

Научные основы очистки сточных вод промышленных предприятий методом электрокоагуляции

Мирон Назарян, Юрий Стельмахов***

*Харьковский институт управления,
ул. Шевченко, 24, Харьков, Украина, 61013, e-mail: miron.29@mail.ru

**Международная неправительственная гуманитарно-экологическая
организация «Интер-Чернобыль»

ул. Туркестанская, 24, оф. 60, Харьков, Украина, 61110, e-mail: s15121945@mail.ru

Аннотация. В работе рассматриваются научные основы процесса электрокоагуляции устойчивых коллоидно-дисперсных систем на основе теории ДЛФО и практика применения электрокоагуляционной технологии применительно к предприятиям, на которых образуются сточные воды, содержащие минеральные масла и другие примеси.

Ключевые слова: очистка, коагуляция, теория ДЛФО, сточная вода, предприятие, электрокоагулятор.

стью и практически самопроизвольно не разрушаются в течение длительного периода времени (водомаляные эмульсии, смазочно-охлаждающие жидкости и др.). Для создания условий для эффективной коагуляции частиц, содержащихся в коллоидно-дисперсной системе целесообразно предварительно установить механизм устойчивости рассматриваемой системы, а также разработать приемлемую технологию их очистки.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к электрохимическим методам очистки воды от различных загрязнений, в частности, к использованию «электрогенерированного» гидроксида алюминия (коагулянта) для удаления масляных или минеральных частиц из сточных вод [1, 2]. Это обусловлено высокой эффективностью такого вида коагулянта, который образуется путем растворения металлических алюминиевых электродов в технической воде при пропускании через электрохимическую систему постоянного электрического тока. Особенно данный метод очистки эффективен для водных коллоидно-дисперсных систем, которые обладают высокой агрегативной устойчиво-

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

В общих чертах механизм устойчивости коллоидно-дисперсных систем можно представить следующим образом. Известно, что частицы загрязнений, содержащихся в воде, например, в виде масляной сферической капельки бывают окружены двойным электрическим слоем (ДЭС), состоящим из отрицательно заряженных ионов, непосредственно адсорбированных на ее поверхности, и положительно заряженных ионов, находящихся вблизи от нее на некотором минимальном расстоянии [1].

При этом возникает энергетический барьер отталкивания частиц друг от друга вследствие преобладания электрических

сил над силами межмолекулярного притяження. Данная теория устойчивости широко известна как теория ДЛФО, разработанная Дерягиным, Ландау и несколько позднее Фервеем и Овербахом [3].

Согласно представлениям Штерна ДЭС состоит из внутренней и внешней частей. Внутреннюю часть образует мономолекулярный слой ионов, адсорбированных на поверхности частицы и составляющих с ней как бы единое целое. Внешняя (диффузная) часть двойного слоя состоит из относительно свободных, не адсорбированных на поверхности ионов, находящихся в водной системе [4].

Диффузная часть является размытой и отстоит от адсорбированного монослоя ионов на некотором расстоянии, равном примерно одному ионному радиусу. Близлежащие к поверхности эмульгированных частиц противоions способствуют возникновению определенного потенциала – Ψ_δ , от величины которого зависит степень устойчивости или склон-

ность к коагуляции дисперсных частиц. При относительно небольших зарядах поверхности частиц и в связи с отсутствием прямого метода измерения Ψ_δ -потенциала значение последнего определяют по величине так называемого дзета-потенциала (ξ) в предположении их равенства, т.е. условно принимают $\Psi_\delta = \xi$, так как величину ξ – потенциала можно установить экспериментально-расчетным методом.

В целом переход коллоидно-дисперсной системы от устойчивого состояния к коагуляции, может быть определен из условия исчезновения энергетического барьера отталкивания:

$$V = V_m + V_r = 0, \quad (1)$$

где V – суммарная энергия межмолекулярного притяжения (V_m) и электростатического отталкивания (V_r); H – расстояние между частицами.

При этом, чем выше адсорбционная способность гидроксидов металлов, образующихся в результате гидролиза генерированных ионов металла анода в процессе электрохимической очистки воды, по сравнению с гидроксидами тех же металлов, полученных осаждением солей, тем более эффективно протекает процесс коагуляции примесей.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Это определило необходимость изучения количества частиц генерированного гидроксида алюминия во времени при постоянной плотности тока (рис. 1). Микроскопический анализ частиц $Al(OH)_3$, полученных электрохимическим путем изучали с использованием оптико-электронной системы ПИМС, разработанной фирмой «Миллипор». Система обеспечивает точный автоматизированный подсчет и измерение параметров частиц размером от 0,2 до 1600 мкм, дифференцируемых по системе сканирования. Система оснащена компьютером, предназначенным для

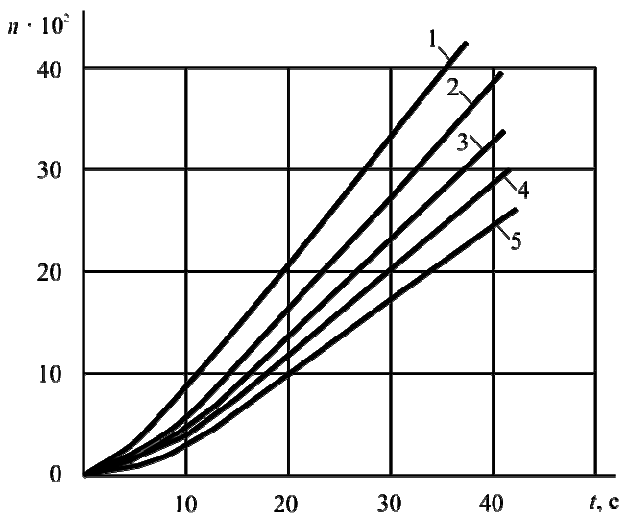


Рис. 1. Изменение количества частиц генерированного гидроксида алюминия во времени при постоянной плотности тока: 1 – 0,2 мкм; 2 – 1,0 мкм; 3 – 2,2 мкм; 4 – 2,8 мкм; 5 – 3,8 мкм

Fig. 1. Time-history of amount of particles of generated hydroxide of aluminium at the permanent closeness of current : 1 – 0,2 mkm; 2 – 1,0 mkm; 3 – 2,2 mkm; 4 – 2,8 mkm; 5 – 3,8 mkm

выполнения ряда операций: общего подсчета частиц всего поля и их площади, определения средних значений площади и проектируемой длины частиц и т.п. Вероятные ошибки при нормальном их распределении в результате такого измерения составляют в зависимости от вида операции 1,6...2,7 %. Изучаемые образцы в целях обеспечения минимальной ошибки измерения тщательно подготавливались. Результаты подсчета частиц представлены на Рис. 1, из которого следует, что дисперсная фаза в образующемся коагулирующем электролите состоит преимущественно из частиц гидроксида алюминия, имеющих размеры до 3 мкм. Произведем расчет энергии взаимодействия двух сферических частиц $Al(OH)_3$ по уравнению, выведенному Дерягиным–Ландау

$$V = 2\pi\epsilon_0\epsilon r\psi_8^2 \ln [1 + \exp(-\alpha h)] - \frac{Ar}{12H}, \quad (2)$$

где r – радиус частиц; H – расстояние между поверхностями частиц; A – постоянная Гамакера; α – величина обратная толщине диффузного электрического двойного слоя.

Для расчетов приняты следующие данные: $A = 1,26 \cdot 10^{19}$ Дж; ψ_8 – потенциал оценивали по значению ξ -потенциала частиц $Al(OH)_3$, которое по данным электрофоретических измерений с использованием микроэлектрофореза оказалось равным 26 мВ. Величину α , обратную толщине диффузного электрического двойного слоя, определяли по формуле:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{4,31 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{\sum C_i z_i^2}}, \quad (3)$$

где C_i – молярная концентрация 1–1 валентного раствора электролита KCl; z – валентность иона.

Эквивалентную концентрацию раствора KCl рассчитывали по выражению:

$$C_{KCl} = \frac{1000\lambda_x}{\lambda_\infty}, \quad (4)$$

где λ_x – электропроводность раствора коагулирующего электролита, содержащего частицы $Al(OH)_3$, равная $3 \cdot 10^{-6}$ См; λ_∞ – предельное значение электропроводности раствора электролита, равное 130 См.

Расчет суммарной энергии взаимодействия проводили при различных расстояниях между контактирующими частицами.

На Рис. 2 показано изменение суммарной энергии взаимодействия частиц генерированного $Al(OH)_3$ радиусом $r = 1 \cdot 10^{-6}$ м от расстояния между поверхностями частиц. Как следует из Рис. 2, первичный минимум значительной глубины наблюдается лишь на очень коротких расстояниях между поверхностями частиц. Поэтому коагуляция этих частиц здесь маловероятна, что согласуется с мнением Д.А. Фридрихсберга [5]. Энергетический барьер отталкивания частиц друг от друга наблюдается на средних расстояниях между поверхностями

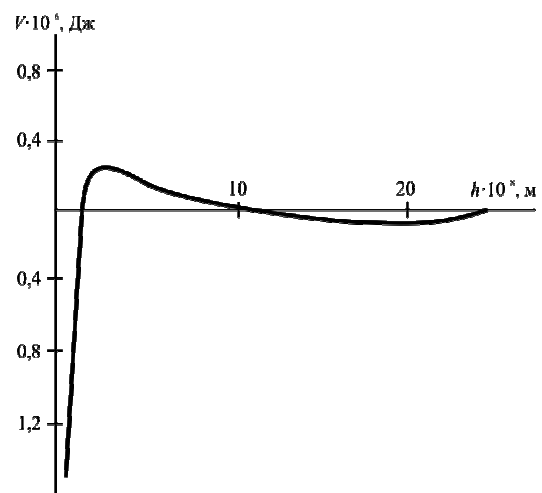


Рис. 2. Расчетные значения суммарной энергии взаимодействия частиц электрогенерированного гидроксида алюминия в зависимости от расстояния между поверхностями частиц ($1 \cdot 10^{-6}$ м)

Fig. 2. Calculation values of total energy of cooperation of particles of electro-generated hydroxide of aluminium depending on distance between the surfaces of particles ($1 \cdot 10^{-6}$ m)

частиц, причеи высота барьера незначительна.

Таким образом, наличие в электролите генерированных частиц гидроксида алюминия с широким спектром размеров, по-видимому, объясняется возможностью коагуляции за счет дальнего взаимодействия частиц во вторичном минимуме.

Результаты расчетов суммарной энергии взаимодействия частиц генерированного $Al(OH)_3$ между собой подтверждают выводы Г.А. Мартынова, В.М. Мюллера, Е.Д. Бабенкова, Д.А. Фридрихсберга о вероятности коагуляции этих частиц преимущественно во вторичном энергетическом минимуме, что приводит к снижению удельной поверхности коагулянта и его емкости. В связи с этим в электрохимических реакторах для очистки воды необходимо обеспечить условия быстрого взаимодействия свежегенерированного гидроксида металла с частицами загрязнений до начала образования агрегатов из частиц $Al(OH)_3$. В этом случае будет сохранена высокая коагулирующая способность образуемых гидроксидов.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эффективность коагуляция коллоидно-дисперсных систем в большой степени зависят от аппаратно-технологического оформления процесса. Используя в технологической схеме оптимальные конструкции электрокоагуляторов, можно обеспечить очистку воды с учетом санитарно-гигиенических норм.

Принятый процесс очистки характеризуется высокой скоростью, поскольку генерированный коагулянт, как было установлено ранее и подтверждено нашими исследованиями, обладает значительно большей сорбционной способностью ко многим веществам, чем коагулянт, полученный в результате гидролиза некоторых солей. В качестве такого коагулянта используются преимущественно гидроксиды алюминия и железа.

Сорбционные свойства гидроксидов определяются условиями процесса растворения металлов, составом очищаемой воды и рядом других факторов.

Многие присущие методу коагуляции достоинства не реализуются в полной мере из-за несовершенства известных конструкций коагуляторов, эмпирического подхода к их выбору, а также в связи с явлениями пассивации поверхности растворимых электродов и возможностью адсорбции на них веществ. Так, наличие в воде веществ, обладающих высокой адсорбционной способностью, резко снижает скорость анодного растворения металлов вследствие образования на поверхности электродов плотного слоя нерастворимых соединений.

В конструкциях электрокоагуляторов следует исключать недостатки, отражающиеся на качестве очистки, главными из которых являются пассивация электродов и адсорбция на них веществ. Наиболее существенные методы снижения пассивации электродов следующие: получение генерированного коагулянта в чистом электролите, содержащем небольшие добавки активаторов анодного растворения; смена полярности электрического тока на электродах, т.е. реверсирование тока; применение турбулентного режима движения воды в межэлектродном пространстве; введение в загрязненную воду ионов-депассиваторов (например, Cl^-); вращение растворимых электродов и их вибрация; удаление отложений с поверхности электродов механическим путем, их систематическая промывка [1].

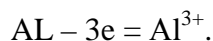
Ввиду сложности многих указанных методов депассивации, наибольший интерес представляет возможность получения генерированного коагулянта в чистом электролите, не содержащем коллоидно-дисперсных примесей. Существует метод получения такого коагулянта в отдельной электролитической ванне, соединенной с камерой смещения, где непосредственно осуществляется обработка загрязненной воды раствором

электролита, содержащем продукты растворения металла. Данный метод, несмотря на исключение пассивации электродов, имеет существенный недостаток. При таком способе и аппаратурном оформлении процесса очистки в значительно меньшей степени используются свойства образующегося в отдельной камере генерированного коагулянта вследствие уменьшения его сорбционной активности.

Автором и его сотрудниками разработаны аппараты колонного типа непрерывного действия для коагуляционной очистки коллоидно-дисперсных систем. Они обеспечивают полную сохранность сорбционных свойств генерированного коагулянта в течение определенного периода времени, прошедшего от начала его образования до момента взаимодействия с частицами примесей [6...9]. Схема электрокоагулятора непрерывного действия колонного типа показана на Рис. 3.

Снижение сорбционных свойств коагулянтов в этом случае связано с прохождением значительного периода времени от момента его образования до начала взаимодействия в камере смешения отдельного вынесенного аппарата с частицами дисперсной фазы.

«Электрогенерированный» коагулянт образуется в восходящем потоке воды, подаваемой снизу в электрохимическую камеру, в которой расположены пластинчатые алюминиевые электроды при пропускании через них постоянного электрического тока от выпрямительного агрегата. В результате этого металлический анод растворяется и в воду переходят ионы металла:



Активные ионы алюминия вступают во взаимодействие с ионами гидроксила OH^- с образованием гидроксида алюминия являющимся высокоактивным коагулянтом, особенно в момент его получения:



Установлено, что удельные затраты материала анода на образование коагулянта значительно меньше, чем при использовании сернокислого алюминия в процессе реагентной очистки воды. Так, растворение 1 г металлического алюминия эквивалентно введению в воду 12,3 г сернокислого алюминия.

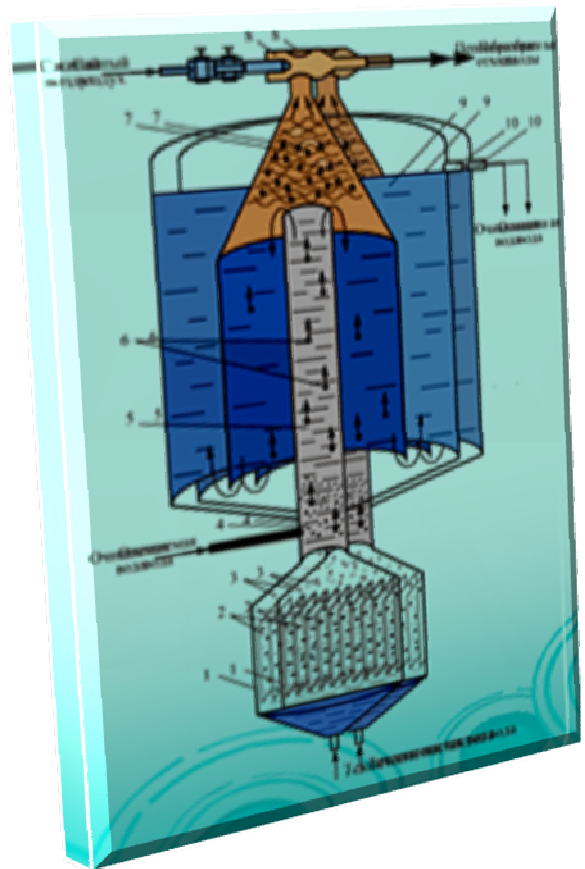


Рис. 3. Электрокоагулятор колонного типа, содержащий электрохимическую камеру (в нижней части), камеру коагуляции (в центральной части), камеру эжекции (в верхней части) и отстойную камеру

Fig. 3. Electrocoagulator of columnar type, containing an electrochemical chamber (in an underbody), chamber of coagulation (in central part), chamber of ejecting (in overhead part) and outward sediment chamber

Полученный таким образом коагулянт, частицы которого имеют некоторый положительный заряд, потоком воды направляется в камеру коагуляции для взаимодействия с частицами загрязнений, обладающих противоположным зарядом. Это приводит к коагуляции заряженных частиц гидроксида алюминия с частицами примесей с образованием более крупных агрегатов. Эти агрегаты флоатируются пузырьками газов, выделяющихся на поверхности электродов, в верхнюю часть аппарата и далее удаляются с помощью эжектора. Очищаемая же вода перетекает в отстойную камеру и выводится из электрокоагулятора.

На основании проведенных научно-исследовательских работ и опытно-промышленных разработок создана новая конструкция электрокоагулятора колонного типа для эффективного удаления частиц загрязнений на который получены патенты в Украине и в 15 ведущих странах мира (США, Германии, Франции, Канаде, Италии, России и в др. странах).

ВЫВОДЫ

Разработки авторов апробированы на ряде промышленных предприятий Украины и стран СНГ, что свидетельствует о целесообразности их широкого применения, в том числе и для подготовки питьевой воды из природной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назарян М.М., Ефимов В.Т., 1983. Электро-коагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков, Вища школа, изд-во при Харьк. Ун-те., 144.
2. Назарян М.М., Демидова Ю.Е., 2014. Очистка углеводородсодержащих сточных вод. Харьков, Изд-во «Підручник НТУ ХПШ», 188.
3. Дерягин Б.В., 1956. Природа молекулярных сил и их значение в науке и практике. Москва, Знание, 154.

4. Зонтаг Г., Штрэнг К., 1973. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Пер. с нем. Ленинград, Химия, 152.
5. Фридрихсберг Д.А., 1974. Курс коллоидной химии. Ленинград, Химия, 352.
6. Патент 853855 FI, МПК4 С 02 F 1/463. / Electrical coagulator. М.М. Назарян, А.А. Аксенко, В. А. Коляда, А. Р. Матаев и др. Харьк. моторостроит. з-д Серп и Молот, Харьк. политехн. ин-т. FI 19850003855, заявл. 04.10.85, опубл. 04.10.85.
7. А. с. 776991 SU, МПК3 С 02 С 5/12. Способ электрохимической очистки сточных вод М. М. Назарян, В.Т. Ефимов, А.А.Аксенко, В.А.Коляда, Л.Ф.Шамша. Харьк. моторостроит. з-д Серп и Молот, Харьк. политехн. ин-т. 2725946/29-26, заявл. 16.02.79, опубл. 07.11.80, Бюл. № 41.
8. Патент 1232231 СА, МПК4 В 01 D 17/06. / Apparatus for electro-chemical purification of contaminated liquids Харьк. политехн. ин-т, Харьк. моторостроит. з-д Серп и Молот. СА 19840464540, заявл. 02.10.84, опубл. 02.02.88.
9. Патент 499 UA, МПК8 С 02 F 1/463, С 02 F 1/465 / Апарат для електрохімічної очистки забрудненої рідини. М.М. Назарян, П.П. Шатий, О.О. Аксенко, В.О. Коляда, А.Р. Матаев. Харьк. моторобуд. з-д Серп і Молот. 2602364/SU, заявл. 07.04.78, опубл. 30.04.93, Бюл. № 1.

REFERENCE

1. Nazaryan M.M., Efimov V.T., 1983. Elektrokoagulyatoryi dlya ochistki promyishlennyih stokov [Electrocoagulator for industrial wastewater.]. Kharkiv, Vischa shkola Publ., izdvo pri Kharkiv University, 144 (in Russian).
2. Nazaryan M.M., Demidova Yu.E., 2014. Ochistka uglevodorodosoderzhaschih stochnyih vod [Cleaning of hydrocarbon wastewater]. Kharkiv, Pidruchnik NTU KHPI, 188 (in Russian).
3. Deryagin B.V., 1956. Priroda molekulyarnih sil i ih znachenie v nauke i praktike [The nature of the molecular forces and their importance in the science and practice]. Moscow, Znanie, 154 (in Russian).
4. Zontag G., Shtreng K., 1973. Koagulyatsiya i ustoychivost dispersnyih sistem [Coagulation and sustainability of disperse systems]. Translated from the German, Leningrad, Himiya Publ., 152 (in Russian).

5. **Fridrihsberg D. A., 1974.** Kurs kolloidnoy himii [The course of colloid chemistry]. Lenin-grad, Himiya Publ., 352 (in Russian).
6. **Nazaryan M.M., Aksenko A.A., Kolyada V.A., Mataev A.R. et al., 1985.** Electrical coagulator. Patent 853855 FI, MPK4 S 02 F 1/463. Hark. motorostroït. z-d Serp i Molot, Hark. politehn. in-t.
7. **Nazaryan M.M., Efimov V.T., Aksenko A.A., Kolyada V.A., Shamsha L.F., 1979.** Sposob elektrohimicheskoy ochistki stochnyih vod [The method of electrochemical treatment of sewage]. Copyright certificate 776991 SU, MPK3 C 02 C 5/12. Hark. motorostroït. z-d Serp i Molot, Hark. politehn. in-t. 2725946/29-26.
8. **Patent 1232231 CA, MPK4 B 01 D 17/06., 1988.** Apparatus for electro-chemical purification of contaminated liquids. Hark. politehn. in-t, Hark. motorostroït. z-d Serp i Molot.
9. **Nazaryan M.M., Shatyi P.P., Aksenko O.O., Kolyada V.O., Mataev A.R., 1993.** Aparat dlya elektrohimicheskoy ochistki zabrudnenoyi ridini [The device for electrochemical treatment of contaminated liquids]. Patent 499 UA, MPK8 S 02 F 1/463, S 02 F 1/465. Hark. motorobud. z-d Serp i Molot.

SCIENTIFIC BASES OF CLEANING OF EFFLUENTS OF INDUSTRIAL ENTERPRISES BY METHOD OF ELECTRO-COAGULATION

*Miron Nazaryan**, *Yury Stelmakhov***

*Kharkov institut of managements
Shevchenko St., 24, Kharkiv, Ukraine, 61013,
e-mail: miron.29@mail.ru

**International non-governmental humanitarian and ecological organization "Inter-Chernobyl",
Turkestan st., 24, of. 60, Kharkiv, Ukraine, 61110,
e-mail: s15121945@mail.ru

Summary. For conditioning of effective coagulation of the particles contained in the colloid-dispersible system expediently preliminary to set the mechanism of the examined system stability, and also to work out acceptable technology of their cleaning.

On the whole transition of the colloid-dispersible system from the stable state to coagulation, it can be certain from the condition of disappearance of power barrier of pushing away.

Phase-dispersible composition of particles of hydroxid of aluminium is studied with the use of the optical-electronic system ПИМС, by the worked out firm of "millipor", and also the calculation of energy of cooperation is produced inter se spherical particles of $Al(OH)_3$.

The new construction of electrocoagulator of columnar type is worked out for the effective moving away of particles of contaminations on that patents are got in 15 leading countries (THE USA. To Germany, France, Canada, Italy, Russia and in other the countries).

Development of authors tested on the row of industrial enterprises.

Key words: cleaning, coagulation theory DLVO, wastewater plant, electrocoagulator.