патогенных микроорганизмов в общих осадках, обезвреживание ионов металлов путем гидроксидирования, поликонденсации и синтеза на их основе нерастворимых комплексных солей, синтеза стерилизующих и консервирующих пероксидных соединений, озонидов, хлоридов и перхлоратов, атомарного кислорода и хлора и других биологически активных соединений.

-выделение в осадок сверхнормативных примесей ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов, взвешенных веществ и гидрофобных эмульсий высокомолекулярных органических соединений.

Реактор электрореагентной установки представляет собой электрохимическую ячейку в проточном исполнении с рециркуляцией реакционной смеси, с анодами из нерастворимых карбидов металлов и с катодами из нержавеющей сплава железа *X18H10T* [2].

Обрабатываемая вода многократно проходит через межэлектродное пространство электродного блока и подвергается термодинамическому воздействию электрического поля переменного и постоянного токов, горячих электронов на возбужденных уровнях полисопряженных Н-связанных органо-минеральных смесей и электрохимически генерируемых активных радикалов на основе аквакомплексов ионов переменных металлов (катализаторов - переносчиков ОН - групп).

Функциональная схема установки оптимизируется в зависимости от состава промышленных стоков. После определения количественного и качественного состава промышленных стоков определяется окончательный вариант аппаратного оформления, необходимые исходные реагенты и величины их расходов, режимы электрообработки, производительность различных стадий процесса в соответствии с которыми настраиваются приборы, датчики, исполнительные органы [3].

Анализ индивидуальных соединений природной воды требует много времени и труда. Что до органических веществ, то определяются, в лучшем случае, как правило, по требованию заказчика, лишь отдельные группы: фенолы, нефтепродукты, летучие жирные кислоты. Суммарное количество всех углеродсодержащих органических соединений зависит от их окисляемости. Основной метод определения окисляемости - бихроматное или химическое потребление кислорода (ХПК). При определении перманганатной окисляемости (ПО) используется менее сильный окислитель, поэтому этот показатель характеризует содержание легкоокисляемых соединений.

Наиболее перспективными при разработке методик экспресс-контроля суммарного содержания растворенного органического вещества в природных водах являются методы, предусматривающие создание безреагентных сенсоров, способных вырабатывать аналитический реагент (окислитель) в процессе анализа непосредственно в зоне контроля [3].

Если окисление сопровождается люминесценцией, то метод может быть особенно перспективен, поскольку люминесценция – очень удобное физико-химическое явление при непрерывном контроле качества природных вод.

Люминесценция в широком понимании - нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения. Исследования, посвященные разработке и внедрению методов и средств измерений, основанных на двух типах люминесценции: сонолюминесценции (СЛ) - явлении возникновения вспышки света при схлопывании кавитационных пузырьков, рождённых в жидкости мощной ультразвуковой волной и озонхемиллюминесценции (ОХЛ) - свечении, использующей энергию химических реакций озона, для оценки по обобщенным показателям качества водной среды начаты автором в 2002 г., обобщены и закончены в ходе выполнения научно-исследовательских работ в Санкт-Петербургском государственном университете сервиса и экономики (СПбГУСЭ) [4].

Структурная схема экспериментальной системы регистрации озонхемиллюминесцентных процессов представлена на рисунке 1. В качестве источника озона, был использован опытный образец портативного проточного озонатора, разработанный СПбГУСЭ [3].

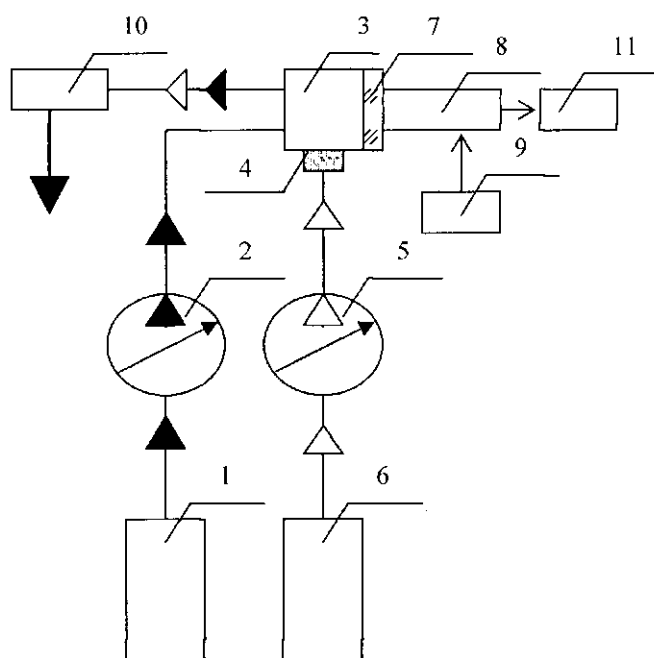
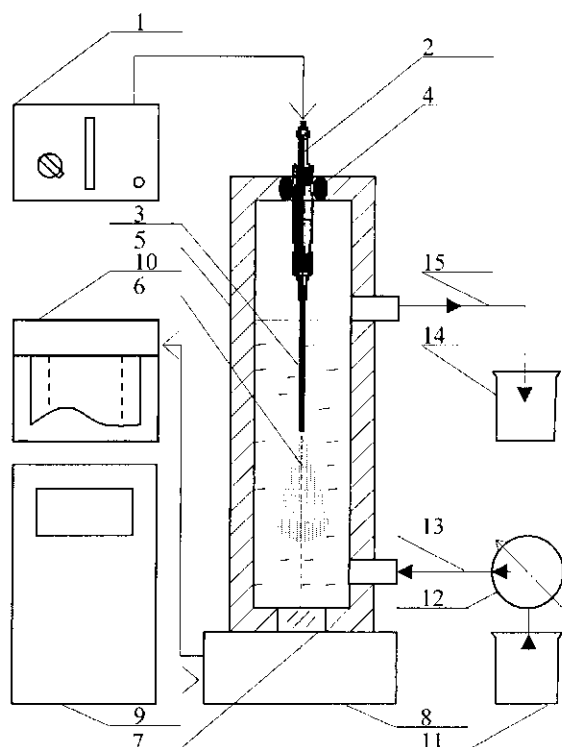


Рис. 1. Структурная схема экспериментальной системы регистрации озонхемиллюминесцентных процессов: 1 – емкость с водной пробой; 2 – насос подачи водной пробы; 3 – камера озонолитического реактора; 4 – фильтр-распылитель озонозооной смеси; 5 – насос подачи озонозооной смеси; 6 – генератор озона; 7 – оптически-прозрачное окно; 8 – схема питания фотоприемного устройства; 9 – высоковольтный стабилизатор; 10 – фильтр-поглоитель озонозооной смеси; 11 – система регистрации.

Экспериментальные исследования интенсивности сонолюминесцентного свечения водных проб в кавитационной зоне проточной ячейки проводились на авторском лабораторном анализаторе возбуждения сонолюминесцентного свечения (Рис.2) [5].



- 1 - УЗ генератор (источник питания);
- 2 - однополуволновый УЗХИ;
- 3 - концентратор УЗХИ;
- 4 - уплотнительное кольцо;
- 5 - проточная ячейка в металлическом корпусе;
- 6 - кавитационная зона (МПК зона);
- 7 - кварцевое окно;
- 8 - модуль ФЭУ-85 (спектральные характеристики: область (300 - 650) *nm*, длина волны в максимуме 440 *nm*);
- 9 - блок питания ФЭУ-85;
- 10 - система регистрации фототока;
- 11 - расходная емкость пробы;
- 12 - шланговый насос подачи пробы;
- 13 - линия подачи пробы;
- 14 - приемная емкость;
- 15 - линия слива пробы

Рис. 2. Принципиальная схема экспериментального устройства (лабораторного анализатора сонолюминесцентного свечения) для регистрации сонолюминесцентного свечения в малом ($V = 22,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$) объеме проточной водной пробы.

Функциональная схема установки с включением контролирующей аппаратуры представлена на рисунках (3 - 5).

Гидроциклон 1 предназначен для очистки промышленных сточных вод от грубо - дисперсных взвесей (Рисунок 3).

Промежуточные емкости (накопители) 2, 6, 11 используются как накопители промышленных сточных вод после соответствующих аппаратов и обеспечивающие работу насосов под постоянным заливом.

Статические смесители (СС) 3 и 7 предназначены для смешивания реагентных смесей со сточной водой.

Электрохимические реакторы (ЭХР) 4 и 8 служат для электрохимического метода очистки, основанного на двух процессах электролиза: анодное окисление и катодное восстановление. Режим обработки регулируется изменением напряжения (U) входа.

Фильтры 5 и 10 предназначены для отделения всевозможных взвесей и сгустков, образовавшихся в ЭХР - 4 и ЭХР - 8.

Сгустители 9 и 12 осуществляют сгущение загрязнённых сточных вод, поступающих с соответствующих фильтров 5 и 10.



Направление потоков:

I - промышленные сточные воды из кессона неочищенных промстоков;

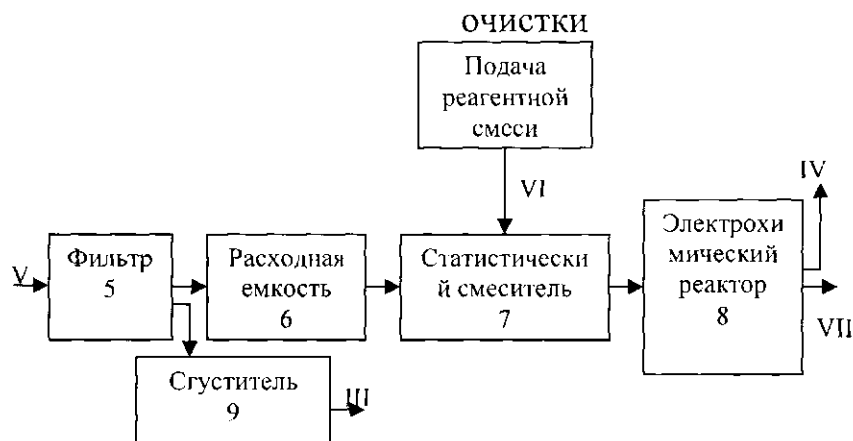
II - исходный реагент;

III - в бункер осадков;

IV - вытяжная система;

V - на фильтр (Рис. 3).

Рис. 3. Функциональная схема автоматизированной установки на 1-ой стадии



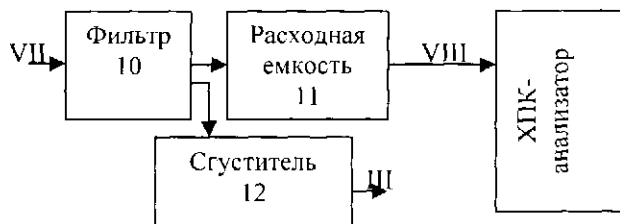
Направление потоков:

V - из электрохимического реактора - 4 (Рис. 3);

VI - исходный реагент;

VII - на фильтр (Рис. 4).

Рис. 4. Функциональная схема автоматизированной установки на 2-ой стадии очистки



Направление потоков:

VII - из электрохимического реактора - 8 (Рис. 4);

VIII - выход очищенной воды.

Рис. 5. Функциональная схема автоматизированной установки на 3-ей стадии очистки

В основе физико-химических процессов электрореагентной обработки водных растворов и взвесей в кислой реакционной смеси рН (4,5-6,5) лежат реакции окисления органических соединений на аноде, восстановление ионов металлов на катоде, анодная генерация ионов-окислителей, вступающих во вторичные реакции гидроксилирующего окисления органических соединений, а также реакции комплексообразования, физические процессы образования новых фаз, коагуляции, адсорбции и структурирования взвесей.

Электрореагентная технология очистки питьевых, технических и сточных вод сопряжена с контролем большого количества параметров: рН, температуры, электродного перенапряжения плотности тока, времени обработки, исходного и текущего состава водных растворов и взвесей, расхода реагентов, критической концентрации коагуляции, оптимальной стадии реакции детоксикации, процессов синтеза окислителей и катализаторов, а также дозировки стерилизующей реагентной смеси, титрующих растворов, коагулянтов.

При проведении автором исследования электрореагентной очистки на электрореагентной установке с целью создания непрерывного автоматического мониторинга качества очищенной сточной и природной воды с 2007 г. по апрель 2011 г. контролировались следующие показатели сточных вод:

- Значения показателя ХПК сточной воды и прошедшей очистку, измеренные в аттестованной и аккредитованной санэпидлаборатории;
- Значения интенсивности соно- и озонохмиллюминесценции, измеренные в проточной пробе очищенной сточной воды до и после прохождения электрореагентной очистки, полученные на соно- и озонохмиллюминесцентных приборах;
- Значения выходного сигнала, полученного при особом режиме работы прибора OSM-2 [6], когда насос подачи пробы останавливается оператором, и происходит ее полное дожигание в реакторе под действием озона - до нулевого сигнала фототока. После чего насос запускается автоматически. При этом производится автоматический расчет площади под кинетической кривой реакции озолиза проб очищенной сточной воды до и после прохождения электрореагентной очистки.

Пробы сточных вод до и после очистки передавали в аттестованную и аккредитованную санэпидлабораторию, где определяли значения ХПК в единицах $мгО/дм^3$.

Результаты при исследовании проб сточной воды до и после электрореагентной обработки, полученные на приборе OSM-2, на сонолюминесцентном приборе и при определении ХПК бихроматным методом представлены в таблице 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБ СТОЧНЫХ ВОД ДО И ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОРЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКИ

Таблица 1

Результаты, полученные на приборе OSM-2				Результаты, полученные на сонолюминесцентном приборе, мкА		ХПК (бихроматная окисляемость), мгО/дм ³	
Интенсивность фототока, нА		Площадь под кривой дожигания, нА·мин		до	после	до	после
до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	очистки	очистки	очистки	очистки
(33,60-81,00)*	(2,50-9,30)	(18,12-32,20)	(0,27-2,84)	0	0,21**	(310,00-320,00)	(15,75-15,90)

* Число повторов в каждой серии составляло не менее десяти.

** Измерения сняты при амплитуде колебаний рабочего торца УЗ-инструмента 43 мкм на частоте $22,00 \pm 1,65$ кГц. Увеличение микротоков свидетельствует о ослаблении тушения люминесценции.

Из таблицы 1 видно, что происходит уменьшение содержания растворенного органического вещества в очищенной сточной воде за счет электрокатализа реакций структурирования, коагуляции и выпадения в осадок вредных веществ. Наглядно это можно увидеть на примере кинетических кривых реакции озонлиза (Рис. 6), полученных на установке для контроля качества воды.

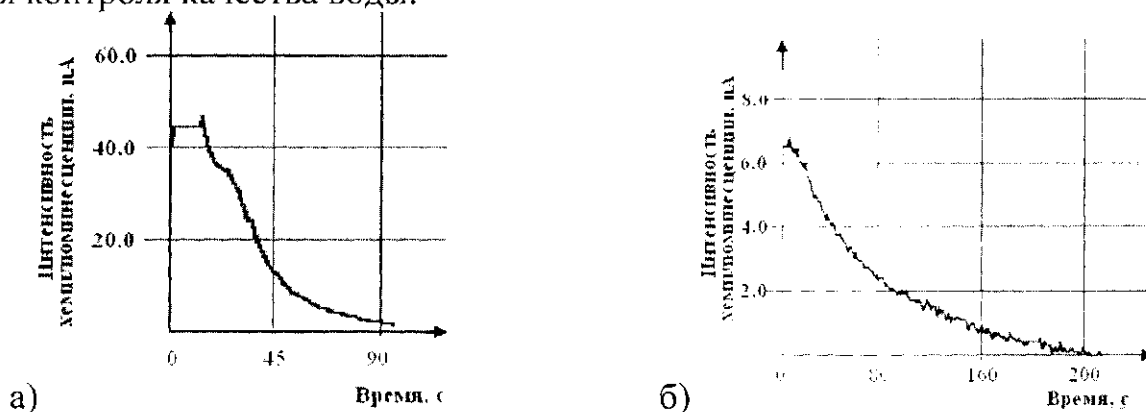


Рис.6. Кинетические кривые хода реакции озонлиза воды до а) и после б) после электрореагентной очистки

Качественные и количественные характеристики оценки эффективности степени очистки промышленных сточных вод представлены в таблицах 2 и 3 [3].

**КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ
СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Таблица 2

Наименование показателя	Единица измерения	Показатели	
		ПДК	Достигнутые на установке
1. Взвешенные вещества	мг·дм ⁻³	0,75	0,7
2. Запах при 20/60С	балл	2/2	0/0
3. Мутность	мг·дм ⁻³	1,5	0,4
4. Окисляемость бихроматная	мг O ₂ ·дм ⁻³	17	15,75
5. Окисляемость перманганатная	мг O ₂ ·дм ⁻³	5,0	3,61
6. pH	pH	6,5-8,5	7,71
7. Привкус	балл	2	0
8. Сухой остаток	мг·дм ⁻³	1000	122,8
9. Цветность	град	20	7
10. Щелочность	мг-экв·дм ⁻³	-	0,54

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ
СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Таблица 3

Название ингредиента	Концентрация, мг/дм ³	
	ПДК	Достигнутая на установке
1. Вещества		
1.1 Аммиак	0,05	1,264
1.2. Нефтепродукты	1,9	<0,05
1.3. СПАВ	0,2	0,006
1.4. Углекислота	-	6,53
1.5. Фенолы	0,03	<0,001
1.6. Хлороформ, мкг/дм ³	300	<3,0
2. Анионы		
2.1. Нитраты	45 (10)	3,19
2.2. Нитриты	-	0,092
2.3. Сульфаты	500	12,63
2.4. Хлориды	350	14,78
3. Катионы		
3.1. Алюминий	0,5	0,045
3.2. Железо общее	0,3	0,11
3.3. Кадмий	0,01	<0,0001
3.4. Кобальт	0,4	<0,0001
3.5. Марганец	0,1	0,0024
3.6. Медь	1,0	0,0068
3.7. Никель	0,04	0,0085
3.8. Ртуть	0,001	<0,0001
3.9. Свинец	0,03	0,0005
3.10. Хром общий	0,038	0,0066
3.11. Цинк	0,07	0,048

Анализ, полученных автором данных, показывает, что во всех случаях существует оптимальное время электрообработки в пределах (8-13) мин., при котором достигается наибольшая степень очистки раствора, как от коллоидных частиц, так и от соединений железа [3]. Определены также: оптимальный расход реагентов стерилизующей смеси и критической концентрации коагуляции.

Выводы:

1. Экспериментально показано, что методы соно- и озонохемилюминесценции и, основанные на них, анализаторы могут обеспечить возможность непрерывного контроля процесса водоочистки по критерию «суммарное содержание растворенного органического вещества» как по измерению интенсивности соно- и озонохемилюминесценции, так и по измерению площади под кинетической кривой реакции озонолиза.

2. Комплексы электрореагентных и биологических очистных сооружений обеспечат возможность ликвидации обширного комплекта локальных очистных сооружений на промышленных предприятиях с заменой их на блоки нейтрализации или стерилизации, обеспечивающие безопасность сетей канализования сточных вод, а также возможность контроля и регулирования локальными блоками и сетями канализования сточных вод с пульта управления центральных очистных сооружений и других объектов.

Список используемых источников

1. Матвеевко А.П., Пацовский А.П., Чирва В.А., Анисимова О.В. Электрореагентная очистка сточных вод // Инновации. 2009. - №5. – С.112-114.

2. Матвеевко А.П., Холмогоров В.Е. ЖФХ, 1982, т. 56, №1, с.2895.

3. Пацовский А.П., Чирва В.А., Анисимова О.В. Безреагентный контроль качества воды // Тез. докл. Всероссийской научно-практической конференции “Формирование университетских комплексов – путь стратегического инновационного развития образовательных учреждений”), СПб., 19-20 июня 2008. – СПб: СПбГУСЭ, 2008. - Т. III - С.161-164.

4. Новикова Н.В., Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Пацовский А.П. Озонохемилюминесцентные датчики для получения оперативной информации о составе водных объектов // Известия ОрелГТУ. Серия “Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии: информационные системы и технологии”, 2008. - №4-3/272 (550). - С.79-90.

5. Пацовский А.П., Кривцова Г.Б., Воронцов А.М. Исследование сонолюминесценции в потоке водной пробы // Тез докл. Межрегиональной конференции молодых ученых “Актуальные проблемы экологической безопасности и устойчивого развития регионов” – СПб., 15-16 ноября 2006.- С.118-125.

6. Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Пацовский А.П., Новикова Н.В., Пешкова Н.А., Тимофеева Т.А. Система поиска аварийных и нелегальных сбросов в акваторию при отсутствии априорных данных об источнике, времени, месте и составе загрязнения // Тез докл. III Всероссийской

конференции “Тенденции развития аналитического приборостроения” –
СПб.: Русская классика. 2008.-С.172.

Luminescent control elektroreagentoy clean potable, industrial and wastewater

Patsovskiy A.P.

St. Petersburg State University of Service and the economy SPbGUSE

Patsovskiy_ap@mail.ru

The priority theme in the problem of ecological safety of industrial areas is the selection of heavy metal ions, and high molecular weighted products of the chemical and microbiological degradation of biomass, provided that controlled local treatment and recycling technology solutions in industrial production. In this case, an effective treatment technology elektroreagentnoy aqueous solutions determines the conditions for cost-effective recycling and reuse of water and aqueous solutions.

Key words: quality control of natural water, clean drinking water, industrial and wastewater treatment elektroreagentnaya, ozonohemilyuminestsentsiya, chemical oxygen demand, sonoluminescence, permanganate oxidation in wastewater treatment plants