

## ОЗОН-ПЕРОКСИДНО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОД

Потапова Г.Ф., Клочихин В.Л., Путилов А.В., Касаткин Э.В., Козлова Н.В.

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова, г.Москва*

Технология водоподготовки должна удовлетворять требованиям: низкая цена + высокое качество + экологическая и техническая безопасность. Разрабатываемая нами озон-пероксидно-электрохимическая очистка сточных вод им соответствует [1-3]. Принципиальная схема установки включает фильтры, мембранный электролизер, сборник для сточной воды, насосы. Сточные воды из сборника самотеком или с помощью насоса поступают в катодное пространство электролизера. Сюда же инжектируется поток озон-кислородной смеси, генерируемой на аноде из стеклоуглерода марки СУ-20. На комбинированном катоде ( технологическом узле ), состоящем из Ni и углеграфитового материала (УГВМ) протекают процессы электровосстановления: ионов металлов, молекулярного кислорода и части озона до перекиси водорода, а также свободно-радикального окисления органических и неорганических загрязнений. Преимущества данной схемы установки - замкнутый цикл по газовой  $O_3-O_2$  фазе, а также низкое напряжения на электролизере (не выше 10 В).

Заметим, что озон-кислородные смеси, получаемые на анодах из стеклоуглерода, могут содержать незначительное количество двуокиси углерода, о чем свидетельствуют данные рис.1, где представлен ИК спектр озон-кислородной смеси.

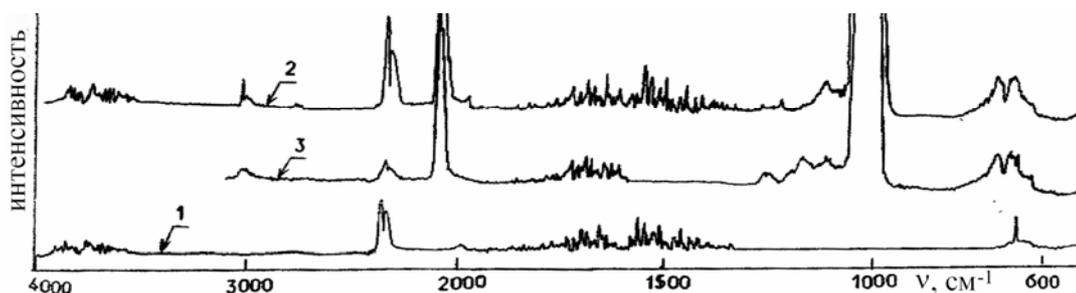


Рис.1. ИК спектр  $O_3-O_2$  смеси, полученной при токовой нагрузке на электролизере 40 А. Кривая 1- пустая газовая кювета 10 см, окна из KBr, кривая 2 - спектр  $O_3-O_2$  смеси.

Как видим, на спектре, наряду с характерными для озона полосами поглощения  $700-707\text{ см}^{-1}$ ,  $1000-1050\text{ см}^{-1}$  наиболее интенсивная,  $1100-1150\text{ см}^{-1}$ ,  $1650-1700\text{ см}^{-1}$ ,  $2100-2115\text{ см}^{-1}$ ,  $3600-3900\text{ см}^{-1}$  [4], наблюдается слабая полоса поглощения при  $2350\text{ см}^{-1}$ , принадлежащая  $CO_2$ . Присутствие невысоких концентраций  $CO_2$  в потоке  $O_3-O_2$  смеси - положительный фактор, позволяющий улучшить полноту извлечения солей жесткости.

Во втором способе применения предлагаемой технологии природная вода с  $pH=8$  подвергалась озон-пероксидно-электрохимической обработке на комбинированных катодах (технологических узлах), состоящим из Ni-сетки и УГВМ разных марок без наложения внешнего напряжения с непрерывной инъекцией озон-кислородной смеси с содержанием озона 13% масс. в режиме противотока и времени обработки 10 мин. Электронные спектры поглощения природной воды, приведенные на рис.2, показывают, что процессы окисления органических загрязнений совмещаются с процессами сорбции. Эффективность очистки зависит от марки УГВМ. Степень очистки на 15-25% выше на технологическом узле с двумя слоями УГВМ (марки ТВС 427р или Бусофит). Степень очистки от органических загрязнений, поглощающих на длине волны  $\lambda=250$  нм, равна 78-80% и для трудно окисляемых органических загрязнений (формальдегид, ацетальдегид и пр.), поглощающих при длине волны  $\lambda = 205 - 210$  нм – 63%. При указанных временах обработки более высокая степень очистки (84 – 90%) достигается при использовании дополнительной кратковременной анодной поляризации.

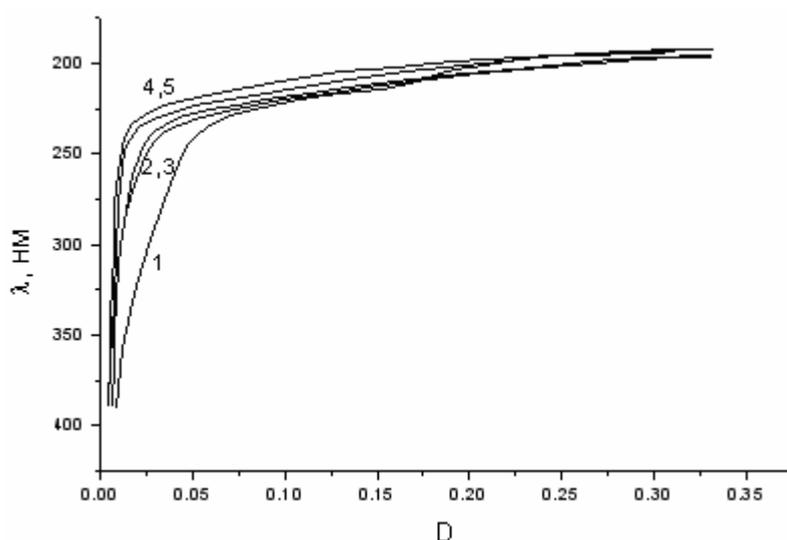


Рис.2. Спектры поглощения природной воды: кривая 1 – до обработки, 2 – после обработки на комбинированном узле Ni-сетка + УГВМ «Бусофит», 3- Ni сетка + УГВМ «ТВС 427р», 4 - Ni сетка + УГВМ сорбент « Бусофит» и катализатор «ТВС 427р » , 5 – после обработки на комбинированном узле Ni + УГВМ «ТВС 427р» в течение 40 минут.

Таким образом, озон-пероксидно-электрохимическая очистка вод обеспечивает высокое качество очищаемой воды. Высокая эффективность озон-пероксидно-электрохимической очистки сточных вод обусловлена комбинированным воздействием озона и перекиси водорода, образующейся в данных условиях даже без наложения внешнего напряжения, только в результате работы гальванической пары озон – технологический узел Ni сетка + УГВМ катализатор/сорбент.

На рис.3 представлены результаты измерения окислительно-восстановительного ( $\Phi_{redox}$ ) потенциала очищаемой воды в зависимости от времени обработки природной

воды с  $pH = 8$  в автономной камере при непрерывной инъекции  $O_3-O_2$  с концентрацией  $O_3$  8,3% масс. со скоростью 0,2 л/ч. Видим, что при простом (жидкофазном) озонировании (кривая 1)  $\varphi_{redox}$  достигает величин 1,1 – 1,2 В. При введении реакгентной перекиси водорода (кривая 2)  $\varphi_{redox}$  моментально падает до значений 0,5-0,7 В.

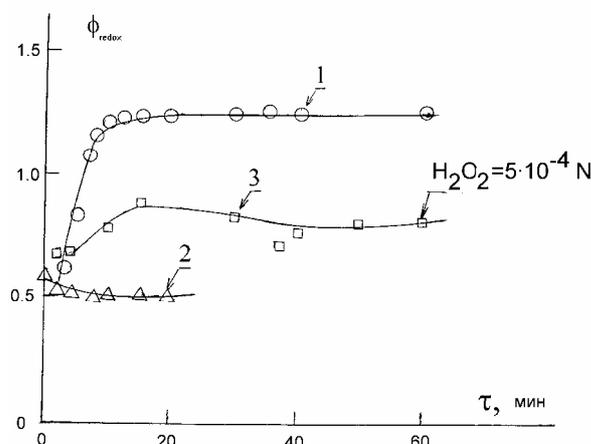


Рис.3.

Такие же примерно значения  $\varphi_{redox}$  наблюдаются и в случае присутствия в воде, барбативируемой озоном, нашего технологического узла (кривая 3), что является свидетельством образования перекиси водорода без дополнительного расхода электроэнергии, только за счет работы гальванической пары «озон-технологический узел». Независимое количественное определение концентрации перекиси водорода перманганатометрическим методом в воде после такой обработки показало наличие ее в концентрации от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  N.

Отметим, что такие концентрации перекиси водорода обеспечат пролонгацию бактерицидного действия озона и отвечают требованиям САНПИНа для сброса вод в водоемы рыбохозяйственного (0,01 мг/л) и культурно-бытового (0,1 мг/л) назначения.

Таким образом, осуществление процесса очистки сточных вод по разрабатываемой озон-пероксидно-электрохимической технологии и позволит интенсифицировать технологию водоподготовки за счет пролонгации обеззараживающего эффекта от озона и электрохимически генерируемой перекиси водорода, достичь более глубокой очистки обрабатываемой воды.

Очевидно, что создаваемые нами технологические узлы, состоящие из Ni и УГВМ могут найти применение на действующих станциях озонирования воды. В частности, на стадиях: а) каталитической деструкции остаточного озона; б) финишной стадии (вместо хлорирования), что предотвратит образование токсичных хлорорганических соединений и пролонгирует дезинфицирующее действие озона.

При реализации сорбционно-окислительных технологий водоочистки возникает необходимость регенерации углеродных сорбентов. Принято считать, что наиболее эффективным по технико-экономическим показателям является термический метод реактивации, при котором уголь подвергается воздействию высокой температуры 700-800°С в атмосфере водяного пара. Сорбционная емкость угля восстанавливается полностью. Однако потери угля при этом составляют 15-25%. и еще значительны расходы на систему гидротранспорта [5].

Разрабатываемая нами озон-пероксидно-электрохимическая технология очистки в части регенерации сорбента (УГВМ) лишена этих недостатков, она позволяет регенерировать УГВМ на месте потребления в момент обработки воды. В таблице 1 представлены результаты экспериментов по изменению ионообменных, сорбционных характеристик поверхности УГВМ после модифицирования их путем озонирования. Необходимо отметить, что окислительная обработка углеродных материалов - хорошо известный способ модифицирования его поверхности (изменение химии поверхности, пористой структуры) [6-7].

Таблица 1.

Условия модифицирования	Обменная емкость по ионам Н <sup>+</sup> мг.экв./г	Обменная емкость по ионам ОН <sup>-</sup> мг.экв./г	Адсорбционная емкость по I <sub>2</sub> мг.экв./г
Исходный образец	0,5	0,112	1,8
После озонирования в газовой фазе (2 ч) при концентрации О <sub>3</sub> 2,5% об. и скорости потока О <sub>3</sub> -О <sub>2</sub> смеси 360 мл/ч.	1,46	5,27	7,3

Как видим, озоновая обработка поверхности УГВМ – эффективный способ улучшения адсорбционных, ионообменных свойств поверхности УГВМ, что позволит увеличить ресурс работы УГВМ, сократить количество отходов, уменьшить материальные затраты технологии водоочистки.

Таким образом, перспективность использования в процессах водоочистки, водоподготовки озono-пероксидно-электрохимической технологии очевидна, так как позволяет снизить материальные и энергетические затраты, повысить качество очистки сточных вод, обеспечить экологическую и технологическую безопасность.

### Литература

1. Патент RU 2247078 С1 Способ обработки вод (варианты).Потапова Г.Ф., Клочихин В.Л., Путилов А.В., Касаткин Э.В., Никитин В.П. МПК С 02F 1/46, 1/78.

2. Потапова Г.Ф., Путилов А.В., Клочихин В.Л., Козлова Н.В., Шестакова О.В., Филатов Д.И. Окислительно-электрохимическая технология обезвреживания экотоксикантов. Сб. Тезисов докладов Конгресса ЭКВАТЭК: Вода, Экология и технология, 1998, стр.186

3. Потапова Г.Ф., Путилов А.В., Клочихин В.Л., Козлова Н.В., Курьянова Т.В., Демина О.В., Абрамов О.В., Абрамов В.О., Кузнецов В.М.. Озон-пероксидный электрохимический способ очистки природных и сточных вод на комбинированных катодах Ni-УГВМ. Сб. тезисов докладов Конгресс ЭКВАТЭК: Вода, экология, технология, 2000, стр.403-404

4. Wilson M.K., Badger R.M., J.Chem. Phys. 1948, v.16. p.741.

5. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Методические рекомендации по применению озонирования и сорбционных методов в технологии очистки воды от загрязнений природного и антропогенного происхождения. Госстрой, АО НИКВОВ, М:1995, стр.17-21.

6. Атякшева Л.Ф., Горленко Л.Е., Лазарева Т.С., Емельянова Г.И., Страхов Б.В. Закономерности изменения содержания функциональных групп на поверхности углеродного волокна при взаимодействии с озоном Вестник МГУ, Сер 2, Химия, 1987, Т.28, №2, стр. 122-126.

7. Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И.. Каталитическое разложение озона на поверхности активированной углеродной ткани. Журн. Физ. Химии 1989, Т. LXIII, №10, стр.2606-2609.