ЖИТЕНЁВ Б. Н., ГУРИНОВИЧ А. Д.

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

Монография

Брест 2019

УДК 628.162
ББК 38.761.1
Ж74

Рекомендовано к изданию ученым советом учреждения образования «Брестский государственный технический университет».

Издание под научной редакцией доктора технических наук, профессора Гуриновича Анатолия Дмитриевича.

Рецензенты:
Кулак А. И., член-корреспондент Национальной академии наук Республики Беларусь, д-р хим. наук, профессор института физико-неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск;

Крутько Э. Т., д-р техн. наук, профессор учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск.

Ж74 Житенёв Б. Н.
Очистка воды от стойких органических примесей окислительными технологиями: [монография] / Б. Н. Житенёв А. Д. Гуринович. – Брест: Издательство БрГТУ, 2019. – 180 с.

ISBN 978-985-493-456-3

Рассмотрены актуальные теоретические и практические вопросы по интенсификации очистки воды усовершенствованными окислительными технологиями. Излагаются основные методы и способы повышения эффективности очистки воды от лекарственных препаратов, пестицидов и нитратов, рассматриваются инновационные технологии интенсификации очистки воды от синтетических поверхностно-активных веществ и красителей, направленные на улучшение качественных показателей поверхностных вод, приводятся исследования по разработке современных технологий обработки железосодержащих вод.

Исследуется современная многомерная парадигма по очистке сточных вод в Республике Беларусь в условиях стратегии инновационного развития.

Для научных работников, аспирантов, преподавателей, магистрантов и специалистов в области охраны водных ресурсов, очистки природных и сточных вод.

Табл. 6. Ил. 116. Библиогр.: 291.

УДК 628.162
ББК 38.761.1

© Б. Н. Житенёв, А. Д. Гуринович, 2019
© Издательство БрГТУ, 2019

ISBN 978-985-493-456-3

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 6

ГЛАВА 1 ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫМИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ 8

1.1. Использование воды на технологические нужды промышленных предприятий 8

1.2. Гуминовые вещества в природных водах 9

1.3. Краткие литературные данные по перспективным технологиям очистки воды от органических примесей природного происхождения усовершенствованными окислительными технологиями 15

1.4. Экспериментальные исследования по интенсификации обесцвечивания природных поверхностных вод Республики Беларусь усовершенствованными окислительными технологиями 19

1.4.1. Теоретические и технологические основы обесцвечивания природных поверхностных вод Республики Беларусь пероксидом водорода в присутствии металлов с переменной валентностью 19

1.4.2. Теоретические и технологические основы обесцвечивания природных поверхностных вод Республики Беларусь обработкой воды пероксидом с последующим облучением ультрафиолетовыми лучами (H_2O_2 с УФ) 22

1.4.3. Обесцвечивание природных поверхностных вод Республики Беларусь прямым озонированием 24

1.4.4. Обесцвечивание природных поверхностных вод Республики Беларусь совместным окисление озоном и пероксидом водорода 27

1.4.5. Обесцвечивание природных поверхностных вод Республики Беларусь озонированием с последующей очисткой коагулированием 29

1.4.6. Интесификация обесцвечивания природных поверхностных вод Республики Беларусь напорной реагентной флотацией 30

1.4.7. Рекомендации по расчету и проектированию установок для очистки природных вод от органических примесей усовершенствованными окислительными технологиями 35

ГЛАВА 2. ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ 44

2.1. Краткие литературные сведения по перспективным технологиям очистки воды усовершенствованными электрохимическими методами 44

2.2. Экспериментальные исследования по обесцвечиванию природных вод усовершенствованной электрохимической технологией 60

2.2.1. Технологические основы обесцвечивания природных вод электрохимической коагуляцией 60

2.2.2. Обесцвечивание природных вод электроокислением на нерастворимых электродах 64

2.2.3. Обесцвечивание природных вод электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией 69

2.2.4. Рекомендации по расчету и проектированию установок для очистки природных вод от органических примесей электрокоагуляцией и усовершенствованной электрохимической технологией 74

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ, ПЕСТИЦИДОВ И НИТРАТОВ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫМИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ 81
3.1. Краткие литературные данные по перспективным технологиям очистки воды усовершенствованными окислительными технологиями от лекарственных препаратов 81
3.2. Экспериментальные исследования по очистке воды от лекарственных препаратов усовершенствованными окислительными технологиями 87
3.2.1. Очистка воды от лекарств на примере диклофенака кислородом в присутствии катализатора диоксида титана 87
3.3. Теоретические и экспериментальные исследования очистки воды от пестицидов методами улучшенных окислительных технологий 90
3.3.1. Основные сведения по классификации пестицидов 90
3.3.2. Краткие литературные сведения по перспективным технологиям очистки воды от пестицидов последнего поколения усовершенствованными окислительными технологиями 91
3.3.3. Экспериментальные исследования по очистке воды от пестицидов усовершенствованными окислительными технологиями на примере имидаклоприда (ИМД) 109
3.3.3.1. Очистка воды от ИМД прямым озонированием 109
3.3.3.2. Очистка воды от ИМД озонированием с электрогидравлическим ударом 109
3.3.3.3. Очистка воды от ИМД ультрафиолетовым облучением 110
3.4. Исследования очистки воды от нитратов методами улучшенных технологий 112
3.5. Основные технологии и технологические схемы очистки воды от лекарственных препаратов, пестицидов и нитратов усовершенствованными технологиями 114
3.5.1. Очистка воды от лекарственных препаратов 114
3.5.2. Очистка воды от пестицидов 116
3.5.3. Очистка воды от нитратов 116

ГЛАВА 4. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫМИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ ОТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И КРАСИТЕЛЕЙ 119
4.1. Краткие литературные сведения по перспективным технологиям очистки воды от синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) усовершенствованными окислительными технологиями 119
4.2. Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от СПАВ усовершенствованными окислительными технологиями 122
4.2.1. Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от СПАВ прямым озонированием 122
4.2.2. Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от СПАВ совместным окислением озоном и пероксидом водорода. 123
4.3. Краткие литературные сведения по перспективным технологиям очистки воды от красителей усовершенствованными окислительными технологиями 125
4.3.1. Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от красителей 133
4.3.1.1. Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от красителей совместным окислением озоном и пероксидом водорода 133
4.3.1.2. Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от красителей электрокоагуляцией 135

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ УЛУЧШЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ВОД 139
5.1. Экспериментальные исследования по интенсификации обезжелезивания воды окислением Fe^{2+} избытком кислорода на «сухом» фильтре, загруженном модифицированным вспененным полистиролом 139
5.2. Конструкция, основы расчета и проектирования новой станции обезжелезивания, совмещенной с водонапорной башней 141
5.3. Обезжелезивание воды, содержащей железоорганические комплексы 144
5.3.1. Обезжелезивание воды, содержащей железоорганические комплексы, реагентным методом 144
5.3.2. Электрохимическое обезжелезивание подземной воды, содержащей железоорганические комплексы 148
5.4. Разработка усовершенствованной технологии обработки промывных вод и образующихся осадков, станций обезжелезивания коммунальных систем водоснабжения Республики Беларусь 153

ЛИТЕРАТУРА 159

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время все большее влияние на состояние водных объектов оказывают загрязнения антропогенного происхождения, поступающие в водоемы со сточными водами, поверхностным стоком и атмосферными осадками. Наибольшую опасность представляют химические загрязнения сточных вод промышленных и сельскохозяйственных предприятий. В результате развития химической промышленности за последние годы синтезировано большое количество органических веществ, которые по способности окисляться под воздействием естественных природных процессов можно разделить на стойкие, трудноокисляемые и легкоокисляемые. Следует отметить, что приведенная классификация весьма условна, поскольку множество факторов определяют скорость и глубину деструкции органических веществ. К стойким органическим загрязнителям можно отнести химически прочные органические соединения, чаще содержащие в своей молекуле атомы хлора. Стойкие органические загрязнители могут быть первичными либо побочными продуктами промышленного производства и имеют следующие общие характеристики: высокая токсичность, склонность к накоплению в объектах окружающей среды, организме человека и животных, способность перемещаться на большие расстояния потоками воздуха и воды, а также путем миграции живых организмов. Даже в чрезвычайно малых концентрациях стойкие органические загрязнители проявляют генотоксический, иммунотоксический и канцерогенный эффекты, негативно влияют на репродуктивную функцию человека, создавая реальную угрозу здоровью настоящего и будущего поколений.

Современные сооружения очистки сточных вод в основном базируются на биологических методах. В результате такой обработки стойкие органические загрязнения, металлоорганические комплексы (гуматы и фульваты металлов, лекарственные препараты, пестициды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), синтетические красители, фенолы и др.) беспрепятственно попадают в водные объекты – приемники сточных вод, накапливаясь в воде и донных отложениях.

Применяемые в настоящее время традиционные технологии подготовки воды для питьевого водоснабжения, в основе которых в подавляющем большинстве лежит коагуляция с последующим отстаиванием и фильтрованием, не способны извлечь стойкие органические соединения.

Изложенное выше свидетельствует о том, что для повышения безопасности питьевого водоснабжения из поверхностных источников, защиты водных объектов от загрязнения необходимо в дополнение к классическим схемам водоподготовки модернизировать технологические операции, позволяющие повысить эффективность удаления органических загрязнений.

В настоящей монографии обобщены результаты теоретических и технологических работ, выполненных зарубежными, отечественными учеными и авторами по интенсификации очистки воды модернизированными окислительными технологиями от стойких органических загрязнений.

Разделы 2.3, 3.1, 3.2, 3.3, 3.5, 5.2 написаны авторами совместно, остальной материал подготовлен Житенёвым Б. Н. При обзоре литературных данных по

рассматриваемой проблематике использованы материалы реферативного журнала «Химия», разделы «Подготовка воды», «Сточные воды».

Авторы выражают глубокую благодарность члену-корреспонденту Национальной академии наук Республики Беларусь, доктору химических наук, профессору Кулаку А. И., доктору технических наук, профессору Крутько Э. Т, доктору технических наук, профессору Невзоровой А. Б. за ценные замечания, высказанные во время подготовки рукописи, а также аспирантам и магистрантам кафедры «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов» учреждения образования «Брестский государственный технический университет» за помощь, оказанную при проведении экспериментальных исследований.

ГЛАВА 1 ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

1.1 Использование воды на технологические нужды промышленных предприятий

По обеспеченности водными ресурсами Республика Беларусь находится в благоприятных условиях. Имеющиеся запасы природных вод вполне достаточны для удовлетворения как современных, так и перспективных потребностей страны. С 90-х годов прошлого века в республике прослеживается тенденция к снижению объемов забора воды из поверхностных источников (рис. 1.1). Наибольшее сокращение характерно для забора поверхностных вод, за счет которых в основном обеспечиваются нужды промышленности и теплоэнергетики. Величина забора воды из поверхностных источников по сравнению с 1990 годом уменьшилась в 3,2 раза и составила в 2015 году 572 млн м^3.

Прослеживается тенденция увеличения использования подземной воды питьевого качества для производственных целей. В Брестской, Минской областях и городе Минске более 60% воды, используемой на производственные нужды, – это вода питьевого качества, забираемая в основном из подземных источников и отличающаяся высоким качеством. В целом по республике этот показатель составляет около 40%, и с 2003 года он растет [1].

Рисунок 1.1 – Динамика забора воды из природных источников

Такое нерациональное потребление питьевой воды ведет к дополнительным затратам и удорожанию продукции, выпускаемой предприятиями. Альтернативой является использование поверхностных вод. Поверхностные воды более доступны, к тому же они являются более мягкими и слабоминерализованными по сравнению с подземными. Это выгодно отличает их при употреблении для технических целей, для которых накладывается ограничения на жесткость и солесодержание.

Широкому использованию поверхностных вод для технического водоснабжения препятствуют присутствующие в них органические и минеральные загряз-

нения. Органические примеси, содержащиеся в поверхностных водах Белоруссии, представлены в основном водным гумусом: гуминовыми кислотами (ГК), фульвокислотами (ФК) и металлоорганическими комплексами.

1.2 Гуминовые вещества в природных водах

Термин «гумус» возник в Древнем Риме, где он часто использовался для определения почвы в целом. Как продукт разложения органического вещества, «гумус» впервые был определен в 1761 г. Валериусом Де Сасур в своей знаменитой работе "Recherches Chimiques Sur La Vegetation". Он разделил его на «кислый гумус», формирующийся при ограниченном доступе кислорода, и «нейтральный гумус», который формируется в присутствии достаточного количества кислорода [2]. В настоящее время среди гуминовых веществ выделяют такие компоненты, как нерастворимый гумус и растворимые гуминовые и ФК.

Гуминовые вещества – это основная органическая составляющая почвы, воды, а также твердых горючих ископаемых. Гуминовые вещества образуются при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. В. И. Вернадский в свое время называл гумус продуктом коэволюции живого и неживого планетарного вещества. Более развернутое определение уже в 90-х годах XX века дал профессор кафедры химии почв МГУ Д. С. Орлов: «Гуминовые вещества – это более или менее темноокрашенные азотсодержащие высокомолекулярные соединения, преимущественно кислотной природы» [3].

Образование гуминовых веществ, или гумификация, – это второй по масштабности процесс превращения органического вещества после фотосинтеза. В результате фотосинтеза ежегодно связывается около $5{,}0 \cdot 10^9$ т атмосферного углерода, а при отмирании живых организмов на земной поверхности оказывается около $4{,}0 \cdot 10^9$ т углерода. Часть отмерших остатков минерализуется до CO_2 и H_2O, остальное превращается в гуминовые вещества. По разным источникам, ежегодно в процесс гумификации вовлекается $0{,}6–2{,}5 \cdot 10^9$ т углерода. В отличие от синтеза в живом организме, образование гуминовых веществ не направляется генетическим кодом, а идет по принципу естественного отбора – остаются самые устойчивые к биоразложению структуры. В результате получается стохастическая, вероятностная смесь молекул, в которой ни одно из соединений не тождественно другому. Таким образом, гуминовые вещества – это очень сложная смесь природных соединений, не существующая в живых организмах. Фундаментальные свойства гуминовых веществ – это нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность. Когда мы имеем дело с гуминовыми веществами, то исчезает понятие молекулы – мы можем говорить только о молекулярном ансамбле, каждый параметр которого описывается распределением. Соответственно, к гуминовым веществам невозможно применить традиционный способ численного описания строения органических соединений – определить количество атомов в молекуле, число и типы связей между ними. Чтобы упростить систему, исследователи предложили способ классификации гуминовых веществ, основанный на их растворимости в кислотах и щелочах [4].

Гуминовые кислоты (далее ГК) – это фракция гуминового вещества, нерастворимая в воде при кислом pH (меньше 2) и растворимая при более высоких значениях pH. Гуминовые кислоты – это главный экстрагируемый компонент почвенного гумусового вещества от темно-коричневого до черного цвета.

ФК (далее ФК) – это фракция гуминового вещества, растворимая в воде при любых значениях pH, окрашен от светло-желтого до желто-коричневого цвета [5].

Гуминовые и ФК, взятые вместе, называют «гумусовыми кислотами». Это наиболее подвижная и реакционноспособная компонента гуминовых веществ, активно участвующая в природных химических процессах [4].

Гуминовые и ФК, объединяемые под названием ГК, нередко составляют значительную долю органического вещества природных вод и представляют собой сложные смеси биохимически устойчивых высокомолекулярных соединений. Главным источником поступления гумусовых кислот в природные воды являются почвы и торфяники, из которых они вымываются дождевыми и болотными водами. Значительная часть гумусовых кислот вносится в водоемы вместе с пылью и образуется непосредственно в водоеме в процессе трансформации «живого органического вещества».

ГК в поверхностных водах находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях, соотношения между которыми определяются химическим составом вод, pH, биологической ситуацией в водоеме и другими факторами [3].

Содержание гуминовых кислот в поверхностных водах обычно составляет десятки и сотни микрограммов в 1 $дм^3$ по углероду, достигая нескольких миллиграммов в 1 $дм^3$ в природных водах лесных и болотистых местностей, придавая им характерный бурый цвет. В воде многих рек гуминовые кислоты не обнаруживаются.

ФК являются частью гумусовых кислот, не осаждающихся при нейтрализации из раствора органических веществ, извлеченных из торфов и бурых углей обработкой щелочью. ФК представляют соединения типа оксикарбоновых кислот с меньшим относительным содержанием углерода и более выраженными кислотными свойствами. Хорошая растворимость ФК по сравнению с ГК является причиной их более высоких концентраций и распространения в поверхностных водах. Содержание ФК, как правило, превышает содержание гуминовых кислот в 10 раз и более [3].

ФК имеют меньшую молекулярную массу, большее содержание кислорода, но меньшее углерода. В ФК больше функциональных групп кислотной природы, в основном карюлксильных. Еще одно важное отличие заключается в том, что в ФК кислород встречается в основном в функциональных группах (-COOH, -OH, -C=O), в то время как в гуминовых кислотах кислород может входить в состав структурных ядер [5].

Изучение гуминовых кислот при помощи электронного микроскопа показало, что гуминовые кислоты разных почв могут иметь форму колец, цепей или кластеров. Размер их макромолекул варьируется от 60 до 500 А.

Гуминовые вещества состоят из смеси разнородных компонентов, поэтому для них не существует единой структурной формулы. Считается, что гумино-

вые вещества – это сложные ароматические макромолекулы, содержащие аминокислоты, аминосахара, пептиды и алифатические соединения, которые связывают между собой ароматические ядра [5].

Диапазон вариаций атомных отношений основных составляющих элементов (C, H, O и N) не столь уж широк. При этом он отчетливо зависит от источника происхождения гуминовых веществ. Максимальное содержание кислорода и кислородсодержащих функциональных групп наблюдается в веществах, полученных из воды, и дальше их содержание снижается в ряду: «вода–почва–торф–уголь». В обратной последовательности увеличивается содержание ароматического углерода. У всех гуминовых веществ (не важно, какого происхождения) единый принцип строения. У них есть каркасная часть – ароматический углеродный скелет, замещенный функциональными группами [6].

На рисунках 3 и 4 представлены гипотетические модели гуминовой и ФК.

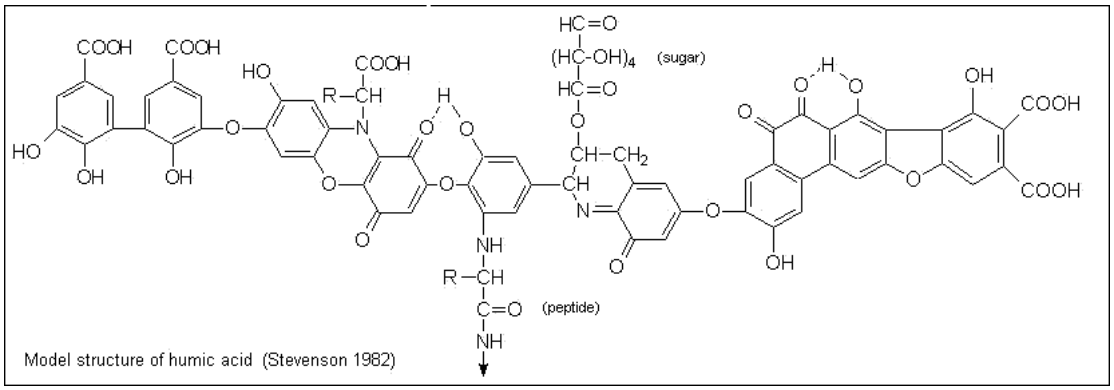


Рисунок 1.2 - Гипотетическая модель гуминовой кислоты [5]

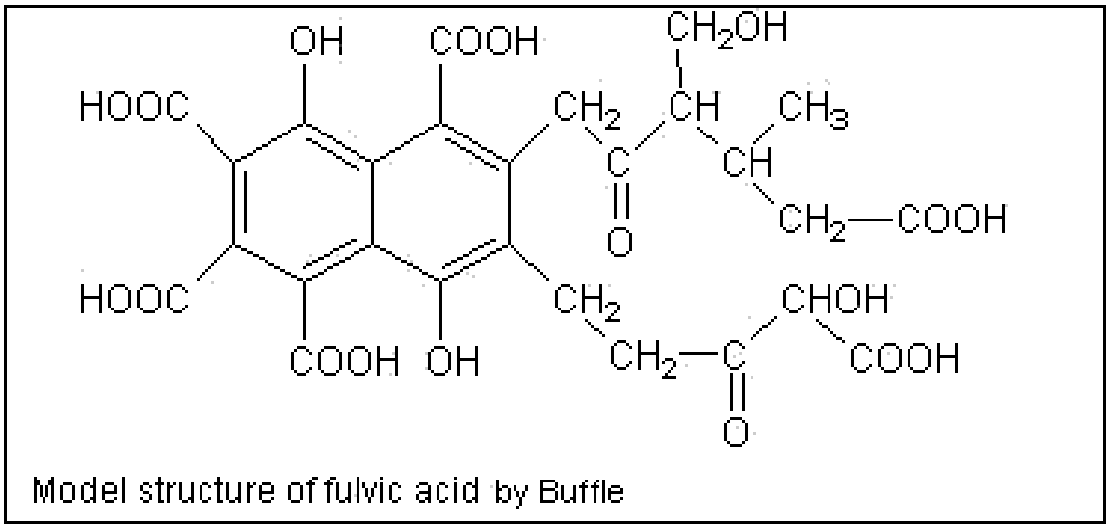


Рисунок 1.3 - Гипотетическая модель ФК (Модель Буфле) [5]

Как видно из рисунка 1.2, в гипотетической структуре гуминовой кислоты имеются свободные и связанные фенольные ОН-группы, хиноновые структуры, азот и кислород как мостиковые атомы и карбоксильные группы, расположенные в разном порядке на ароматических кольцах [5].

Гипотетическая структура ФК (рис.1.3) содержит и ароматические, и алифатические элементы, и те и другие экстенсивно замещенные кислородсодержащими функциональными группами [5].

Высокая реакционная способность гуминовых кислот определяется большим числом функциональных групп. Спектр реакций, в которые могут вступать гуминовые вещества, очень широк, особенно это касается их наиболее реакционноспособной части – гумусовых кислот. Благодаря карбиоксильным, гидроксильным, карбонильным группам и ароматическим фрагментам, ГК вступают в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия. В переводе на язык химии окружающей среды гуминовые вещества способны связывать различные классы экотоксикантов, образуя комплексы с металлами и соединения с различными классами органических веществ. Тем самым они выполняют функцию своеобразных посредников, смягчающих действие загрязнений на живые организмы [4].

Наличие в структуре фульво- и гуминовых кислот карбоксильных и фенолгидроксильных групп, аминогрупп способствует образованию прочных комплексных соединений гумусовых кислот с металлами. Некоторая часть гумусовых кислот находится в виде малодиссоциированных солей – гуматов и фульватов. В кислых водах возможно существование свободных форм гуминовых и ФК [3].

Наличие таких групп, как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная, в сочетании с присутствием ароматических структур обеспечивает способность гумусовых кислот вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. Так, ГК хорошо связывают воду, способны к ионному обмену, образуют комплексы с металлами и аддукты с различными классами органических соединений. Обладая указанными свойствами, гуминовые вещества выполняют целый набор важных биосферных функций. К их числу относятся структурообразующая роль в почве, накопление питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме, регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах. К концу двадцатого века, одной из основных проблем которого стало химическое загрязнение окружающей среды, гуминовые вещества приобрели протекторную функцию. Под протекторным действием гумусовых кислот подразумевают их способность связывать в прочные комплексы как ионы металлов, так и органические экотоксиканты в загрязненных водных и почвенных средах. Экологические последствия такого связывания – изменение форм существования экотоксикантов и их миграционной способности, уменьшение биодоступности и токсичности [3].

Гуминовые кислоты представляют собой чрезвычайно изменчивые в природной среде вещества. Даже небольшое изменение природных условий, такое как изменение pH или ионной силы, может спровоцировать структурные изменения в молекулах гуминовых кислот, например, разрыв водородных или эфирных связей [2].

Гуминовые вещества есть почти повсюду в природе. Их содержание в морских водах 0,1–3 мг/л, в речных – 20 мг/л, а в болотах – до 200 мг/л. В почвах гуминовых веществ 1-12%, при этом больше всего их в черноземах. Лидеры по содержанию этих соединений – органогенные породы, к которым относятся уголь, торф, сапропель, горючие сланцы [4].

Таблица 1.1 – Содержание органических веществ в природных водах (по данным [6]

Город	ПО, мг °< дм3	ПС. мкг/ дм3	ФК. мкг/ дм3	Ами -ны, мкг N/ ДМ3	Ами-нокислоты мкг N/дм3	Амино-кислоты в гидро-лизатах. мкг N/дм3	Саха-ра. мкг/ дм3	Сло-жные Эфиры, мкг-экв/ дм3	Карбо-ловые кислоты мкг-экв/ дм3
Запорожье	9,3	450	13500	12,4	4.3	83	_	142	16,0
Москва	9.0	440	13400		5,5	123		112	17.0
Таллин	4,8	260	5700	_	10.6	55		102	21
Воронеж	1.2	12	1700	-	7	68	-	85	13
Июнь	2.0	5.4	2400	-	22,2	146	640	92	10
Апрель	2,2	46	2400	0.55	27	55	840	90	8
Декабрь	1,2	10	1125		20	68	660	95	8.5
Усманка. Май									
сентябрь	9.2	205	14300	3.1	38	293	328	87	23
Июль	13.8	500	16400	3.6	25	178	646	85	29
Инютинка,	7.0	360	9680	-	39	295	632	-	23
Март	3,8	94	3050	-	-	-	-	-	-
Ленинград	7.4	540	13200	-	6	123	266	100	222
Октябрь	6.2	340	9850	-	8	42	570	100	21
Февраль	9.6	490	10000	-	11	40	780	75	20
Киев	1.0	<10	550	-	5,7	67,5	380	85	16.2
Рязань, артезианские	0,9	<10	1070						13
р. Ока	7,0	214	6600	-	49,5	234	760	-	19
Красноярск	2,2	57	2270	-	27	112	287	-	20.2
р. Вятка	4.9	165	4500	-	35	123	1265	17.5	32
март	16,4	840	26000	-	25,3	146	1260	24	32
ноябрь	12.1	1040	22400	-	18,0	135	1250	43	19,6
Р. Медянка	3,3	106	2950	-	24	137	980	41	10,7
Октябрь	16,0	388	18800	-	25,1	223	1255	32	18.2
Ноябрь	9-6	810	18400		10/7	108	650	44,5	14.4
Питкяранта.	9,2	362	9900	-	19	142	1620	32	6
Март.октяб.	13,0	464	13800	-	19,3	106	840	12	13.5
Малин, май	9,9	720	3500	-	34,4	-	310	-	
Март	9.9	522	12600	-	29	344	1550	55	23.5
Октябрь	9.5	326	9900	-	13.1	66,0	795	41	24
Ноябрь	6,1	338	11300	-	11,6	98	580	26	21
Зеленоград,									
май	0.9	<10	4750	–	23.6	96,0	685	17,5	-
Успенск,май	7.0	700	6000	-	12,4	-	1300	–	-
Новгород									
Январь	11,5	730	4350		4.1	138	2010		98.6
Апрель	17.6	900	3000	-	-	-	2300	-	87,6
Брянск	4.7	-	1	-	-	-	1260	-	65,8

Содержание органических веществ колеблется в широких пределах (табл.1.1). Из данных таблицы видно, что:

– в исследованных природных водах доминируют ГК и ФК, причем вторых в 10-30 раз больше;

– довольно велики сезонные колебания количественного состава органических примесей воды;

– окисляемость воды не всегда коррелирует с содержанием ГК и ФК; при равных или близких значениях перманганатной окисляемости содержание в водах гумусовых кислот может различаться в 3-4 раза, из чего следует, что не столько ГК и ФК определяют этот показатель, сколько легкоокисляющиеся соединения других классов;

– в воде открытых водоемов примесей органического характера на порядок больше, чем в воде из водозаборных скважин.

ГК ухудшают качество обессоленной воды по разным параметрам: увеличивают содержание общего органического углерода (ООУ), снижают величину удельного сопротивления воды, вносят в виде комплексных соединений ионы металлов, являются источником потенциально-кислых веществ. Однако следует особо отметить, что органические примеси гумусовой природы не только снижают качество деионата при ионнообменном обессоливании, но и оказывают отрицательное влияние на использующиеся в фильтровальных обессоливающих установках ионообменные материалы. В фильтрах 1-й ступени иониты "отравляются", по мнению многих исследователей, именно гумусовыми кислотами. Считается, что молекулы этих соединений блокируют поры обессоливающих ионитов, тем самым снижая сорбционные характеристики последних [7-10]. По этой причине иониты теряют обменную емкость, сокращается продолжительность рабочего периода фильтров, увеличивается потребность в более частых регенерациях, что сопряжено с дополнительным расходом реагентов и образованием больших объемов сточных вод. В итоге – снижение экономических показателей работы установок обессоливания и рост экологического вреда биосфере.

Установлено, что под влиянием гумусовых веществ изменяются технологические параметры не только ионитов в фильтрах 1-й ступени обессоливания, но и на завершающем этапе деионизации - в фильтрах смешанного действия (далее ФСД). Для эффективной регенерации шихту, состоящую из двух сильно ионизированных катеонита и анионита, разделяют гидравлически в восходящем потоке воды. Процесс основан на различии в плотности компонентов. Достаточно, чтобы она (плотность) различалась на 0,10-0,15 г/см3 [11]. Плотность ионита в набухшем состоянии зависит от его фактической сшивки. Аниониты, "отравленные" органическими веществами, получают как бы дополнительную сшивку, в результате чего их плотность возрастает. В связи с этим разделение смеси ионитов в ФСД на монослои протекает не полностью: около 20 % ее объема остается неразделенной. Это обстоятельство не позволяет получать воду с $\rho >$ 18 МОмсм, используемую в производстве электронных приборов, а также значительно сокращает длительность рабочего периода фильтра. Таким образом, присутствие в воде органических примесей препятствует широкому их использованию в производственном водоснабжении Республики Беларусь. Эта проблема актуальна также далеко за пределами нашей республики, что подтверждается большим количеством публикаций по разработке новых улучшенных технологий удаления органических примесей, в частности гуминовых и ФК [12- 27].

1.3 Обобщенный анализ передовых технологий очистки воды от органических примесей природного происхождения окислительными технологиями

Мембранная фильтрация является эффективным методом очистки воды от гуминовых веществ, однако в процессе эксплуатации происходит засорение мембран. Авторы [12] исследовали влияние предварительного озонирования на интенсивность засорения мембран и качество очистки от органических и неорганических веществ. Эффективность очистки речной воды от гуминовых веществ при использовании предварительного озонирования оказалась в 1,5-2 раза выше, чем при очистке только с помощью микрофильтрации. Отмечается, что причинами улучшения фильтрующей способности является разложение высокомолекулярных органических соединений, а также улучшение эффективности физической очистки мембраны от засорения.

Кинетика деструкции органических примесей в воде является важнейшим фактором при разработке технологии очистки воды от органических примесей, в [13] приведены результаты исследований по моделированию деструкции органических примесей в воде под воздействием озона и ультрафиолетового излучения. Разработана кинетическая модель деструкции органических соединений при одновременном действии озона и ультрофиолетового (УФ)-излучения. Полученные кинетические кривые деструкции органических соединений и изменения концентрации озона в воде и озоно-воздушной смеси сопоставлены с экспериментальными данными для гуминовых кислот. Кинетика деструкции зависит от ряда дополнительных факторов.

Авторы [14] провели сравнительное исследование по очистке воды от растворенных органических примесей при одностадийном и многостадийном вводе озона и последующей биологической обработкой. В качестве функции отклика использовался растворенный органический углерод (далее РОУ), опыты проводились на воде водохранилища – источника питьевой воды, вторичных сточных водах водоочистных сооружений и растворе гуминовых веществ. Эффективность оценивали по количеству биологически разлагаемого органического углерода на выходе из сооружений биологической очистки. 3 или 4 стадии озонирования по 5 мин каждая (всего 15 или 20 мин), с последующей биологической очисткой, намного эффективнее, чем одностадийная очистка с 60-минутным озонированием и биологической очисткой.

При обеззараживании воды хлором (он взаимодействует с природными органическими соединениями, представленными преимущественно ГК) происходит образование тригалометанов, являющихся канцерогенами, а при озонировании бромиды в реакциях с ГК окисляются до броматов, также обладающих канцерогенными свойствами. Поэтому предлагается использовать методы мембранного фильтрования (микро-, ультра-, нанофильтрация, обратный осмос), сорбция на активированных углях, комбинация этих методов. Для предотвращения обрастания мембран авторы [15] считают целесообразным предварительно включать фазу коагуляции/осаждения, при этом эффективность удаления ГК может достигать 90% с соответствующим снижением количества побочных продуктов обеззараживания.

Работа [16] посвящена подготовке воды, содержащей гуминовые соединения, для питьевых нужд. Отмечается, что страны северной Европы располагают

достаточными количествами свежей воды для обеспечения потребностей населения в питьевой воде, однако проблема состоит в том, что вода в этих источниках содержит значительное количество гуминовых соединений (далее ГС), вследствие чего имеет желто-коричневую окраску и неприятный привкус. Эти ГС имеют макромолекулярные структуры и обладают низкой способностью к биоразложению. Увеличить биологичекую разлогаемость предлагается двухступенчатой обработкой (рис.1.4) :

– на первой ступени вода озонируется с разрушением макроструктур и образованием продуктов, доступных для биоразложения,

– на второй ступени вода подается на биофильтр с загрузкой активированного угля.

В приводимом примере цветность удалялась на 97% и общий органический углерод на 70%.

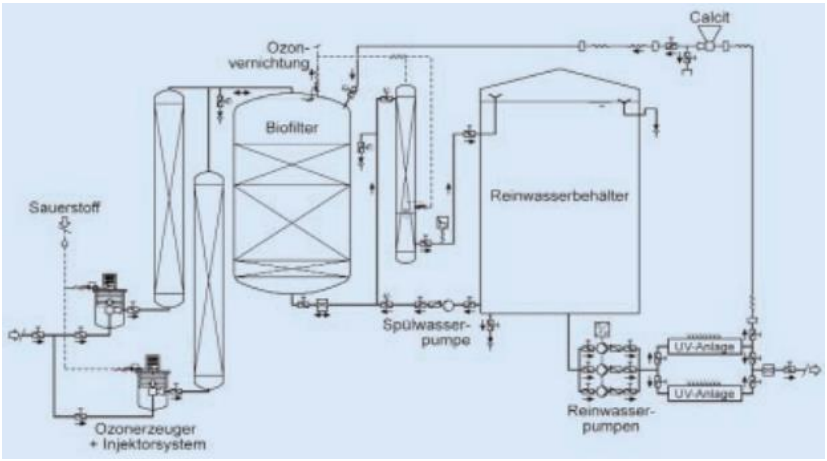


Рисунок 1.4 – Технологическая схема подготовки воды, содержащей гуминовые соединения, для питьевых нужд [16]

Наряду с ГК проблемы для водоснабжения создают и ФК, в [17,18] рассмотрены структура и химические свойства ФК до и после озонирования. Исследовано их влияние на качество обессоленной воды и ионообменные материалы. Показано, что при обессоливании воды содержащей ФК происходит отравления органическими веществами зернистых катионо- и анионнообменных материалов, а также ионитовых мембран, что снижает обменную емкость, межрегенерационный период. В результате происходит удорожание водоподготовки.

В работе [19] исследовано совместное действие УФ-излучения и озона на модельные растворы органических примесей природных вод - гуминовых и ФК. Окисление природных органических примесей в процессе обработки O_3 и O_3/УФ протекает в две стадии. Первая стадия характеризуется интенсивным поглощением озона и совпадает по времени с обесцвечиванием модельных растворов. Совместное применение O_3 и УФ-излучения на этой стадии не эффективно. На второй, более медленной стадии, одновременное УФ-облучение заметно увеличивает скорость деструкции ароматической структуры исследуемых соединений озоном и повышает степень очистки по сравнению с процессом озонирования. Эффективность O_3/УФ-обработки с непрерывным УФ-облучением выше, чем с периодическим. Установлено [20], что при озонировании одинаково эффективно разрушаются природные органические соединения (ПОС),

вне зависимости от их молекулярной массы, при использовании УФ-радиации с длиной волны излучения 180-400 нм деструктируются соединения с большими значениями молекулярной массы. Возможно комбинированное воздействие с применением пероксида водорода, эффективность удаления ПОС более 90%. Эффективность обработки воды, содержащей различные природные органические соединения (ПОС), ГК и ФК озоном можно повысить с помощью катализатора. В [21] сообщается о синтезе катализатора (рис.1.5) на базе оксида алюминия (ОА) с применением соединений фтора, он обозначен как перфторированный оксид алюминия (ПФОА).

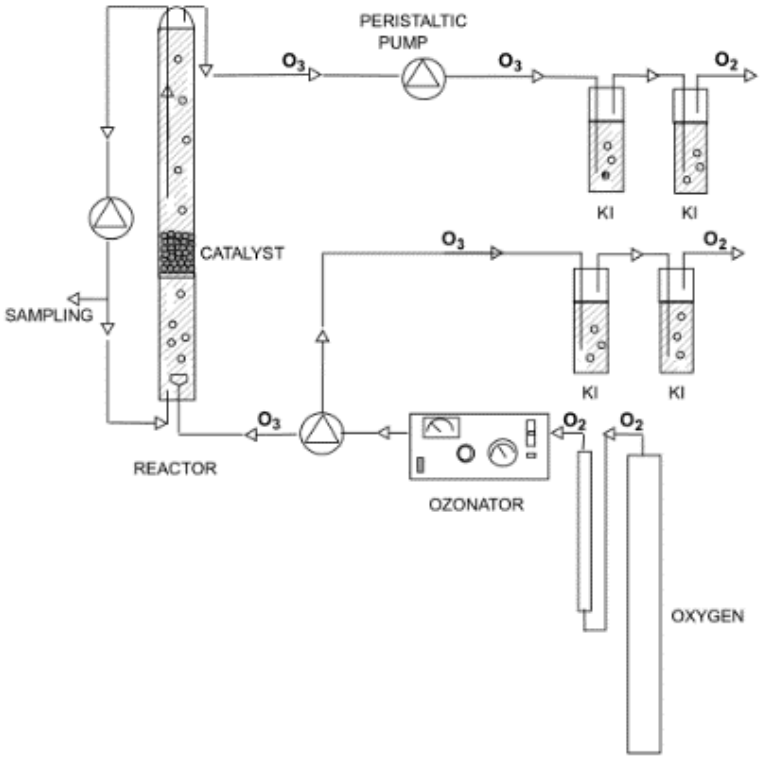


Рисунок 1.5 – Технологическая схема обработки воды озонированием в присутствии катализатора перфторированного оксида алюминия (ПФОА) [21]

В экспериментах использовалась вода, содержащая ПОС, с концентрацией общего органического углерода (ООУ) 5,0-7,87 мг/л; в экспериментах в качестве катализаторов использовались ОА и ПФОА. Колонки продувались озоном. Установлено, что в первом варианте сорбционная емкость ОА составила 0,9 мг ООУ/г катализатора, во втором – 1,89 мг/г ПФОА.

Гуминовые и ФК, являющиеся специфическим компонентом состава поверхностных вод Беларуси, способны при хлорировании к трансформации в диоксиновые соединения, причем расход этих кислот и выход диоксинов увеличиваются по мере возрастания дозы и времени контакта с хлорреагентом. В работе [22] констатируется, что наиболее предпочтительным является обработка воды влажной смесью оксидантов (молекулярный хлор, диоксид хлора, озон, гидропероксидные и хлоркислородные радикалы), вырабатываемой установками электрохимической активации водно-солевых растворов. Гидропероксидные и хлоркислородные радикалы, синглетный кислород, диоксид хлора и озон первыми вступают в реакции с органическими веществами воды, разрушая их (включая фенольные и бензольные соединения), устраняя тем самым субстра-

ты, необходимые для синтеза хлорорганических соединений, включая диоксины/фураны.

Оценка характеристик адсорбции и коагуляции гуминовых кислот, подвергнутых обработке с использованием передовых окислительных технологий, приведена в [23], изменения, произошедшие с ГК после окисления, определяли путем анализа изменений спектров ультрафиолетового и люминесцентного спектроскопического анализа.

Результаты лабораторных экспериментов [24] показали, что цветность воды при фильтровании через слой загрузки с катализатором удалялась на 75%, при сорбции на активированном угле в виде порошка – на 93%, при окислении перманганатом калия – на 91%, при озонировании – на 92%. Также установлено, что при комбинированном воздействии УФ-излучения и озона время обработки воды со снижением цветности может быть существенно уменьшено. Гуминовые субстанции природных вод оказывают значительное влияние на образование побочных продуктов обеззараживания при подготовке воды улучшенного качества [25].

Система подготовки воды включала схему предварительной ее обработки (С1) и схему обеспечения повышенного качества (С2). С2 включала ступени озонирования и сорбции на активированном угле. Перед С2 включалась ступень обеззараживания хлорированием и изучалась роль гуминовых субстанций (ГС) в формировании побочных продуктов обеззараживания (ППО). Установлено, что ГС обладали весьма высоким потенциалом формирования ППО, при этом содержание тригалоидметанов существенно превышало содержание галоид/уксусных кислот. В схеме С2 образовавшиеся ППО удалялись эффективно. Также сообщается, что степень светопоглощения на волнах 253 и 203 нм может эффективно использоваться для контроля побочных продуктов обеззараживания.

В [26] разрабатывался процесс подготовки питьевой воды, исходной являлась озерная вода в смеси с водой из заболоченного источника, соединявшегося с озером. Вода содержала гуминовые соединения при концентрации общего органического углерода (ООУ) до 9,5 мг/л, она обрабатывалась в две ступени. Первая ступень – озонирование при концентрации O_3 1,7 мг/мг ООУ; второй ступенью являлся аэрируемый биофильтр с загрузкой активированным углем, при озонировании время контакта 3 мин. При выборе оптимального вида марки активированного угля ООУ удалялся на 5% без применения озонирования и на 63% с предшествующим озонированием. При удалении цветности соответствующие значения 4 и 68% .

При обеззараживании питьевой воды хлорированием происходит образование побочных продуктов в виде тригалоидметанов, обладающих канцерогенным качеством, прекурсорами являются органические соединения преимущественно в виде гуминовых и ФК. В [27] приведены результаты экспериментов, в которых органические соединения удалялись в процессе окисления, использовались два варианта методов. Вариант 1. Речная вода, поступающая на станцию водоподготовки, обрабатывалась озонированием, доза O_3 47 мг/л, экспозиция 30 мин, удаление ХПК и общего органического углерода (ООУ) 73 и 67%. Вариант 2. То же + MnO_2/O_3, при этом эффективность удаления ХПК и ООУ увеличивается до 89 и 79% соответственно.

1.4 Экспериментальные исследования интенсификации обесцвечивания поверхностных вод усовершенствованными окислительными технологиями.

1.4.1 Обесцвечивание поверхностных вод пероксидом водорода в присутствии металлов с переменной валентностью

Одним из приоритетных направлений повышения качества очистки поверхностных вод является выбор наиболее эффективных реагентов для коагуляционной обработки воды.

Использование алюминий гидроксид хлорида (далее АГХ) значительно улучшает качество воды и позволяет уменьшить концентрацию коагулянта, не снижая при этом качество очищенной воды (рис.1.6). Однако, в связи с трудностями по обесцвечиванию вод, содержащих комплексы гуминовых и ФК, возникает необходимость интенсификации процесса коагулирования усовершенствованными окислительными технологиями.

Сульфат алюминия

Хлорид железа (III)

Алюминий гидроксид хлорид

Рисунок 1.6 – Образование осадка с использованием различных коагулянтов при обесцвечивании поверхностных вод Белорусского Полесья

Эффективность H_2O_2 в реакциях окисления определяется концентрацией активных продуктов его разложения (ионных, радикальных). На механизм разложения H_2O_2 наибольшее влияние оказывают pH реакционной среды и присутствие ионов металлов переменной валентности (железо, марганец, медь и др.).

Анализ литературных источников показал, что увеличение степени очистки поверхностных вод при введении в нее сульфата железа (II) можно объяснить тем, что присутствующие в воде катионы железа (II) и образующиеся в результате окисления катионы железа (III) катализируют процесс цепного радикального окисления. В общем случае при взаимодействии катиона железа (II) с кислородом и углеводородом (RH) зарождение цепи в начальной стадии можно представить следующими схемами:

$$FeSO_4 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} \quad (1.1)$$

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2^{-\cdot} \quad (1.2)$$

$$H_2O + O_2^{-} \rightarrow HO^{-} + HO_2^{-\cdot} \quad (1.3)$$

$$2HO_2^{\cdot} \rightarrow 2\,H_2O_2 + O_2 \quad (1.4)$$

$$H_2O_2 + O_2^{-\cdot} \rightarrow HO^{-} + O_2 + HO^{\cdot} \quad (1.5)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} + HO^{\cdot} \quad (1.6)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO^{-} \quad (1.7)$$

$$H_2O_2 + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O + HO_2^{-} \quad (1.8)$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-} \quad (1.9)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{-} \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + O_2^{-\cdot} \quad (1.10)$$

$$Fe^{2+} + \ HO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \quad (1.11)$$

$$RH + Fe^{3+} + O_2^{-\cdot} \rightarrow Fe(OH)^{2+} + RO^{\cdot} \quad (1.12)$$

$$RH + Fe^{3+} + O_2^{-\cdot} \rightarrow Fe(OOH)^{2+} + R^{\cdot} \quad (1.13)$$

$$RH + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + R^{\cdot} \quad (1.14)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot} \quad (1.15)$$

Катионы железа (II и III) оказывают активирующее воздействие на процесс разрушения пероксида водорода с образованием свободных радикалов. Свободные радикалы – это любые молекулы или атомы, содержащие один или несколько свободных электронов на внешнем электронном уровне. В силу своей природы свободные радикалы являются очень реакционноспособными (окислительный потенциал 2,87В), способными разрушать многие органические вещества.

Для разработки метода обесцвечивания воды заболоченных районов Республики Беларусь с усовершенствованной окислительной технологией было произведено исследование по совместному влиянию массовых концентраций пероксида водорода, сульфата железа (II) и алюминия гидроксид хлорида на процесс удаления органических загрязнений природных вод.

Для оптимизации опытов и получения экспериментально-статистической математической модели был применен метод ротатабельного центрального композиционного планирования. Интервал варьирования дозы пероксида водорода был принят 10 мг/л на основании предварительно проведенной серии опытов. Основные характеристики плана эксперимента представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Основные характеристики плана эксперимента

Характеристика	H_2O_2, мг/л	$FeSO_4$, мг/л	АГХ, мг/л
Основной уровень	30	10	15
Интервал варьирования	10	4	5
Верхний уровень	20	6	10
Нижний уровень	40	14	20

Проверку воспроизводимости осуществляли с помощью критерия Кохрена, путем дублирования опытов в центре плана: $G_{табл}$=0,877, $G_{расч}$=0,487, т.е. опыты воспроизводимы при уровне значимости p=0,05.

В результате обработки экспериментальных данных было получено уравнение регрессии, описывающее совместное влияние концентрации пероксида водорода, сульфата железа и АГХ на обесцвечивание воды р. Мухавец:

$$Y = 26{,}2 - 2{,}49X_1 - 2{,}22X_2 - 5{,}16X_3 + 1{,}82X_2X_3 - 2{,}02X_1^2 - 1{,}24X_2^2 - 0{,}93X_3^2 . \quad (1.16)$$

Статистически незначимые члены уравнения в нем не учитывались. Проверка адекватности осуществлялась с помощью критерия Фишера (Fтабл=5,05, Fрасч=4,68).

Из уравнения 1.16 видно, что все исследуемые факторы оказывают влияние на обесцвечивание воды, но сила их влияния неодинакова и уменьшается в ряду: пероксида водорода, алюминий гидроксид хлорида, сульфата железа.

На рисунке 1.7 представлен график влияния дозы пероксида водорода на эффективность обесцвечивания воды р. Мухавец.

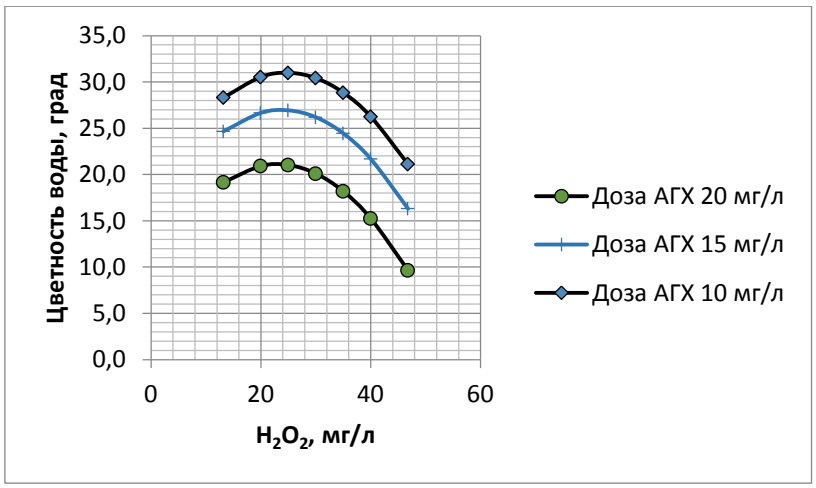


Рисунок 1.7 – Влияние пероксида водорода на остаточную цветность воды при различной концентрации АГХ

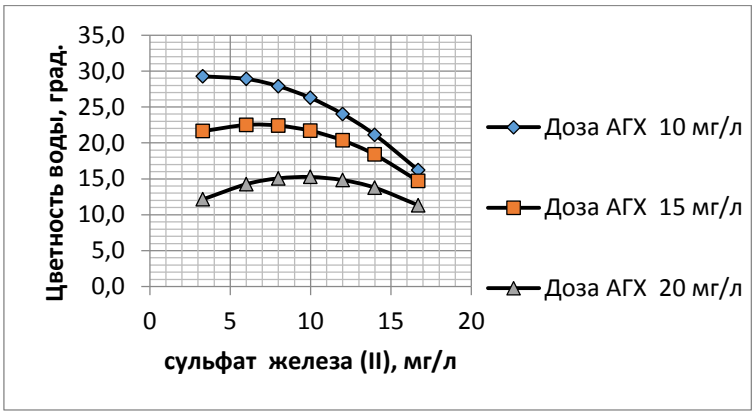


Рисунок 1.8 – Влияние сульфата железа на остаточную цветность воды при различной концентрации АГХ

Снижение цветности воды можно объяснить тем, что пероксид водорода в присутствии Fe^{2+} разлагается по реакциям: 1.1- 1.15. При этом образующиеся в результате реакции Фентона гидроксидные радикалы окисляют гидрофильные органические соединения, стабилизирующие дисперсные примеси воды, и облегчают условия протекания коагуляции. После введения АГХ диссоциирует в водном растворе на ионы, его гидролиз может быть представлен следующей реакцией:

$$Al_2(OH)_nCl_{6-n} + H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 + HCl\,. \qquad (1.17)$$

Коллоидные частицы гидроксида алюминия в нейтральной и слабокислой среде вследствие сорбции катионов водорода и алюминия имеют положительные заряды. Поэтому процесс коагуляции этих коллоидов улучшается при увеличении концентрации в воде поливалентных анионов, в частности SO_4^{2-}, которые для положительно заряженных коллоидов являются против ионами. Повышение концентрации в воде одновалентных анионов, например Cl-, в значительно меньшей степени стимулируют коагуляцию. Однако в результате совместного введения сульфата железа проявляется синергетический эффект [48]. Введение около 45 мг/л пероксида водорода позволяет снизить концентрацию АГХ для достижения остаточной цветности 20 градусов с 20 до 10 мг/л (рис.1.6). Введение около 17 мг/л Fe^{2+}позволяет уменьшить остаточную цветность с 30 до 15 градусов при концентрации АГХ 10 мг/л, т. е. эффект обесцвечивания увеличивается в два раза при той же концентрации коагулянта.

1.4.2 Обесцвечивание природных поверхностных вод обработкой воды пероксидом водорода с последующим облучением ультрафиолетовыми лучами (H_2O_2 с УФ)

Известно, что разложение пероксида водорода интенсифицируется под воздействием солнечного света или УФ-излучения. Кванты света с длиной волны 200-300 нм интенсивно поглощаются пероксидом водорода. В результате чего образуются радикалы, обладающие высокой окислительной способностью:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH \quad (1.18)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} HO_2 + O \quad (1.19)$$

$$H_2O_2 + O \xrightarrow{h\nu} OH + HO_2 \text{ и. т. д.} \quad (1.20)$$

Так как эти радикалы содержат неспаренные электроны на внешних электронных уровнях, они являются крайне реакционноспособными с большинством органических молекул, являющихся донорами атома водорода. На такие виды органических соединений упомянутые радикалы воздействуют с образованием новых типов радикалов, которые могут последовательно инициировать некоторые цепные радикальные реакции.

Окисление органического вещества (далее RH) OH-радикалами происходит по следующей схеме. Инициирование цепной реакции начинается с того, что свободный радикал OH внедряется в молекулу органического вещества:

$$RH + HO\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O. \quad (1.21)$$

В результате образуется углеводородный радикал органического вещества (далее R·). Он вступает в реакцию с растворенным в среде молекулярным кислородом:

$$R\cdot + O \rightarrow ROO\cdot \quad (1.22)$$

при этом образуется новый свободный радикал – ROO·. Он атакует соседние молекулы с образованием гидропероксида молекулы органического вещества ROOH и нового радикала R·:

$$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot \quad (1.23)$$

Чередование двух последних реакций как раз и представляет собой цепную реакцию перекисного окисления органического вещества. Эти цепи могут состоять из десятка и более звеньев. Однако, в конце концов цепь обрывается в результате взаимодействия свободных радикалов друг с другом:

$$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow обрыв. \quad (1.24)$$

Так как радикалы OH имеют высокий окислительный потенциал (2,8 В), они оказываются фактически универсальным окислителем, так как для многих веществ константа скорости реакции с радикалами OH по крайней мере в миллион раз больше, чем с озоном. Гидроксильные радикалы способны окислить все соединения до уровня нейтральных солей. В частности, органические соединения окисляются радикалами до уровня углекислого газа и воды. Ионы тяжелых металлов превращаются в нерастворимые карбонаты и выпадают с осадок.

Степень участия отдельных фракций гумусовых соединений в формировании цветности природных вод неодинакова и уменьшается в ряду: гуминовые

кислоты, апокреновые кислоты, креновые кислоты. Поскольку состав поверхностных вод подвержен количественному и качественному изменению по содержанию природных органических загрязнений, то для разработки надежной технологии следовало установить закономерности удаления отдельных фракций водного гумуса.

После отобранной из почвы в непосредственной близости от источника водоснабжения был выделен препарат гуминовой кислоты.

Наряду с ГК в природных водах присутствует значительное количество вызывающих цветность воды ФК . Фракция ФК является преобладающей в природной воде и может составлять до 90% водного гумуса. Преобладание ФК объясняется большей растворимостью в воде и минеральных кислотах по сравнению с ГК. ФК имеют более элементарный состав и придают меньшую окраску растворам. Степень дисперсности у них в 10 - 100 раз выше, чем у ГК, что обусловливает значительную устойчивость их к коагулирующему действию электролитов. ФК представлены в природных водах сильноокрашенными апокреновыми кислотами (далее АК) и слабоокрашенными креновыми кислотами (далее КК). Бариевые соли АК нерастворимы в воде в отличие от солей КК, на этом основано их разделение на фракции. Препараты ГК и АК кислот после очистки в электродиализаторе высушивались до постоянной массы, измельчались в фарфоровой ступе и после взвешивания растворялись в водопроводной воде. Таким образом готовились стандартные растворы ГК и АК с содержанием 10, 20, 30, 50 мг/л. На специально разработанной установке (рис. 1.9) были проведены эксперименты по обесцвечиванию растворов ГК и АК в диапазоне изменения pH от 5 до 9 пероксидом водорода, массовая концентрация которого колебалась в интервале 15 – 45 мг/л и облучением УФ- (лампа - GE F36T8 SW GE 1/6 44236) с удельной мощностью $0{,}022\frac{Дж}{с*см^2}$. Фракции гумусовых соединений эффективно обесцвечиваются в кислой среде при массовой концентрации пероксида водорода 45 мг/л и pH=5, эффект обесцвечивания составлял около 100% для ГК и 90% для ФК. В щелочной среде растворы ГК независимо от массовой концентрации пероксида водорода не подвергались обесцвечиванию, а цветность растворов АК снижалась примерно на 82-84 %. Достигнут такой эффект в результате обработки в течение 90 минут, что с технологической точки зрения является неэффективным. Для снижения продолжительности следует увеличить удельную мощность облучения или использовать совместно коагуляцию.

А) ***Б)***

Рисунок 1.9 - Установка для обработки воды УФ-излучением
А) в статическом режиме и Б) в динамическом режиме (без отражающиго экрана)

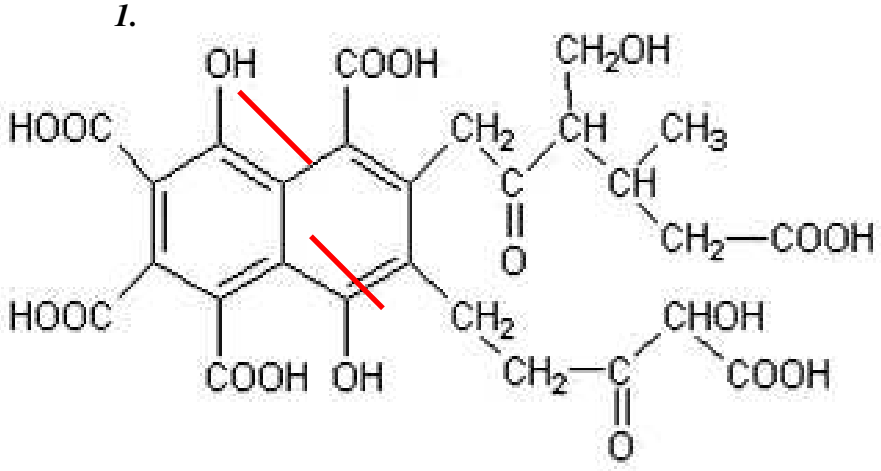
1.4.3 Обесцвечивание природных поверхностных вод Республики Беларусь прямым озонированием

При озонировании наряду с обеззараживанием происходит обесцвечивание воды, устраняются запахи и привкусы, улучшаются ее вкусовые качества.

При озонировании гуминовых кислот происходит не только окисление гидроксильных групп и боковых цепочек до соответствующих карбоксильных соединений, углекислоты и летучих кислот, но также и разрыв связей молекул по месту мостиков, соединяющих ароматические ядра. При этом образуются низкомолекулярные соединения типа сульфокислот. Разрушение бензольных ядер протекает через стадию образования щавелевой кислоты.

Вероятная схема разрушения молекул ФК с учетом химической природы и реакционной способности функциональных групп, а так же их влияния на устойчивость молекулы и подверженности окислению приведена на рисунке 1.10.

1.



Места разрыва связей обозначены красными линиями

Рисунок 1.10 – Схема наиболее вероятного разрыва связей в молекуле гипотетической ФК при воздействии на нее озона

Как видно из данного рисунка, наиболее вероятными продуктами разрушения ФК при воздействии озона (точнее, гидроксильных радикалов) будут более низкомолекулярные карбоновые кислоты, дальнейшее их окисление будет приводить к постепенной их минерализации.

Исследования по удалению органических загрязнений поверхностных вод прямым озонированием выполнялись на воде р. Мухавец, являющейся типичной по составу природных примесей для Республике Беларусь.

Исследовалось влияние концентрации озона, продолжительности контакта и величины активной реакции среды на удаление органических соединений, обусловливающих цветность воды. Для оптимизации проведения экспериментов использовался метод ротатабельного центрального композиционного планирования. Получение озона осуществлялось при помощи концентратора кислорода «Oxy 6000» и озонатора «Platon 10/2» (рис.1.11, 1.12), контроль за его массовой концентрацией в обрабатываемой воде озонометром. Массовая концентрация озона изменялась путем введения озонированной воды. Активная реакция среды регулировалась введением 0,1 н растворами NaOH и HCl. В качестве функ-

ции отклика принята цветность воды. Деструкцию органических веществ под действием озона исследовали с помощью спектрофотометра СФ-2000. Анализировались спектры исследуемой воды до и после обработки в диапазоне длин волн от 190 нм до 1000 нм, с шагом сканирования 0,1 нм. По результатам спектрофотометрических исследований оценивался эффект снижения цветности воды. После реализации полного факторного эксперимента, опытов в звездных точках и центре плана была получена экспериментально-статистическая модель в виде уравнения регрессии второго порядка:

Рисунок 1.11 – Концентратор кислорода «Оху 6000»

Рисунок 1.12 – Озонатор «Platon 10/2» и озонометр

$$У = 76,69 - 10,30 \cdot X1 + 0,72 \cdot X2 - 7,76 \cdot X3 - 2,12 \cdot X1 \cdot X2 - 3,09 \cdot X1 \cdot X3 - 2,45 \cdot X2 \cdot X3 - 11,38 \cdot X1^2 - 4,96 \cdot X2^2 - 7,15 \cdot X3^2, \quad (1.25)$$

где У – эффект снижения цветности воды, %; X1 – массовая концентрация озона в кодированных переменных, мг/л; X2 – продолжительность контакта озона и обрабатываемой воды, мин.; X3 – активная реакция среды.

При озонировании концентрация озона оказывает наиболее сильное влияние на обесцвечивание воды (рис. 1.13), так увеличение её с 2 мг/л до 12 мг/л сопровождалось повышением эффекта обесцвечивания с 20% до 76%,80%,72 % при продолжительности контакта соответственно 5, 10, 15 минут и pH =7. В щелочной среде pH= 8 процесс обесцвечивания озонированием замедлялся и при увеличении концентрации озона с 2 мг/л до12 мг/л эффект обесцвечивания не превышал 62%. Активная реакция среды (рис. 1.14) оказывает значительное влияние на процесс обесцвечивания воды озонированием, наибольший эффект (около 81%) наблюдался в слабокислой среде, при pH = 6,3. Смещение значения активной реакции как в кислую, так и в щелочную область снижало эффективность обесцвечивания. Продолжительность контакта озона (рис. 1.15) с обрабатывемой водой влияла на эффект обесцвечивания озонированием в несколько меньшей мере. Так, увеличение времени с 3 до 10 минут повышало эффект обесцвечивани на 20%, при концентрации озона 5 мг/л и значении активной реакции среды равной 6. Сила влияния пролжительности контакта

снижалась при более высоких значениях концентрации озона.

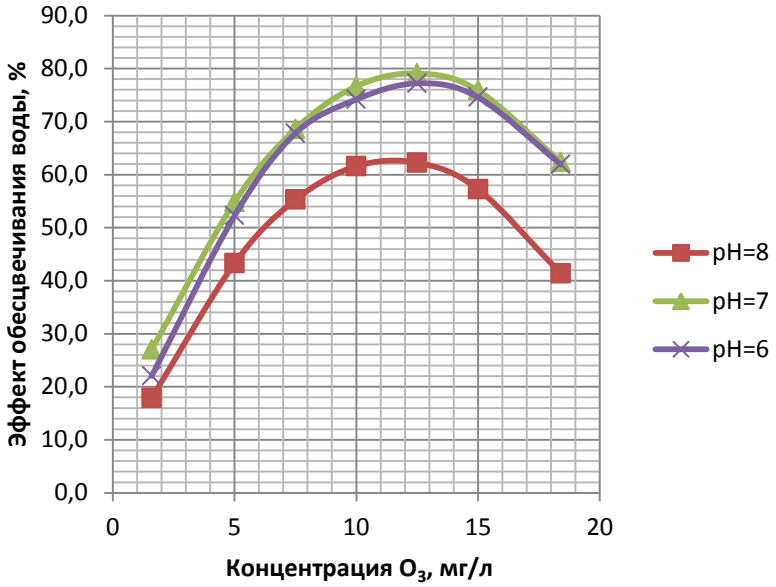


Рисунок 1.13 – Влияние концентрации озона на обесцвечивание воды при различных pH при продолжительности контакта 10 мин

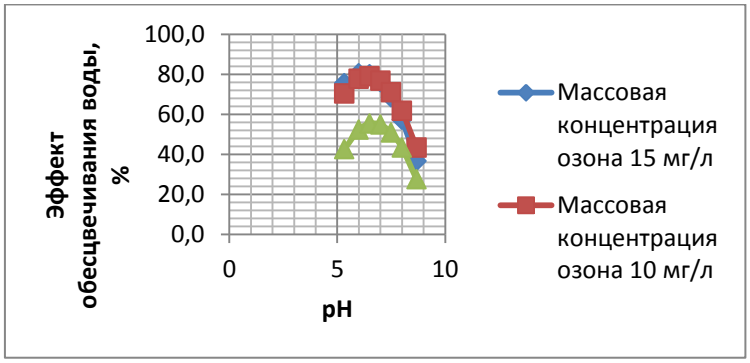


Рисунок 1.14 – Влияние активной реакции среды на обесцвечивание воды с различными массовыми концентрациями озона при продолжительности контакта 10 мин

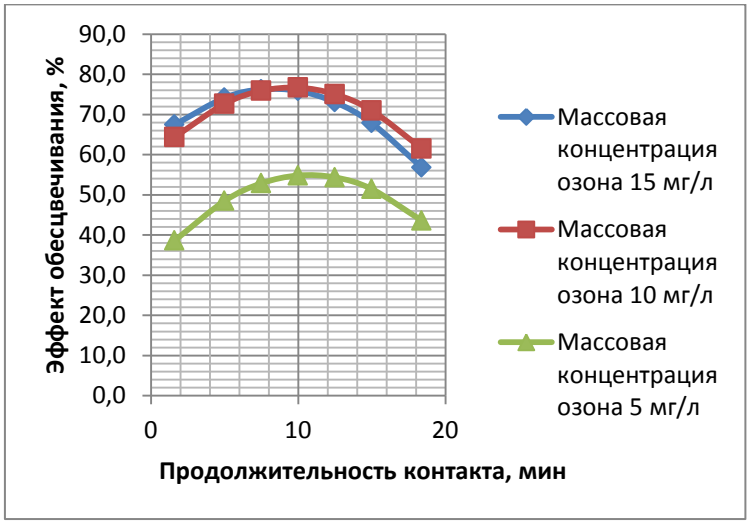
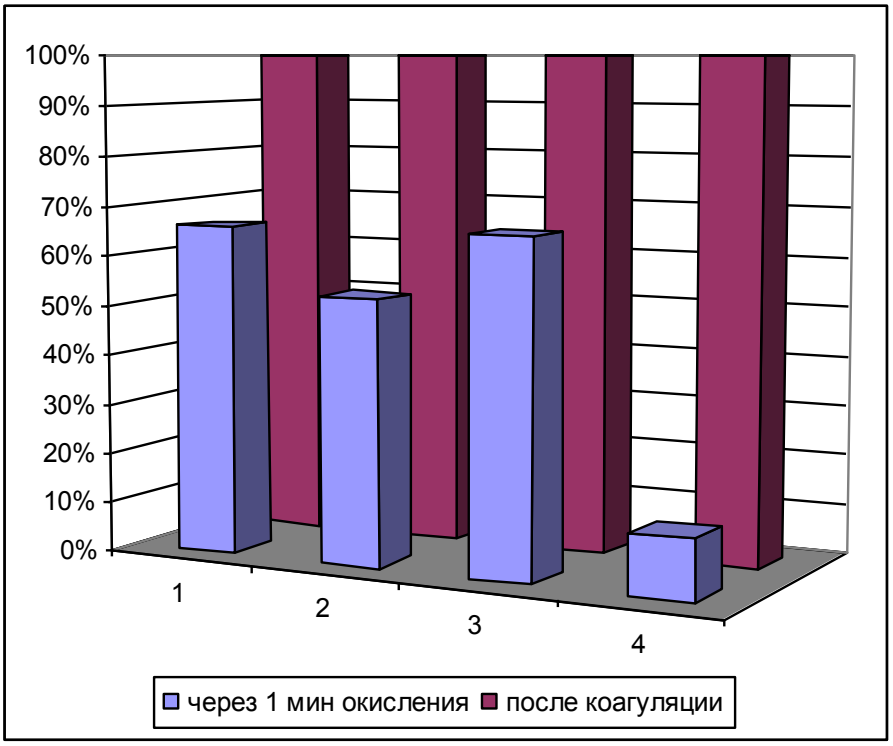


Рисунок 1.15 – Влияние продолжительности контакта

на обесцвечивание воды при различных массовых концентрациях озона и pH= 7

1.4.4 Обесцвечивание поверхностных вод совместным окислением озоном и пероксидом водорода

Цель эксперимента – установить возможность снижения массовой концентрации озона за счет введения пероксида водорода. Были использованы модельные растворы почвенной вытяжки водного гумуса с начальной цветностью около 80 градусов, которые были предварительно подвергнуты коагуляции, а затем окислению озоном совместно с пероксидом водорода (при концентрации озона 5 мг/л и концентрациях пероксида водорода 5 и 50 мг/л). Результаты эксперимента приведены на рисунке 1.16.



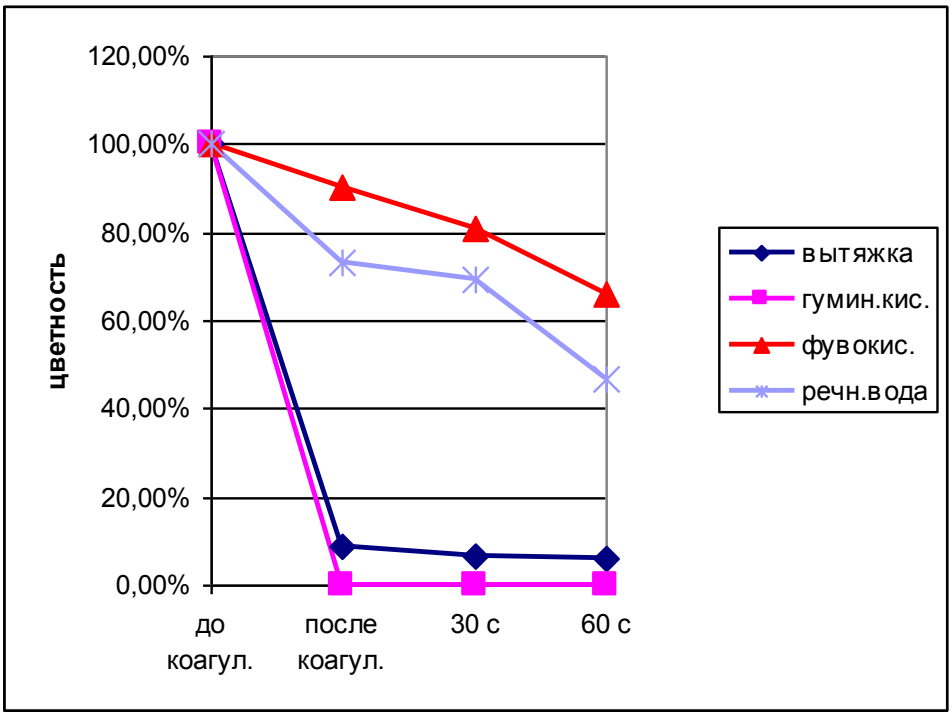
за 100% принята остаточная цветность после коагуляции
1 проба– 5 мг/л O_3 и 5 мг/л H_2O_2, 2 проба – 5 мг/л O_3 и 50 мг/л H_2O_2, 3 проба – 5 мг/л O_3, 4 проба– 15 мг/л O_3

Рисунок 1.16 – Эффективность совместного окисления модельных растворов водного гумуса O_3 и H_2O_2 (проба 1 и 2) и отдельно - O_3 (проба 3 и 4)

Совместное окисление пероксидом водорода и озоном не дает существенного увеличения степени очистки по сравнению с окислительной очисткой только озонированием.

Для изучения кинетики процесса окисления водного гумуса озоном было проведено два эксперимента, в которых почвенная вытяжка была разделена на две фракции (ГК и ФК), каждая из фракций была подвергнута коагуляции в оптимальных соответственно ее цветности условиях и последующему озонированию. Кроме того, был проведен эксперимент с природной поверхностной водой, забранной в реке Мухавец, в оптимальных по итогам экспериментов с модельными растворами условиях (коагуляция с последующим озонированием при концентрации 15 мг/л озона). Результаты данных экспериментов приведе-

ны на рисунке 1.17.



За 100% принята цветность до коагуляции

Рисунок 1.17 – Сравнение эффективности окислительного обесцвечивания озонированием модельных растворов водного гумуса и природной поверхностной воды

Как видно из рисунка 1.17, коагуляция оказалась наиболее эффективной для модельных растворов на основе почвенной вытяжки и раствора гуминовых кислот (за счет коагуляции цветность раствора гуминовых кислот снизилась до нуля), на раствор ФК коагуляция оказала незначительное влияние и, наконец, для речной воды несколько снизила цветность (на 26,67%), но эффективность ее явно недостаточна для последующего использования воды в промышленности или в хозяйственно-бытовых целях. Наиболее вероятная причина полученных результатов: гуминовые кислоты как более высокомолекулярные вещества легче поддаются коагуляции; ФК, являясь относительно более низкомолекулярными веществами, коагуляции поддаются хуже. Природные воды же представляют собой смесь двух этих компонентов.

Озонирование в течение 60 секунд понизило цветность всех трех испытанных растворов (раствор гуминовых кислот, обесцвеченный коагулированием, озонированию не подвергался). Для почвенной вытяжки остаточная цветность составила 5,95% от начальной цветности, для раствора ФК 66,15% и для речной воды 46,67%. На основе данных заключительного эксперимента можно сделать вывод, что окислительная очистка озоном совместно с предварительной коагуляцией является эффективным методом снижения цветности поверхностных природных вод. Наиболее вероятными продуктами разрушения ФК при воздействии озона, более низкомолекулярные карбоновые кислоты, дальнейшее их окисление приводить к постепенной их минерализации. Более высокомолекулярные карбоновые кислоты, содержащие ароматический остаток, труднее подвергаются дальнейшему окислению, однако сами по себе они не являются ток-

сичными соединениями.

1.4.5 Обесцвечивание природных поверхностных вод Республики Беларусь озонированием с последующей очисткой коагулированием

Эффективность обесцвечивания высокоцветных маломутных вод коагулированием в значительной степени зависит от адсорбции высокодисперсных отрицательно заряженных золей гумусовых коллоидных примесей на поверхности глинистых гидрофобных коллоидов. Процесс адсорбции повышает устойчивость золей препятствующей коагуляции. Уменьшить отрицательное влияние гидрофильных гумусовых частиц на процесс коагуляции можно использованием на первой стадии обработки цветных вод окислителей.

Исследовалось влияние дозы озона, коагулянта и флокулянта на удаление органических соединений, обуславливающих цветность. Концентрация озона изменялась путем введения озонированной воды. Время контакта составляло 10 минут. В качестве коагулянта использовался химически чистый $Al_2(SO_4)_3$, флокулянта - FL45C.

После реализации полного факторного эксперимента, опытов в звездных точках и центре плана была получена экспериментально-статистическая модель процесса в виде уравнения регрессии второго порядка:

$$У = 97{,}33 + 2{,}94\ X_1 + 0{,}90\ X_2 + 3{,}37X_3 + 1{,}25X1X_2 + 1{,}44X_1X_3 - 2{,}42X_2X_3 - 6{,}43X_1^2 - 3{,}17X_2^2 - 5{,}42X_3^2, \quad (1.26)$$

где У – эффект снижения цветности воды, %;

X1 – концентрация коагулянта в кодированных переменных;

X2 – концентрация флокулянта в кодированных переменных;

X3 – концентрация озона в кодированных переменных.

Установлено, что все указанные факторы оказывают влияние на процесс обесцвечивания воды. Наибольший эффект (около 98% обесцвечивания) наблюдался при концентрации озона 10 мг/л, концентрации коагулянта 30 мг/л и концентрации флокулянта 1,0 мг/л (рис. 1.18 – 1.19).

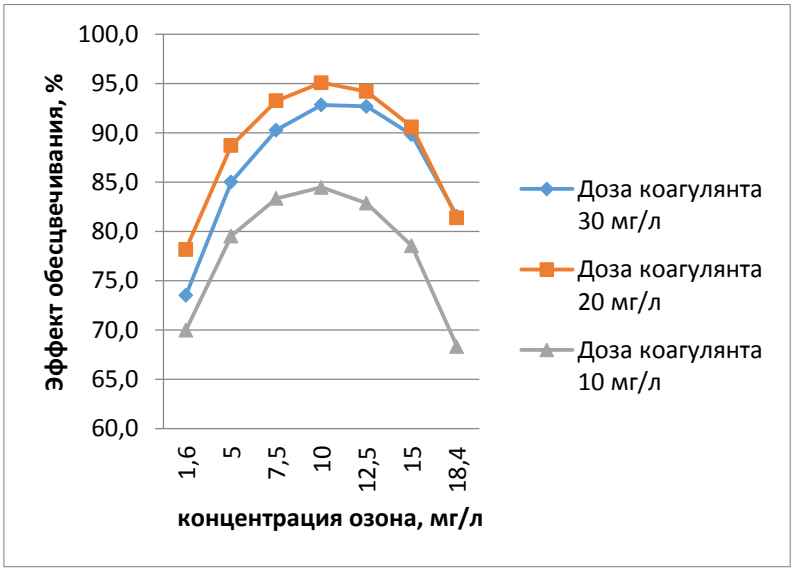


Рисунок 1.18 – Влияние концентрации озона на эффект

обесцвечивания воды при различных дозах коагулянта

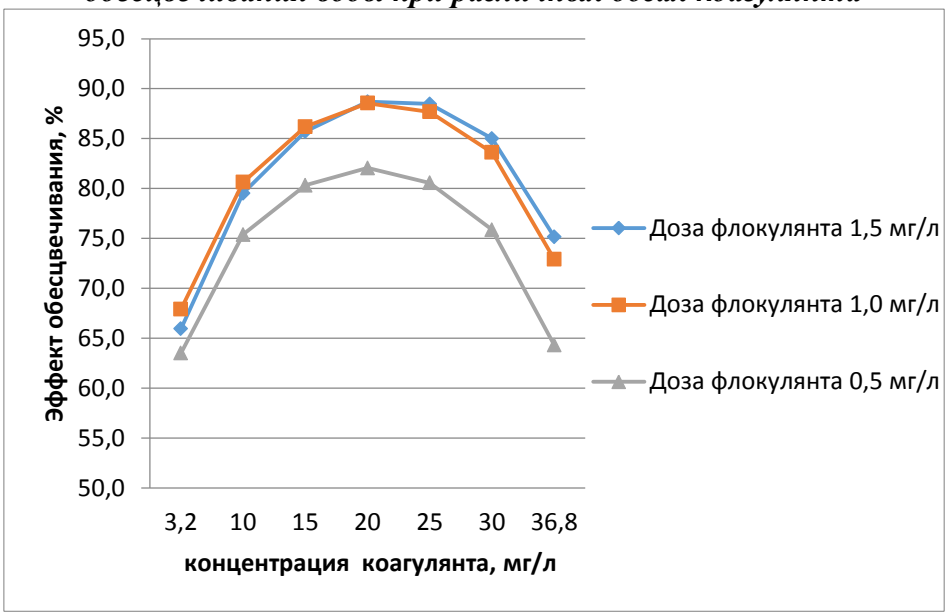


Рисунок 1.19 – Влияние концентрации коагулянта на эффект обесцвечивания воды при различных дозах флокулянта

1.4.6 Интесификация обесцвечивания поверхностных вод напорной реагентной флотацией

Одной из перспективных технологий водоподготовки является напорная флотация [28], при которой выделение взвеси происходит с помощью пузырьков газа, получаемых из перенасыщенного водовоздушного раствора.

Технологическая схема осветления и обесцвечивания гумусово-карбонатно-кальциевых вод представлена на рисунке 1.20.

Рисунок 1.20 – Технологическая схема осветления и обесцвечивания гумусово-карбонатно-кальциевых вод

Метод напорной реагентной флотации наиболее пригоден для отделения флокул невысокой плотности, которые образуются при подготовке воды, содержащей незначительное количество взвешенных веществ и богатых ГК. Процесс флотации протекает эффективно при соблюдении двух условий:

- помимо флокул гидрофобных взвешенных веществ, с помощью флотации

отделяются такие флокулы, которые были образованы до входа воды во флотатор;

• флокулы дожны обладать способностью к соединению с таким количеством пузырьков, которых будет достаточно, чтобы образовавшийся комплекс из воздуха и флокул приобрел надлежащую скорость всплытия.

При осветлении поверхностных вод расход насыщенной воздухом воды составляет от 5 до 50 % расхода обрабатываемой воды, давление в баке для приготовления водо-воздушного раствора 0,4-0,6 МПа.

Для отделения флокул целесообразно использовать микропузырьки, поскольку пузырек диаметром 1,2 мм заключает в себе в 8000 раз больше воздуха, чем микропузырек размером 60 мкм. При этом:

• при флотации пузырьками воздуха диаметром несколько миллиетров по сравнению с микропузырьками, требуется больше расхода воздуха, при этом возникают турбулентные течения, которые могут разрушать флокулы;

• увеличение концентрации микропузырьков повышает вероятность их контакта с флокулами, а небольшая восходящая скорость микропузырьков в массе жидкости обеспечивает более надежное их прилипанием к флокулам;

• сцепление пузырьков значительно увеличивается, если их диаметр меньше диаметра взвешенной флокулы.

Восходящая скорость микропузырька газа в воде в ламинарном режиме описывается уравнением Стокса:

$$V = \frac{g}{18 \cdot \mu}(\rho_L - \rho_g) \cdot d^2, \qquad (1.27)$$

где g – ускорение свободного падения м/с^2; d – диаметр пузырька, м; ρ_L – плотность жидкости, кг/м^3; ρ_g – плотность газа, кг/м^3; μ – динамическая вязкость жидкости.

При увеличении диаметра пузырька его восходящая скорость возрастает, увеличивается турбулентность течения вокруг него, вследствие чего его движение перестает подчинятся закону Стокса. Поэтому для расчета восходящей скорости пузырьков последовательно применяют законы Стокса, Аллена и Ньютона (рис. 1.21) [29].

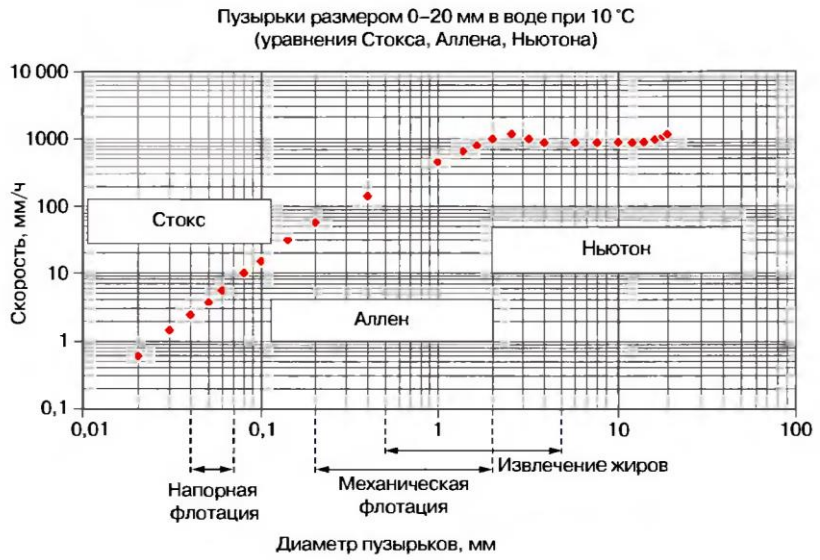


Рисунок 1.21 – Восходящая скорость пузырьков воздуха в воде [29]

Предварительное насыщение воды воздухом происходит в закрытом объеме под давлением и является наиболее распространенным способом формирования микропузырьков, при этом воздух растворяется в воде в соответствии с законом Генри [29].

Рисунок 1.22 – Растворимость воздуха в воде при 20 °С [29]

Для разработки научно обоснованных и экспериментально подтвержденных рекомендаций были проведены лабораторные исследования по влиянию трех факторов на процесс обесцвечивания воды напорной реагентной флотацией:

• соотношение расхода водовоздушного раствора к расходу обрабатываемой воды (СР);

• концентрации растворенного воздуха в перенасыщенном водовоздушном растворе (КРВ);

• продолжительности пребывания воды во флотаторе.

Общий вид экспериментальной установки представлен на рисунке 1.23.

Рисунок 1.23 – Лабораторная установка по очистке цветных

В качестве сатуратора использовался стальной газовый баллон с насадкой. Контроль за давлением осуществлялся с помощью манометра. В качестве реагентов использовались коагулянт РАХ-18 и флокулянт ПАА. Дозы реагентов принимались в соответствии с полученными ранее результатами по обесцвечиванию воды. В результате флотации на поверхности воды образовывался флотоконденсат в виде пены, имеющей желтую окраску (рис. 1.24).

Рисунок 1.24 – Пенный конденсат при обесцвечивании природной поверхностной воды напорной реагентной флотацией

В качестве функции отклика принят эффект обесцвечивания. Эффективность обесцвечивания воды повышается при увеличении соотношении расходов (рис. 1.25) от 1,6 до 12,5 %, дальнейший рост этого показателя замедляет процесс. Концентрация растворенного воздуха так же оказывает положительное влияние на обесцвечивание (рис.1.26). Увеличение концентраиции от 42,6 до 107,7 мг/л, что соответствует давлению в сатураторе от 0,23 МПа до 0,57 МПа соответственно, позволяет увеличить эффект обесцвечивания с 40 до 90 %.

После введения насыщенного водовоздушного раствора микропузырькам необходимо некоторое время для того, чтобы присоединиться к флокулам, после чего эти комплексы всплывают на поверхность воды, образуют пену. Как видно из рисунка 1.27, недостаточное время нахождения во флотаторе может привести к тому, что комплексы флокулы-микропузырьки не успевают соединиться и всплыть на поверхность, что приводит к появлению взвешенных веществ в воде и, как следствие, увеличению цветности. На основании выполненных экспериментов получены оптимальные параметры процесса обесцвечивания гумусово-гидрокарбонатно-кальциевых вод методом напорной реагентной флотации: – соотношение расхода водовоздушного раствора к расходу обрабатываемой воды (СР) – 10-15%; – концентрация растворенного воздуха в перенасыщенном водовоздушном растворе – 90 – 95 мг/л; – продолжительность

пребывания воды во флотаторе – 7-9 минут.

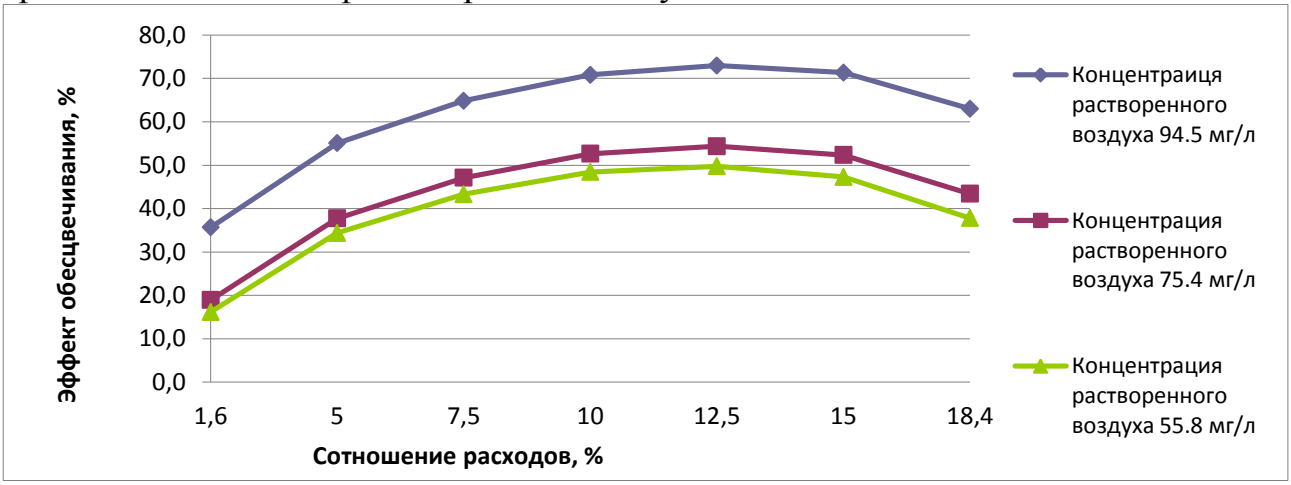


Рисунок 1.25 – Влияние соотношения расходов обрабатываемой поверхностной воды и насыщенного водовоздушного раствора на эффект обесцвечивания напорной реагентной флотацией

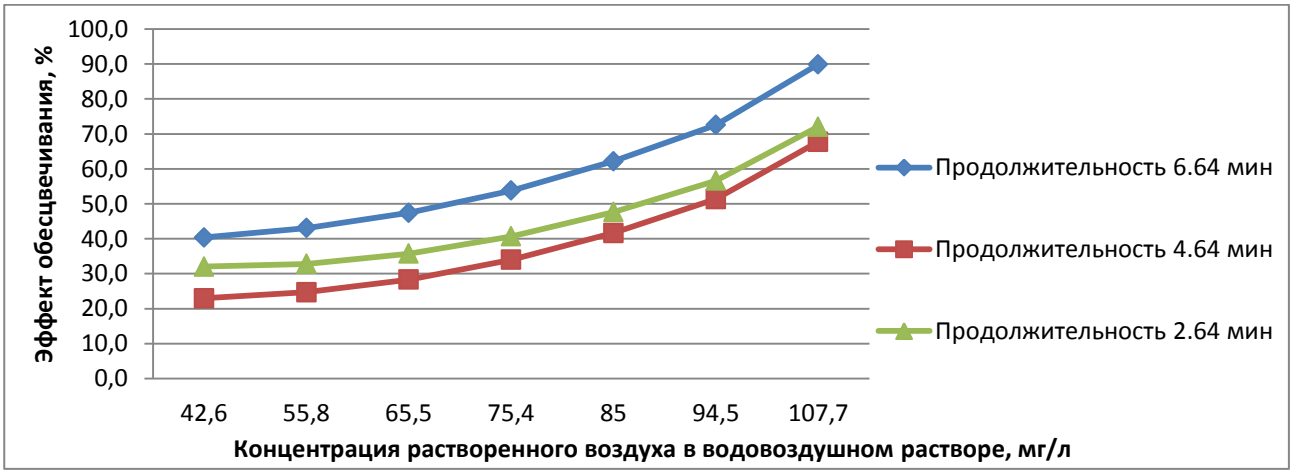


Рисунок 1.26 – Влияние концентрации растворенного воздуха в водовоздушном растворе на эффект обесцвечивания поверхностной воды напорной реагентной флотацией

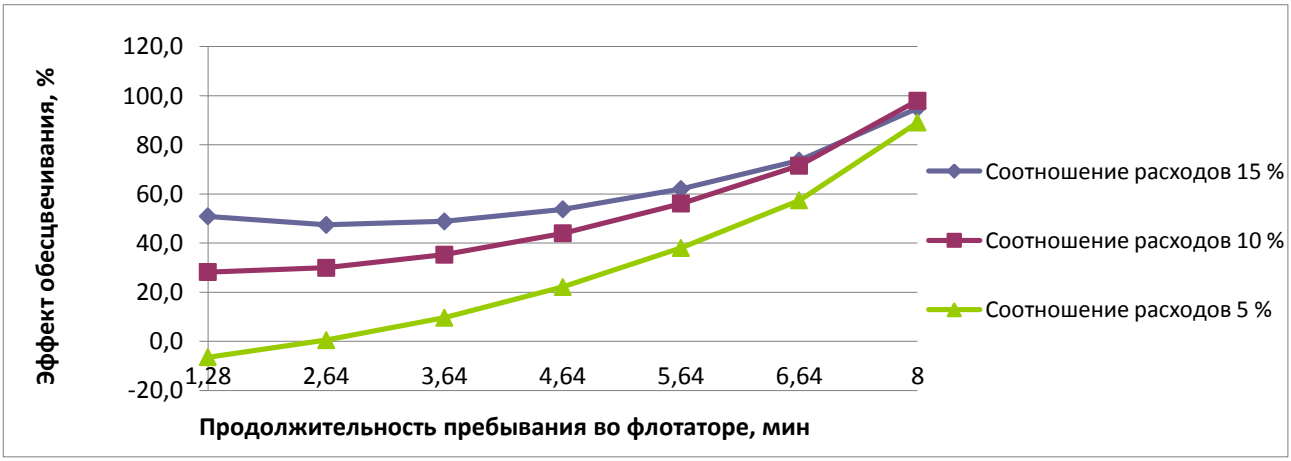


Рисунок 1.27 – Влияние продолжительности пребывания воды на эффект обесцвечивания напорной реагентной флотацией

1.4.7 Рекомендации по расчету и проектированию установок для очистки природных вод от органических примесей усовершенствованными окислительными технологиями

Методы обработки воды следует принимать в соответствии с фазово-дисперсным состоянием удаляемых примесей воды, их концентраций и с учетом требований потребителей. Наиболее перспективными для удаления органических примесей для систем производственного водоснабжения являются следующие технологические приемы:

- озонирование;
- озонирование в две ступени с промежуточной коагуляцией;
- озонирование с пероксидом водорода;
- озонирование с УФ-излучением;
- озонирование с последующей биологической доочисткой на биофильтрах с активированным углем;
- обработка воды реактивом фентона с последующей коагуляцией;
- выделение коагулированной взвеси напорной реагентной флотацией.

С учетом особенностей обрабатываемой воды возможны другие варианты очистки природных вод от органических примесей усовершенствованными окислительными технологиями.

На рисунке 1.28 приведена технологическая схема, разработанная по результатам исследований, для предварительной подготовки воды из поверхностных источников для производственного водоснабжения.

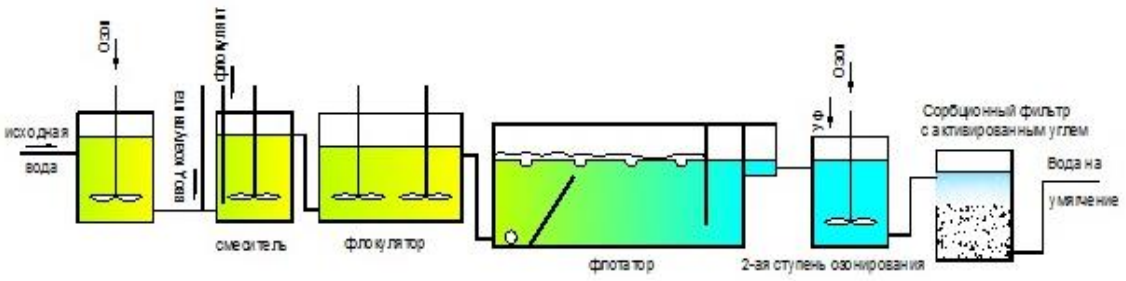


Рисунок 1.28 – Технологическая схема обесцвечивания и осветления воды реагентной флотацией с двухступенчатым озонированием

Предусматривается двухступенчатое озонирование. На первой ступени происходит окисление органических примесей и разрушение гидратных оболочек коллоидных растворов, что облегчает их коагуляцию. Выделение коагулированной взвеси осуществляется напорной реагентной флотацией. Первая стадия характеризуется интенсивным поглощением озона и совпадает по времени с обесцвечиванием. На второй, более медленной стадии, одновременное озонирование и УФ-излучение заметно увеличивают скорость деструкции ароматической структуры органических примесей и повышают степень очистки по сравнению с процессом озонирования.

Массовые концентрации реагентов следует уточнять технологическим моделированием, ориентировочно можно принять: озона при первичном озонировании 5 – 10 мг/л, коагулянта 10 – 30 мг/л (по безводному сернокислому алюминию), флокулянта ПАА 1- 3 мг/л, озона при вторичном озонировании 5 – 10 мг/л.

Смеситель и механический флокулятор проектируются в соответствии с действующими нормами и правилами, методика расчета флотатора для обесцвечивания поверхностных вод приведена ниже.

На рисунках 1.29 и 1.30 приведены технологические схемы обесцвечивания и осветления воды с использованием реактива Фентона (пероксид водорода в присутствии металлов переменной валентности, в частности Fe^{2+}).

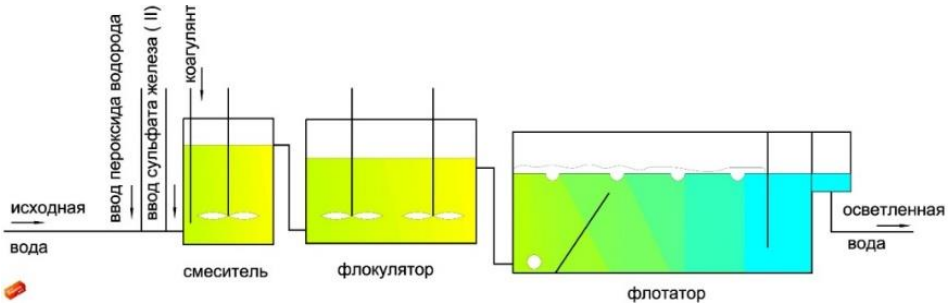


Рисунок 1.29 – Технологическая схема обесцвечивания и осветления воды реагентной флотацией с предварительным окислением пероксидом водорода

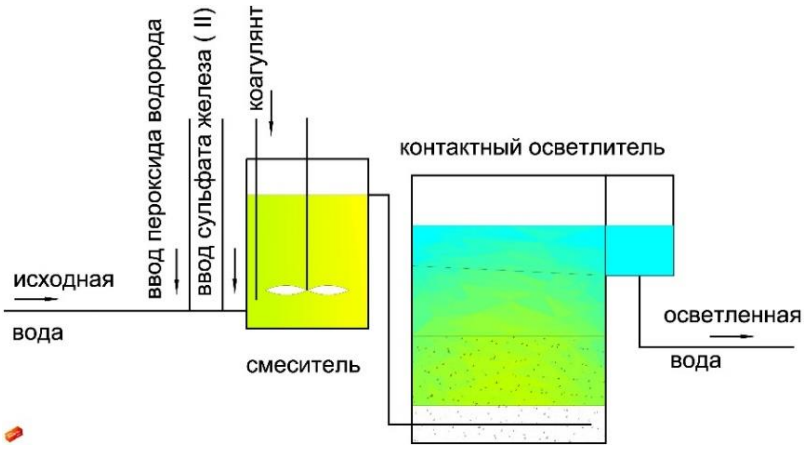


Рисунок 1.30 – Технологическая схема обесцвечивания и осветления воды на контактных осветлителях с предварительным окислением пероксидом водорода

Массовые концентрации реагентов следует уточнять технологическим моделированием, принимая в диапазонах: H_2O_2: 20 – 40 мг/л; Fe^{2+} : 20 - 40, мг/л; АГХ: 10 – 20 мг/л.

Поскольку при обработке вод с повышенной цветностью образуются флокулы, имеющие низкую плотность, то для их извлечения целесообразно использовать напорную флотацию вместо гравитационного осаждения.

Преимуществами флотаторов являются:

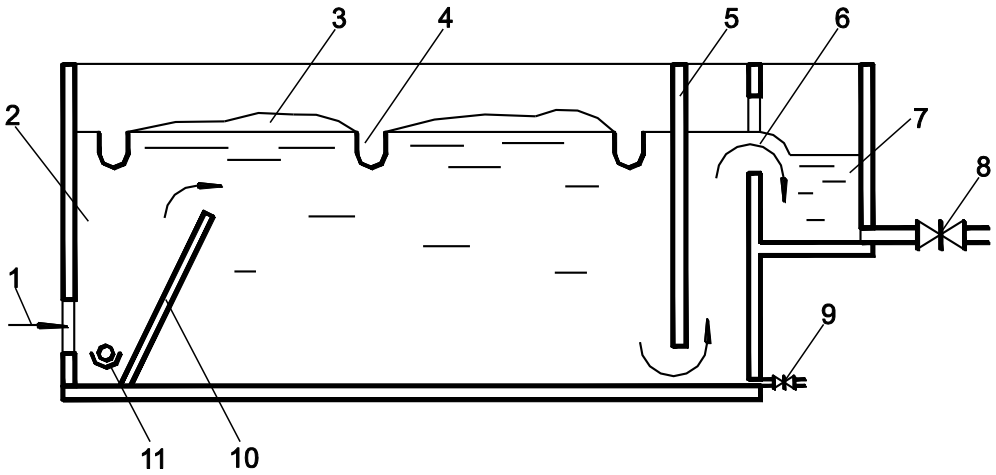
– значительное ускорение процесса выделения взвеси из воды, благодаря чему уменьшается общий объем сооружений водоподготовки;

– постоянное удаление выделенных примесей во флотационных установках способствует улучшению санитарного состояния сооружений;

– более эффективное удаление фитопланктона в ряде случаев позволяет отказаться от установки микрофильтров;

– удаление из воды плавающих и плохо оседающих примесей (например, нефтепродуктов, масел и т. п.) повышает общий эффект очистки воды [31].

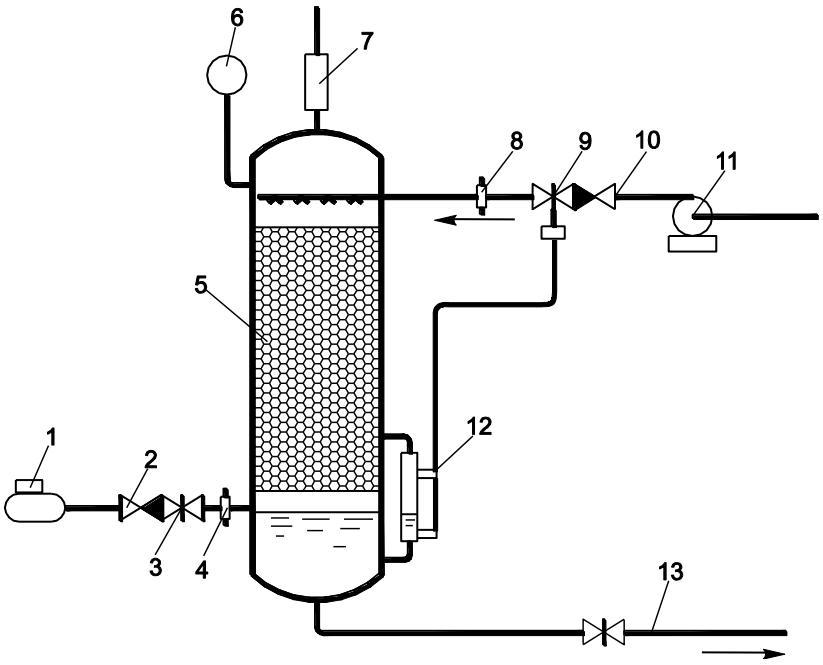
Принципиальная схема флотационной установки приведена на рисунке 1.31.



1 – подача коагулированной исходной воды; 2 – флотационная камера; 3 – флотационная пена; 4 – лоток сбора пены; 5 – подвесная стенка; 6 – регулируемый водослив; 7 – канал осветленной воды; 8 – трубопровод отвода осветленной воды на фильтры; 9 – трубопровод опорожнения; 10 – струенаправляющая перегородка; 11 – распределительная система

Рисунок 1.31 – Схема флотационной установки [31]

Подготовка водовоздушного раствора осуществляется на установке, схема которой приведена на рисунке 1.32.



1 – компрессор; 2, 10 – обратные клапаны; 3 – вентиль; 4, 8 – расходомеры; 5 – напорный бак; 6 – манометр; 7 – предохранительный клапан; 9 – регулирующий клапан; 11 – насос; 12 – уровнемер;13 – трубопровод отвода водовоздушного раствора

Рисунок 1.32 – Схема подготовки водовоздушного раствора [31]

Вода подводится к насосу 11, с помощью которого подается в верхнюю часть напорного бака 5 и стекает тонким пленочным слоем по насадке из керамических или пластмассовых колец, которыми заполнен бак. Навстречу стекающей воде движется воздух, подаваемый от компрессора 1. При взаимодействии воздуха с водой образуется водовоздушный раствор, накапливающийся в нижней части напорного бака. Готовый водовоздушный раствор по трубо-

проводу 13 подводится к распределительной системе 11, приведенной на рисунке 1.32, во флотационной камере. Для создания устойчивого режима работы системы уровень водовоздушного раствора в баке должен быть постоянным. Это условие выполняется путем устройства системы автоматики, связывающей между собой работу уровнемера 12, показанного на рисунке 1.32, и регулирующего клапана 9.

Эффект флотационного осветления воды в значительной степени зависит от качества хлопьев коагулянта, подготовленных в КХО. С целью предотвращения разрушения образованных в воде хлопьев рекомендуется совмещать камеры хлопьеобразования и флотации в одну установку. При проектировании очистных комплексов осветления и обесцвечивания воды флотацией следует предусматривать сооружения реагентного хозяйства, смесители, флокуляторы (КХО), фильтровальные сооружения, сооружения для дезинфекции (при необходимости), обработки промывных вод и пенного конденсата.

Основные параметры флотационных установок следует определять технологическим моделированием или принимать исходя из опыта работы установок, эксплуатируемых в аналогичных условиях. Расчетная схема прямоугольной флотационной камеры приведена на рисунке 1.33.

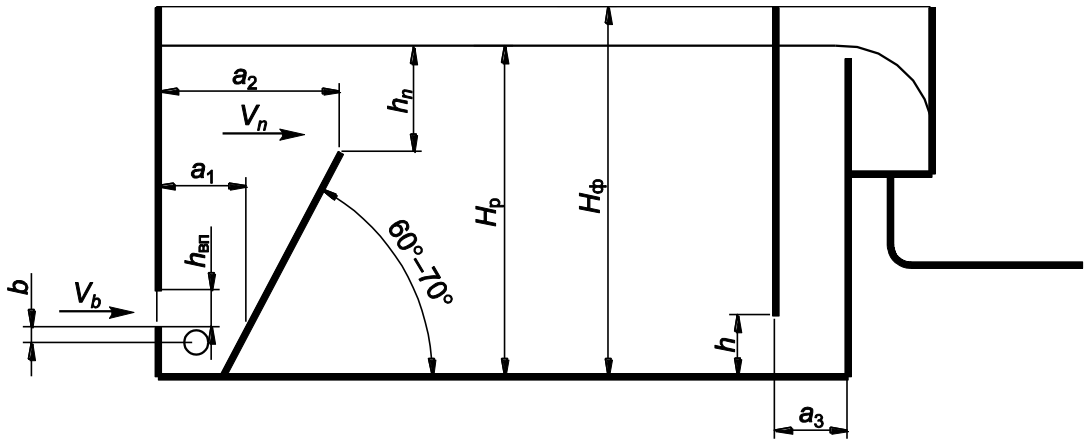


Рисунок 1.33 – Расчетная схема прямоугольной флотационной камеры [31]

Для предварительных расчетов следует пользоваться следующими данными: 6–8м^3/ч – удельная нагрузка на 1 м^2 площади флотационной камеры; 7-9 мин – время пребывания воды во флотационной камере; $H_р$, = 1,5–2,5 м – глубина слоя воды во флотационной камере; $L_ф$.= 3–9 м – длина флотационной камеры, $b_{ф.к} \leq 6$м – ширина флотационной камеры; 0,5–0,8Мпа – давление водовоздушного раствора, расход водовоздушного раствора – 10 %–15 % и воздуха – 1,0 %–1,3 % в процентах от общего расхода обрабатываемой воды.

При новом строительстве рекомендуется применять камеры прямоугольной формы с горизонтальным движением воды. Площадь флотационной камеры $F_{ф.к}$, м^2, следует вычислять по формуле

$$F_{ф.к.} = \frac{W_{ф.к.}}{h_{ф.к.}}, \qquad (28)$$

где $q_{час}$ – расчетный расход воды, м^3/ч; $_{уд}$ – удельная нагрузка, м^3/ч; принимается в пределах от 6 до 8 м^3/ч на 1 м^2.

Объем флотационной камеры $W_{ф.к}$, м^3 :

$$W_{ф.к.} = \frac{q_{расч} \cdot t_{ф.к.}}{60},. \quad (1.29)$$

где $t_{ф.к}$ – продолжительность пребывания воды во флотаторе (около 7-9 мин).

Длину камеры $l_{ф.к}$, м, следует принимать в пределах от 3 до 9 м.

Ширину камеры $b_{ф.к}$, м, вычисляют по формуле:

$$b_{ф.к.} = \frac{l_{ф.к.}}{(2/3...1/3)}, \quad (1.30)$$

Высота водовпускного канала $h_{вп}$, м, :

$$h_{пер.} = \frac{q_{расч}}{3600 \cdot b_{ф.к.} \cdot V_{к.вз.}}, \quad (1.31)$$

где v_b – скорость входа обрабатываемой воды во флотационную камеру, м/с (не должна превышать скорость выхода воды из камеры хлопьеобразования).

Во входной части прямоугольной флотационной камеры следует предусматривать струенаправляющую перегородку под углом от 60° до 70° к горизонтали в сторону движения воды. Днище флотационной камеры следует устраивать с уклоном 0,01 к трубопроводу для опорожнения.

Расстояние от верха струенаправляющей перегородки до уровня воды во флотаторе $h_{п}$, м:

$$h_{пер.} = \frac{q_{расч}}{3600 \cdot b_{ф.к.} \cdot V_{к.вз.}}, \quad (1.32)$$

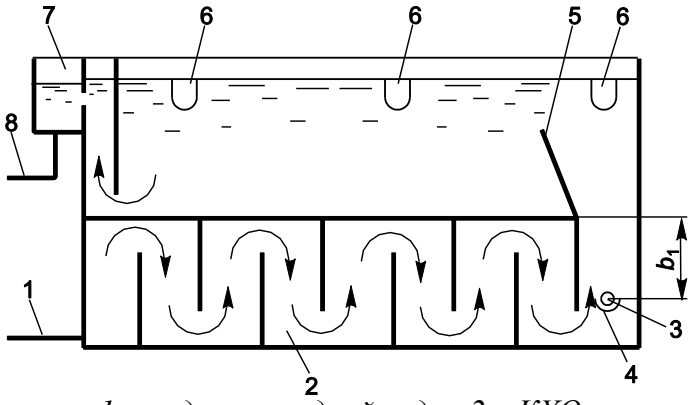
где $v_{п}$ – скорость движения обрабатываемой воды над струенаправляющей перегородкой (не должна превышать 0,1 м/с – для мутных вод и 0,05 м/с – для цветных вод).

Расстояние h под подвесной стенкой следует определять из условия скорости движения воды в этом сечении от 0,8 до 1,2 м/с. Ширина коридора a_3 принимается из условия возможности выполнения ремонтных работ. Общая высота флотационной камеры $H_{ф.к}$ принимается на 0,4–0,5 м выше рабочего уровня воды $H_{р}$.

Распределительная система подачи водовоздушного раствора должна быть заглублена на расстояние b, равное от 0,4 до 0,5 м по отношению к нижней образующей трубы или канала, подводящих исходную воду от КХО.

Объемы флотационной камеры до и после струенаправляющей перегородки связываются между собой трубопроводом с задвижкой диаметром от 100 до 150 мм, которая открывается в период начального заполнения или опорожнения камеры.

При расположении камеры хлопьеобразования под флотационной, схема которой приведена на рисунке 1.34, расчеты проводят аналогично.

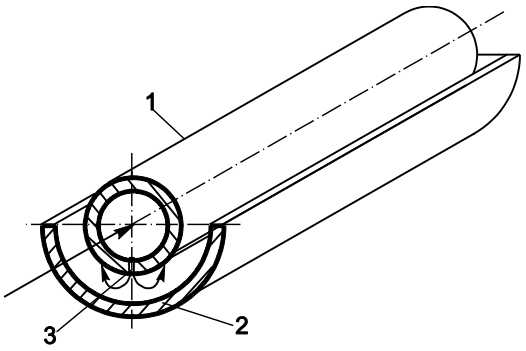


1 – подача исходной воды; 2 – КХО;
3 – распределительная труба для выпуска воздушной смеси; 4 – отражатель;
5 – струенаправляющая стенка; 6 – желоб для сбора пены;
7 – сборный карман; 8 – отвод обработанной воды

Рисунок 1.34 – Схема флотационной камеры, совмещенной с флокулятором (КХО) [31]

Расстояние b1 от распределительной системы до днища флотационной камеры в этом случае должно составлять от 0,8 до 1,0 м. Емкость рабочей зоны (зоны контакта воды и воздуха) напорного бака определяется, исходя из времени контакта (от 2 до 3 мин). Дополнительно, в верхней и нижней частях рабочей зоны, предусматриваются объемы для размещения распределительных систем воды и воздуха. В нижней части бака необходимо предусматривать также объем для размещения готового водовоздушного раствора слоем на 0,4–0,6 м выше отметки оси трубопровода, отводящего водовоздушный раствор во флотационные камеры. Высота напорного бака должна в 3–5 раз превышать его диаметр. Для подготовки водовоздушного раствора следует использовать осветленную воду после фильтров. Подачу воды в напорный бак следует осуществлять с помощью насоса, рассчитанного на рабочее давление в баке от 0,5 до 0,8 МПа с учетом потерь давления в подводящих коммуникациях. На напорном трубопроводе между насосом и напорным баком следует предусматривать установку расходомера, обратного клапана и регулировочного клапана с электроприводом. Распределение воды в напорном баке следует осуществлять с помощью дырчатой распределительной системы равномерно по площади керамической или пластмассовой насадки. Скорость выхода воды из отверстий распределительной системы следует принимать от 2,0 до 2,5 м/с. Внутренний объем напорного бака следует заполнять керамической или пластмассовой насадкой в виде колец Рашига (размером 25×25 или 50×50 мм). Насадка должна поддерживаться снизу металлической или деревянной решеткой. Верхний уровень насадки следует располагать ниже труб распределительной системы на расстоянии от 0,15 до 0,20 м. Воздух в напорный бак следует подавать под нижний уровень насадки от компрессора с рабочим давлением от 0,5 до 0,8 МПа. На трубопроводе, подающем воздух, между компрессором и напорным баком необходимо предусматривать установку расходомера, обратного клапана и запорного вентиля. Распределение воздуха в напорном баке должно производиться равномерно по площади насадки с помощью дырчатой распределительной системы. Скорость выхода воздуха через отверстия принимается в пределах от 15 до 20 м/с. Уровень готового водовоздушного раствора в напорном баке должен быть на отметке от 0,4 до 0,6 м выше отметки оси трубопровода, отводящего

раствор во флотационную камеру. Уровень в баке должен поддерживаться автоматически на заданной отметке от плюс 100 мм до минус 100 мм с помощью регуляторов или сигнализаторов уровня и регулирующего клапана. При падении уровня водовоздушного раствора в баке ниже заданного предела регулирования (с целью предотвращения прорыва воздуха в распределительную систему флотационной камеры) сигнал от уровнемера подается на кратковременное открытие аварийного воздушного клапана, который устанавливается в верхней части бака. При повышении давления в напорном резервуаре выше допустимого должен срабатывать предохранительный клапан. Контроль над давлением в баке осуществляется по показанию манометра. Отвод готового водовоздушного раствора во флотационную камеру производится по стальным трубопроводам, рассчитанным на рабочее давление. Длину и диаметр трубопроводов следует принимать из условия минимальных потерь давления в них не более 0,01 МПа. На трубопроводе допускается установка только отключающей арматуры. Для равномерного распределения водовоздушного раствора в объеме обрабатываемой воды и для создания условий, обеспечивающих получение мелких пузырьков воздуха, во флотационной камере следует устраивать распределительную систему, состоящую из дырчатого трубопровода и защитного кожуха. Схема приведена на рисунке 1.35.



1 – напорный распределительный трубопровод;
2 – кожух; 3 – отверстия распределительной системы
Рисунок 1.35 – Схема распределительной системы флотатора [31]

Дырчатый трубопровод и защитный кожух должны изготавливаться из материалов, стойких к кислородной коррозии и воздействию струй воды, вытекающих из отверстий напорного трубопровода с большой скоростью.

Расход водовоздушного раствора $q_{в.в}$, м^3/с, :

$$q_{â.â} = \frac{q_{ñàñ} p}{3600 \cdot 100}, \qquad (1.33)$$

где p – объем очищаемой воды, %, используемой для приготовления водовоздушного раствора, следует принимать на основании технологического моделирования или ориентировочно в пределах от 10 % до 15 %.

Общая площадь отверстий в распределительном трубопроводе $F_{отв}$, м^2:

$$F_{отв.} = \frac{q_{расч} \cdot p}{3600 \cdot 100 \cdot V_{в.в.р.}}, м^2, \qquad (1.34)$$

где $V_{в.в.р}$ – скорость движения водовоздушного раствора в отверстиях, м/с; сле-

дует принимать в пределах от 20 до 25 м/с.

Площадь одного отверстия $f_{отв}$, м^2:

$$f_{отв.} = \frac{\pi \cdot d_{отв}^2}{4}, м^2, \quad (1.35)$$

где $d_{отв}$ – диаметр отверстия для выпуска водовоздушного раствора, м; следует принимать в пределах от 0,005 до 0,008 м.

Необходимое количество отверстий n, шт.:

$$n = \frac{F_{отв.}}{f_{отв.}}, шт. \quad (1.36)$$

Отверстия следует располагать равномерно по нижней образующей трубе линейно, шаг отверстий $l_{отв}$, м (рекомендуется принимать в пределах от 0,15 до 0,3 м):

$$l_{отв.} = \frac{b_{ф.к.}}{n+1}. \quad (1.37)$$

Распределительный трубопровод рекомендуется вывести через стенку флотатора с установкой вентиля для возможности промывки системы.

Защитный кожух рекомендуется устраивать из полутрубы, кромки его следует располагать не ниже отметки оси напорного трубопровода. Расстояние между нижней образующей трубы и дном кожуха должно составлять не менее 0,08 м.

Избыточное давление в напорном трубопроводе перед флотационной камерой H, м, вычисляют по формуле

$$H = \frac{v_{в.в.р.}^2}{\mu^2 \cdot 2 \cdot g}, \quad (1.38)$$

где $v_{в.в.р}$ – скорость движения водовоздушного раствора в отверстиях,м/с; следует принимать в пределах от 20 до 25 м/с;

μ – коэффициент расхода, равный 0,7.

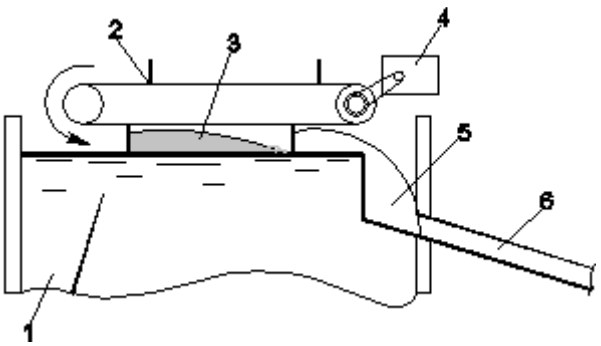
Расход воздуха принимают в пределах от 1,0 % до 1,3 % от расхода воды.

Удаление пены осуществляют:

– с помощью системы легких подвесных лотков во флотационной камере;

– с помощью скребковых механизмов.

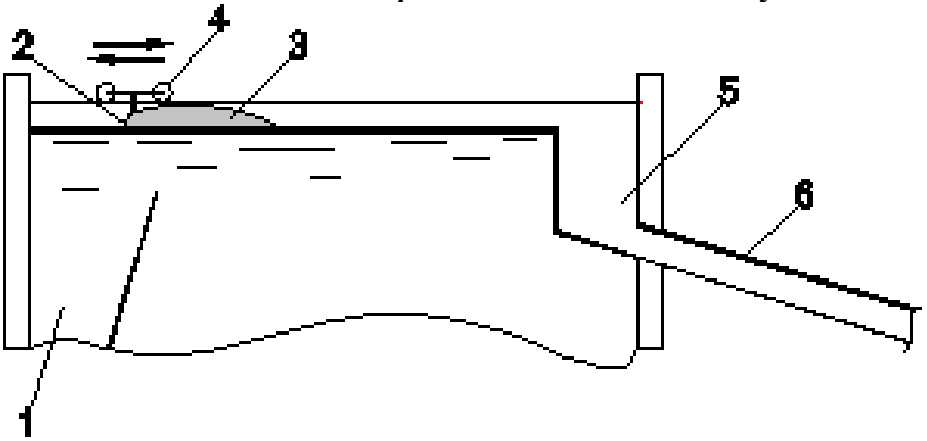
Схемы скребковых механизмов для удаления флотационной пены с поверхности воды приведены на рисунках 1.36 и 1.37.



1 – флотационная камера; 2 – ленточный скребковый механизм; 3 – пенный слой;

4 – механический привод; 5 – лоток; 6 – труба для отвода флотошлама

Рисунок 1.36 – Схема ленточного скребкового механизма для удаления пены [31]



1 – флотационная камера; 2 – скребки; 3 – пенный слой;
4 – тележка с механическим приводом; 5 – лоток; 6 – труба для отвода флотошлама

Рисунок 1.37 – Схема скребкового механизма с тележкой для удаления пены [31]

Способ удаления пены следует выбирать на основании результатов технологического моделирования, с учетом прочности пенного слоя. При удалении пены подвесными лотками их следует располагать равномерно по площади флотационной камеры, верхние кромки должны находиться на одной отметке и на 0,010–0,015 м выше расчетного уровня воды. Расстояние между лотками принимается в пределах от 2,0 до 2,5 м, ширина лотков – не менее 0,3 м, уклон в сторону поперечного лотка – не менее 0,025. Торцовые стенки сооружения, соприкасающиеся с пеной, следует облицевать керамической плиткой. При устройстве скребков для сбора пены следует устраивать лоток в начале или в конце прямоугольных флотационных камер, который должен оборудоваться системой орошения пены водой с расходом, составляющим около 1 % от расхода обрабатываемой воды. В случае использования скребкового механизма с тележкой и наличии одного лотка при обратном ходе тележки скребок должен быть поднят над слоем пены. Скребки выполняют из листовой резины на ширину флотационной камеры и погружают в пенный слой на всю его толщину. Скорость перемещения скребка следует принимать не более 0,02 м/с.

Обработку пенного конденсата после его удаления из флотационной камеры следует производить вместе с промывными водами очистной станции на предназначенных для этих целей сооружениях.

При работе флотационных установок должны быть автоматизированы основные технологические операции:

– поддержание требуемого уровня водовоздушного раствора в напорном баке;

– открытие аварийного клапана при резком падении уровня водовоздушного раствора в напорном баке;

– поддержание в заданных пределах рабочего давления после насоса и компрессора;

– периодическое удаление пены с поверхности воды во флотационной камере (периодический подъем уровня воды путем прикрытия электрифицирован-

ной задвижки на трубопроводе отвода осветленной воды и периодическое включение скребкового механизма удаления пены) [31].

ГЛАВА 2 ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

2.1 Краткие литературные сведения по перспективным технологиям очистки воды усовершенствованными электрохимическими методами

В работе [31] показано, что сочетание химического и электрохимического процессов окисления органических загрязнений (например, диэтиленгликоля (ДЭГ)) существенно увеличивает полноту его удаления из сточной воды. Эксперимент проводился в растворах с фиксированным содержанием органического вещества – диэтиленгликоля и с добавками 5 и 20 г/л хлорида натрия, 5 г/л сульфата натрия и в растворе с малым солесодержанием 0,5 г/л NaCl + 0,5 г/л Na_2SO_4 соответственно. Анод – образец из графита, платины, ОРТА или Pd. Катод – нержавеющая сталь. Рабочая плотность тока 62,5 мА/см^2, расстояние между электродами 1 см. Электроокисление ДЭГ полнее протекает в растворе, содержащем Cl^--ионы, по сравнению с сульфатным раствором той же концентрации вне зависимости от материала анода. Эффективность окисления ДЭГ уменьшается в ряду Pd>ОРТА Pt>C в хлоридных растворах. В растворе, содержащем SO^-_4-ионы, платина, графит и ОРТА мало отличаются по эффективности электроокисления ДЭГ, тогда как на палладии масса органического вещества, окисленного 1 см^2 поверхности, остается на порядок выше по сравнению с другими электродами. Следовательно, каталитическая активность поверхности Pd в процессе деструкции ДЭГ превосходит остальные рассмотренные нами материалы. Таким образом, для очистки сточной воды от примеси диэтиленгликоля электроокислением лучшим электродным материалом является палладий. Меньшей эффективностью в этом процессе характеризуется гладкая платина. На ОРТА окисление органического вещества осуществляется в основном при его взаимодействии с образующимся на аноде окислителем [хлор, ClO^-, HClO], а собственно электроокисление протекает с малой скоростью.

В [32] изучено электроокисление медноцианидных комплексов (I) при концентрации 0,03 и 0,05 мг/л в сточных водах гальванического производства. В ходе изучения измерен анодный потенциал на семи типах электродов из следующих материалов: титан/платина, титан/диоксид свинца, титан/70% платины+30% иридия, титан/75% доксида марганца+25% диоксида рутения, титан/полиоксид родия+диоксид титана, титан/70% оксида палладия+30% пероксида кобальта, нержавеющая сталь. Найдено, что образующаяся в момент выделения пленка оксида меди обладает электрокаталитическими свойствами, позволяющими производить электроокисление I при том же самом анодном потенциале с экономией электроэнергии.

В работе [33] указывается, что при адсорбции на поверхности $BaSO_4$ и каолина ХПК сточных вод красильного производства снижается с 1400 мг/л до 1000 мг/л. Последующее электроокисление и адсорбция на угле позволяет снизить ХПК до 100 мг/л. На первичной стадии очистки получен побочный продукт для производства цветной бумаги.

ЗАО "Экология" разработан и внедрен в практику высокоэффективный ком-

плексный способ очистки воды [34]. Технология включает в себя высокоэффективные физико-химические методы, такие как фильтрация, флотация, электроокисление, электрокоагуляция, электродеструкция, диализ, сорбция и хемосорбция. По данной технологической схеме вода проходит очистку до безопасного уровня. Эффективность очистки промышленных сточных вод от органических загрязнений составляет 99,0%, от взвешенных веществ – 99,9%, а также гарантирует полную очистку воды от микроорганизмов. Разработанная работниками ЗАО "Экология" технология очистки воды прекрасно сочетается с уже известными методами, такими как, например, применение флокулянтов и коагулянтов, а также биологическим методом при начально высоких концентрациях ХПК и БПК, когда применение биологической очистки невозможно без предварительного многократного разбавления стока. В технологических схемах очистки СВ применяют новые эффективные ионообменные волокнистые материалы. В результате проведенных экспериментов сделан вывод о перспективности применения электрохимического метода для очистки СВ гальванических цехов.

В [35] сточные воды, содержащие 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол и 2,4,6-трихлорфенол, обрабатывали электрохимическим способом с алмазными электродами с присадкой бора. Важную роль в окислении хлорфенолов играло образование окислителей [гипохлорита и пероксидисульфата] на поверхности анода. Щелочная среда способствовала образованию карбоксильной кислоты, что вызывало снижение скорости окисления. Результаты исследования показали также, что высокая температура способствует образованию промежуточных окислителей, а высокая плотность тока снижает эффективность прямых электрохимических процессов.

В [36] выполнены исследования по очистке сточных вод кожевенного предприятия в комбинации электроокисление , биологическая очистка.

Показана высокая эффективность метода.

В [37] отмечается, что в настоящее время ароматические соединения (в приводимом примере нитробензол (НБ) и 4-хлорфенол (ХФ)) являются типичными загрязнителями природных водоисточников. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции таких соединений в электрохимическом процессе. Электролизная ячейка содержала анод из титана, на поверхность которого напылялась пленка из нанокристаллов искусственных алмазов, в которую импрегнировались наночастицы бора. В конструкции катода комбинировались графит, платина и никель. Особенностью являлось то, что необходимый в процессе Фентона пероксид водорода генерировался в объеме катода, железо вносилось в составе $FeSO_4$, величина pH раствора 2,9. Исходное содержание НБ и ХФ 100 мг/л, остаточное содержание без облучения солнечной радиацией 79 и 39 мг/л, и при облучении 5 и 8 мг/л соответственно.

В [38] летнее время в условиях избытка биогенных элементов и при повышенных температурах в пресной воде природных источников происходит интенсивное размножение синезеленых водорослей (цианобактерии), которые синтезируют экстрацеллюлярные соединения, являющиеся нейро- и гепатотоксинами, они опасны для здоровья животных и человека при их присутствии в питьевой воде. В лабораторных экспериментах в качестве модельного вида цианобактерий использовались их типичные представители Microcystis aeroginosa (1), разраба-

тывалась методика их инактивации в электрохимическом процессе. Ячейка представляла собой проточную колонку 17/260 мм, внутренний цилиндр из графита являлся катодом, анод выполнялся из титана с напылением из RuO_2 [обладал каталитической активностью], имел диаметр 5 мм и устанавливался коаксиально, ток до 10 мА/ссм^2. В реакциях с электролитом генерировались $OH^{\cdot}$ и Cl_2, деструктирующие 1, их исходное содержание до $4 \cdot 10^9$/л, при экспозиции 52 мин эффективность инактивации более 96%.

В [39] сообщается, что природные водоисточники во многих случаях содержат устойчивые и токсичные загрязнители, для грунтовых вод это хлорорганические соединения, которые могут быть эффективно деструктированы в процессах фотокаталитического окисления. В лабораторных условиях разрабатывалась модификация такого процесса, которая заключалась в приготовлении более эффективного анода. В качестве подложки традиционно использовался титан, на котором осаждалась пленка TiO_2, отличие состояло в том, что формирование анода производилось не в растворе H_2SO_4, а с использованием четырехкомпонентной смеси, включавшей H_2SO_4, H_3PO_4, H_2O_2 и HF. В электрохимической системе с этим анодом происходило генерирование H_2O_2, в опытах источником УФ-излучения на волне 325 нм являлась ртутная лампа 8 Вт, модельный загрязнитель 2,4,6-трихлорфенол, плотность тока 50 мка/см^2, эффективность деструкции в оптимальном варианте более 95%, скорость деструкции в 5 раз превышает значение при использовании обычного анода.

В [40] обзорная публикация. Отмечается, что в настоящее время большая часть грунтовых и поверхностных вод содержит гербициды, фунгициды и инсектициды, которые при подготовке питьевой воды целесообразно удалять в процессах окислительной деструкции. Рассматривается группа деструктивных методов, в основу которых положены различные модификации процесса Фентона, при этом растворы облучаются УФ-радиацией на волне, например, 254 нм; в других вариантах используются электрохимические процессы. В большинстве случаев применяются катализаторы в виде TiO_2 и др. Во всех вариантах происходит регенерация или генерирование Fe^{2+} с образованием гидроксил-радикалов и других активных агентов, деструктирующих пестициды. Сообщается, что в оптимальных вариантах может быть достигнута практически полная их деструкция.

В [41] сообщается, что клофибриновая кислота (КК), присутствующая в промышленных СВ, в биологических процессах практически не деструктируется. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность деструкции КК в электрохимическом процессе, при этом сравнивались аноды двух видов, это анод с поверхностью, образованной микрокристаллами искусственных алмазов с импрегнированными наночастицами бора (А1) и анод из платины (А2). Установлено, что в обоих случаях в деструкции участвуют гидроксил-радикалы, скорость реакций на А2 выше, но при этом наблюдается лишь частичная минерализация КК с образованием промежуточных продуктов [4-хлорфенол, 4-хлоркатехол и др.], хлор присутствует в форме ионов. На Al КК минерализуется полностью с образованием CO_2, ионы хлора окисляются до Cl_2.

В [42] краситель реактивный голубой 4 (RB4) широко используется для окрашивания натуральных волокон в текстильной промышленности. Окисление проводили только в одну ступень с использованием стеклоугольного элек-

трода при 2,0<pH<12. При этом не произошло эффективного обесцвечивания. Однако при использовании электрода $Ti/SnO_2/SbO_x$ [3% мол.] RuO_2 [1% мол.] раствор полностью обесцветился и содержание общего органического углерода снижалось на 60% в растворе Na_2SO_4 0,2 М при pH 2,2 и потенциал +2,4 V. Эксперименты проводились также по фотокаталитическому разложению RB4 в 0,1 М растворе Na_2SO_4, pH 12 с использованием электрода Ti/TiO_2 при +1,0 V и УФ-облучении. В течение 1 ч электролиза раствор полностью обесцвечивался, минерализация 37%.

В [43] обзорная публикация. Указывается, что в настоящее время существует тенденция расширения поступления в СВ, преимущественно промышленные, загрязнителей, отличающихся устойчивостью и токсичностью, биоразложению они, как правило, не поддаются. Для их деструкции во многих случаях применяются методы, в которых для обработки этих СВ используется УФ-радиация, при этом облучение комбинируется с другими воздействующими факторами, в частности, в СВ могут дозироваться катионы Fe^{2+} и H_2O_2 [модифицированный процесс Фентона, при котором окисленная форма Fe^{3+} вновь восстанавливается до Fe^{2+}] и т. д. Приводятся примеры комбинирования методов обработки СВ УФ-радиацией с процессами электрохимической каталитической деструкции и др.

В [44] сообщается, что СВ от текстильного производства содержали азокрасители эрихром черный, метилоранж и конго красный, они отличались высокой устойчивостью. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность их деструкции в окислительных процессах трех типов. 1. Процесс электрохимической деструкции с использованием в качестве анода электрода с покрытием из микрокристаллов искусственных алмазов. 2. Процесс Фентона. 3. Озонирование. Установлено, что во всех случаях процесс окисления включает 2 стадии, на первой происходит разрушение азогрупп (обесцвечивание), на второй деструктируются органические соединения. Установлено, что при низких нагрузках наиболее эффективен (1), при высоких в процессе (2) эффективно удаляются органические загрязнения, окрашенность удаляется недостаточно эффективно, (3) по эффективности аналогичен (1), однако отличается более высокими энергозатратами.

В [45] сообщается, что СВ от окраски текстиля содержали краситель реактивный голубой 19 (РГ), а также значительные количества хлоридов. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность деструкции РГ в электрохимическом процессе, ячейка имела анод из титана, отличавшийся высокой стабильностью, в качестве электролита использовался раствор хлорида натрия. Установлено, что деструктирующими агентами являлись образующиеся в приэлектродных реакциях хлор и гипохлорит натрия, с повышением величины pH и температуры реакции эффективность обесцвечивания снижалась и увеличивалась с увеличением концентрации хлоридов и тока электролиза. Также установлено, что цветность и органические загрязнители удалялись с неодинаковой эффективностью, при концентрации РГ 400 мг/л окрашенность удалялась полностью, а ХПК и общий органический углерод на 55,8 и 15,6% соответственно. Хроматографический анализ показал, что хлорорганические соединения в растворе отсутствуют.

В [46] указывается, что расширяется применение электрохимических мето-

дов с целью деструкции устойчивых загрязнителей в окислительных процессах, при этом эффективность процессов определяется видом анода, на поверхности которого протекают окислительные реакции. Сообщается о разработке анода, активной частью которого является пленка из нанокристаллов искусственных алмазов, в нее импрегнированы наночастицы бора, обеспечивающего электропроводность. Установлено, что деструктирующими агентами являются различного вида окислительные радикалы, которые генерируются на поверхности анода. Различаются окислительные реакции прямые (на поверхности анода) и непрямые (в объеме пробы СВ), в варианте с используемым видом загрязнителя в первом случае наблюдалась полная минерализация до CO_2, во втором конечными продуктами на ряду с CO_2 являлись ароматические соединения, концентрация которых уменьшалась с увеличением интенсивности массообмена

В [47] описан новый эффективный озоно-электрохимический метод очистки промышленных сточных вод, разработанный в Экологическом институте г. Санкт-Петербурга, позволяющий обеспечить высокую степень очистки промышленных сточных вод металлургического предприятия (до 99,5%) от ионов тяжелых металлов, а также других загрязняющих веществ. Показана большая эффективность предлагаемого метода по сравнению с электрохимическим, а также результаты очистки сточной воды ОАО "Кольчугцветмет".

В [48] отмечается чрезвычайно высокая токсичность цианидов и металлоциановых комплексов, они присутствуют в СВ гальванопроизводств в высоких концентрациях. Известны методы окислительной деструкции цианидов в электрохимических процессах, сообщается об испытаниях пилотной установки с повышенной удельной окислительной мощностью при удалении цианидов. Она имеет прямоугольный корпус 14 л, в средней части которого горизонтальными перфорированными перегородками выделен объем, на нижней располагается слой элементов высотой 3-4 см, он представляет собой объемный анод, верхняя перегородка катод, поток СВ восходящий. Загрузочный материал анода может представлять собой частицы Mn/MnO_2 или выполняться из Ti_4O_7 и Ti_5O_9, в этом случае элементы имеют форму цилиндров с высотой и диаметром по 1,6 мм. СВ в системе находится в состоянии циркуляции, плотность тока 2,8 А/дм^2, содержание CN^- в СВ до 16,7 г/л, на выходе менее 10 мг/л, окислительным агентом являются гидроксилрадикалы, конечные продукты CO_3^{2-} и NH_3.

В [49] предложена методика экологической оценки способов очистки воды от органических соединений (в частности от фенолов), использующая в качестве основных критериев показатели экологического риска (потенциальной опасности) эксплуатации объекта. В качестве примера для сравнения выбраны наиболее часто применяемые способы очистки сточных вод от фенолов: электрохимическая деструкция, озонирование, плазменная обработка, УФ-обработка и сорбция. Приведены результаты расчетов по предложенной методике, которые показывают, что из указанных методов очистки воды наиболее приемлемыми с точки зрения величины потенциальной опасности являются совмещенный с озонированием электрохимический метод и плазменная обработка.

В [50] в очистке СВ использовали новый непористый материал на основе угля [Nyex] с малой площадью поверхности и высокой электропроводностью.

Этот материал использовали в качестве адсорбента. Адсорбент затем электрохимически регенерировали, при этом почти достигалось полное разложение органических веществ.

В обзорной публикации [51] указывается, что методы очистки СВ в фотоэлектрокаталитическом процессе представляют собой комбинацию фотокаталитических методов окисления [ФКО] и электрохимических [ЭЛХ], при этом весь процесс реализуется в одном реакторе. В процессах ФКО в качестве катализаторов используются TiO_2, гетерогенные каталитические системы Ti/TiO_2, TiO_2/Pt-Ru и т. д., при облучении раствора с СВ и катализатором УФ-радиацией происходит образование ОН радикалов и активных агентов, деструктирующих загрязнения в окислительном процессе. При взаимодействии фотонов с молекулами воды происходит в том числе образование свободных электронов, в приводимом механизме они рекомбинируют с органическими соединениями, что ингибирует процесс их деструкции, при использовании ЭЛХ эти электроны удаляются до момента их взаимодействия с органическими соединениями.

В работе [52] выполнено комплексное исследование, направленное на повышение степени деструкции органических соединений ароматического ряда. Исследована кинетика анодного окисления фенола, анилина, азокрасителей под давлением кислорода. Показано, что повышение давления на порядок увеличивает скорость анодного процесса в 2-6 раз в зависимости от материала анода и состава фонового раствора. Выявлены новые закономерности влияния органических веществ на катодный процесс при повышенном давлении и основные факторы, влияющие на его кинетические характеристики. Научно обоснована перспективность использования метода окислительной электрохимической деструкции под давлением для очистки сточных вод широкого круга производств. В [53] для очистки искусственных промывных сточных вод от органических веществ использовали пористый графитовый анод и катод, а в качестве катализатора – модифицированный каолин (обработанный CuO-CO_2O_3-PO_4^{3-}). Наблюдается синергетический эффект электрохимического воздействия и катализатора, что приводит к большему снижению ХПК, чем при раздельных процессах очистки. Максимальное снижение ХПК сточных вод, содержащих анионное ПАВ, додецилбензолсульфонат натрия. Способ может быть применен при очистке сточных вод бумажного производства (снижение ХПК - 84%). Разрушение органических веществ происходит за счет окисления ОН радикалов, образующихся в процессе каталитической электрохимической обработки.

Работа [54] – рекламная публикация. Рекламируется оборудование для очистки и обеззараживания промышленных СВ. Указывается, что в настоящее время расширяется использование интенсивных методов окисления, при их различиях общим является то, что основными окислительными агентами являются гидроксил-радикалы, генерируемые в самих окислительных реакторах, они деструктируют устойчивые загрязнители, присутствующие в промышленных СВ и инактивируют микрофлору. Представлена модель промышленного реактора [электролизера], в котором аноды имеют покрытие из микрокристаллов искусственных алмазов, они отличаются повышенной устойчивостью и эффективностью. Эффективность деструкции большинства загрязнителей достигает 100%, обеспечивается полное обеззараживание, это оборудование пре-

имущественно предназначено для систем с рециклом СВ.

Разработана технология кондиционирования дренажных и сточных вод рудника "Интернациональный" с применением электрохимических процессов перед закачкой сточных вод в скважину [узел обратной закачки] [55]. Суть технологии: в процессе прямого электролиза дренажных и сточных вод рудника "Интернациональный" в их объеме происходит образование активных хлорных соединений, которые обеспечивают полную глубокую деструкцию [разложение] органических компонентов, входящих в состав исходных вод. Получение и сохранение pH обработанной воды в пределах 3-3,5 предупреждает образование осадков солей Ca, Mg в процессе обработки, а применение электромагнитных воздействий позволяет предупредить образование кальмотантных соединений в процессе транспортировки и закачки обработанных водных систем. В случае добавки сероводородсодержащей минерализованной воды в общие стоки электрохимическая обработка этой водной системы позволяет полностью нейтрализовать в ней свободный сероводород.

В [56] отмечается, что современные красители [например для текстильного производства] отличаются весьма высокой устойчивостью. Исследовались процессы восстановительной деструкции красителей в электрохимической системе, модельным являлся азокраситель кислый красный 73. Электрохимическая ячейка имела анод из железа и катод из меди в одном варианте и из графита во втором. Установлено, что в кислой среде преобладающим является механизм химического восстановления, а в щелочной преобладают механизмы восстановительной деструкции электрохимической природы, при этом их эффективность максимальна с использованием катода из меди. В оптимальном варианте эффективность удаления ХПК составила 50% и цветности 99% при pH 9.

В [57] сообщается, что при производстве пигментов, предназначенных для использования в полиграфическом производстве, выделялись СВ, которые содержали красители, ПАВ, биоциды, растворители на водной основе и т. д. Модельные СВ содержали красители метиленовый голубой и родамин Б, растворители моно- и диэтиленгликоль, а также один из видов ПАВ. Обработка СВ производилась в электрохимич. ячейке, включенной в контур рециркуляции с емкостью, содержащей СВ, анод имел на поверхности покрытие из микрокристаллов искусственных алмазов, в которое импрегнировались частицы бора, обеспечивавшие электропроводность, аноды этого типа работают при высоких плотностях тока, на их поверхности не откладываются загрязнители. Установлено, что наблюдалась полная минерализация всех компонентов модельных СВ, при этом происходили процессы прямой деструкции на поверхности анода, кроме того, в деструкции участвовали $OH^{\cdot}$-радикалы, генерировавшиеся в приэлектродных реакциях и присутствовавшие в растворе.

В [58] приведены исследования, связанные с тем, что в грунтовые воды (ГВ) инфильтрировались окрашенные СВ. Исследовалась возможность деструктировать красители в фотоэлектрокаталитическом процессе, в экспериментах использовалась электрохимическая ячейка, анод выполнялся из графита, на который наносился слой катализатора в виде диоксида титана. Раствор модельных ГВ продувался воздухом и облучался УФ-радиацией на волне 365 нм, модельным загрязнителем являлся метилоранж (МО) в концентрациях от 8 до 25 мг/л, мощность излучателя 125 Вт, содержание МО определялось фотометрически на

волне 465 нм. Установлено, что при концентрации МО 8 мг/л, потенциале на электродах 1,5 В и экспозиции 60 мин МО удалялся на 80%.

В [59] настоящее время расширяется спектр производств, в которых необходимо применение воды, при обеззараживании не подвергавшейся хлорированию, это особо чистая вода для фармацевтических производств, изготовления полупроводников, оптики и др. Сообщается о методах обеззараживания посредством озонирования, облучения УФ-радиацией, называются их недостатки. В качестве альтернативы предлагается обеззараживать воду в электрохимическом процессе с использованием анода с напылением в виде нанокристаллической пленки из искусственных алмазов, какие-либо химические реагенты при обеззараживании не применяются. Применение анода этого типа позволяет генерировать в приэлектродных реакциях озон, OH^- и другие активные агенты, инактивирующие и деструктирующие микроорганизмы; энергозатраты по сравнению с другими методами невысоки.

В [60] сообщается, что СВ, собиравшиеся в выходном коллекторе госпиталя, обладали повышенным уровнем загрязненности, помимо органических соединений они содержали также большое количество фармпрепаратов, в том числе эстроген 17альфа-этинилэстрадиол [EE2, контрацептив], в СВ присутствовала также патогенная микрофлора. Эти СВ после предварительной обработки подвергались очистке на мембранном биореакторе [МБР], однако EE2 удалялся недостаточно эффективно. В связи с этим после МБР была включена дополнительная ступень электрохимической обработки СВ, в процессах окислительной деструкции эффективность удаления EE2 превысила 98%, а содержание микрофлоры уменьшилось на 3,4 порядка.

В [61] отмечается, что методы очистки промышленных СВ в процессах электрохимической окислительной деструкции имеют широкое применение, поскольку позволяют деструктировать устойчивые загрязнители. Указывается, что оптимизация конструктивных параметров электрохимических реакторов имеет большое значение в плане эффективности очистки и экономии затрат. В связи с этим применяется моделирование процессов, при этом основное внимание уделяется гидродинамическим характеристикам, при разработке моделей выделяются группы реакторов двух типов: РТ1 и РТ2. К группе РТ1 относятся реакторы, в которых реакции протекают непосредственно на поверхностях электродов, в РТ2 на электродах выделяются окислительные агенты, которые реагируют с загрязнителями в объеме реактора. Приводятся данные о гидродинамических и кинетических характеристиках для РТ1 и РТ2 и т. д.

В [62] в лабораторных экспериментах исследовалась возможность окислительной деструкции NH_3 в электрохимическом процессе. Электрохимическая ячейка включала анод на базе IrO_2 и катод, выполненный из титана, объем ячейки 4 л, потенциал на электродах изменялся от 0 до 10 В при токе от 0 до 2 А. NH_3-N содержался в растворе от 10,4 до 102,1 мг/л, при этих изменениях плотность тока увеличивалась от 3,8 до 14,5 мА/см^2, для увеличения электропроводности в раствор дозировались ионы Cl^-. Установлено, что при концентрации NH_3-N 10,4, 32,5 и 50,6 мг/л полное окисление NH_3 наблюдалось через 1,2 ч, через 4 ч и через 6,5 ч соответственно, при концентрации 102,1 мг/л NH_3-N удалялся на 60% через 8 ч.

В [63] сообщается, что при производстве оливкового масла выделялись СВ,

которые в весьма высоких концентрациях содержали различные органические и неорганические загрязнители, в том числе фенолы и др. При разработке схемы очистки на первой стадии применялся процесс Фентона, за реактором были включены отстойник и песчаный фильтр. В процессе Фентона деструктирующими агентами являются OH^- радикалы, однако ряд загрязнителей обладали устойчивостью и выходящие СВ имели ХПК около 700 мг/л. В связи с этим на следующей ступени СВ подвергались обработке путем окислительной деструкции в электрохимическом процессе, при этом система включала анод с поверхностью из кристаллов искусственного алмаза с импрегнированием бора, катод выполнялся из нержавеющей стали. Установлено, что в этой системе на поверхности анода происходила прямая деструкция загрязнителей в окислительном процессе, при этом генерировалось большое количество активных агентов, отмечена полная минерализация соединений.

В [64] сообщается, что фармхимическое предприятие производило большое количество видов различной продукции, в том числе фармпрепараты, промежуточные активные агенты, применяемые на других предприятиях при производстве лекарств, гербициды и др. В производстве выделялись СВ, имевшие в среднем ХПК 97 850 мг/л, загрязнители практически не поддавались биоразложению. В лабораторных экспериментах испытывались 2 метода деструкции этих загрязнителей в электрохимическом процессе: М1 и М2. М1: использовался электролизер с набором электродов в виде пластин, потенциал 0-30 В, ток 0-2 А, при потенциале 16,2 В и токе 0,5 А удаление ХПК 43%, экспозиция 335 мин. М2: применялся процесс микроэлектролиза, колонка заполнялась смесью гранулята железа и углеродного материала, оптимальное отношение Fe/C=3/2. Эти гранулы представляли собой гальваническую пару и образовывали ячейку микроэлектролиза, в которой происходила деструкция загрязнителей, максимальная эффективность удаления ХПК 60,52% за 132 ч.

В [65] указывается, что промышленные СВ от различных производств (например, это производство текстиля) содержат ПАВ различных видов, в большинстве случаев эти ПАВ обладают низкой способностью к биоразложению (например, это линейные алкилбензосульфонаты). В лабораторных экспериментах разрабатывался метод удаления из СВ ПАВ в процессе электрокоагуляции, электрохимическая ячейка имела растворяющий анод из железа, в раствор дозировался окислитель в виде H_2O_2 и электролит для увеличения электропроводности. В соответствии с приводимым механизмом на катоде образуются H_2 и OH^-, затем OH^- реагируют с Fe^{3+} с образованием $Fe[OH]_3$, осаждающего ПАВ. В экспериментах содержание ПАВ составляло 10 мг/л, при плотности тока 0,46 мА/см^2 наблюдалось его полное удаление.

В [66] сообщается, что при производстве 2,4,6-тринитротолуола [ТНТ] выделялись СВ, содержащие комплексы сульфита натрия и ТНТ, которые отличались высокой токсичностью, устойчивостью и не могли быть удалены в процессах биоочистки. В лабораторном эксперименте исследовалась возможность деструкции этих СВ в комбинированном процессе, включавшем стадии электрохимического окисления (ЭХО) и ферментативной деструкции, обе стадии проходили в одной электрохимической ячейке. Процесс ЭХО протекал на поверхности анода с пленкой из микрокристаллов искусственных алмазов, в эту пленку импрегнировались микрокристаллы бора, в приэлектродных реакциях

генерировался H_2O_2 и др. окислительные агенты, промежуточным продуктом являлся в том числе 2,6-динитро-4-аминотолуол. Более глубокая деструкция загрязнителей обеспечивалась с использованием ферментов, которые выделялись из материала одного из видов корнеплодов и иммобилизовывались на носителе.

В [67] данные разработки связаны с тем, что существует проблема очистки окрашенных СВ от производства текстиля, от изготовления красителей и др., приводятся известные методы очистки этих СВ, например, с использованием окислителей, называются их недостатки. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод электрохимической деструкции присутствующих в СВ красителей с использованием анода с покрытием из искусственных алмазов и бора толщиной 3 мкм, эти аноды работают при весьма значительных плотностях тока, при этом не окисляются и не пассивируются. В приводимом примере СВ содержали красители желтый, красный и голубой в высоких концентрациях, а также сульфаты и/или серную кислоту. В приэлектродных реакциях одновременно происходила окислительная анодная деструкция красителей и трансформация сульфатов/серной кислоты до пироксибисульфата, который является эффективным деструктирующим агентом, дополнительно участвующем в деструкции красителей, эффективность удаления которых составляла до 99,9%.

В [68] сообщается, что при производстве спирта на 1 л этанола приходится 9-14 л концентрированных СВ с ХПК 50-100 г/л и БПК 45-65 г/л, эти СВ содержат также уксусную и молочную кислоты, глицерин и различные восстановленные формы сахаров. Обработка этих СВ в анаэробно/аэробных процессах не обеспечивает достаточной эффективности и затратна, в лабораторных экспериментах исследовались процессы окислительной деструкции загрязнителей СВ с использованием двух разновидностей электрохимических методов. Электрохимическая ячейка имела объем 1 л и содержала пакет электродов, растворяющиеся аноды выполнялись из железа, суммарная поверхность 100 $см^2$, плотность тока 30, 40 и 50 $мА/см^2$. Модельные СВ имели ХПК 10000 мг/л, в качестве электролита добавлялся Na_2SO_4 0,2 моль. По первому варианту в СВ дозировался H_2O_2 60 г/л, поскольку в приэлектродных реакциях происходило генерирование также Fe^{2+}, таким образом формировался реактив Фентона, при этом эффективность удаления ХПК превышала 90% при токе 6 А, в отсутствие H_2O_2 уменьшение эффективности составляло около 60%.

В работе [69] электрохимическое окисление азосоединений осуществляли, используя вольтамперо-, кулоно- и спектрофотометрическую аппаратуру для контроля концентрации азокрасителей в течение электрохимического обесцвечивания, а также различные электроды, в том числе стеклянно-угольный, золотой и бороалмазный. Процесс проводили при различных pH и концентрации электролитов. Полученные фундаментальные результаты использовали для обесцвечивания модельных СВ. На бороалмазном электроде зависящие от химической природы красителя и экспериментальных параметров средние значения степени обесцвечивания, уменьшения содержания общего углерода и уменьшения ХПК составляли 97-99, 88-90 и 85-91% соответственно.

В [70] для повышения скорости разложения хлорорганических соединений использовали совместно электрокаталитическую и ультразвуковую обработку. При обработке 2-хлорфенола [2-ХФ] в электрохимической системе важную роль играла щелочность раствора и проводимость водной фазы. Результаты

экспериментов показали, что совместная электрохимическая и УЗ-обработка намного эффективнее, чем каждым способом отдельно.

В [71] исследовано электрохимическое разложение метилового красного [МК] при напряжении 5-20 вольт. Разложение красителя соответствует реакции первого порядка и увеличивается с увеличением силы тока. Результаты исследования показали, что электрохимическое разложение включает окисление. Кислая форма МК разлагается быстрее, чем основная форма; механизм разложения у них разный.

В [72] дано теоретическое описание электрохимических методов очистки сточных вод разного состава предприятий различных отраслей промышленности. Приведены и проанализированы результаты экспериментальных исследований по очистке металлосодержащих сточных вод различной концентрации с применением растворимых и нерастворимых аналогов разной геометрической формы. Часть исследований посвящена электрогидравлическому методу очистки сточных вод и регенерации отработанных электролитов гальванических производств.

В [73] на примере метилвиолета (канцероген) рассмотрены методы разложения [минерализация] в водной среде токсичных органических соединений с использованием электрохимического и электрофотохимического окисления. Приведено теоретическое обоснование наибольшей эффективности электрофотохимического окисления.

В [74] сообщается, что СВ от производства канифоли содержали устойчивые загрязнители с низкой способностью к биодеструкции, величина ХПК составляла в среднем 1612 мг/л при отношении $БПК_5$/ХПК 0,269. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность предварительной очистки этих СВ с увеличением способности загрязнителей к биоразложению, что делало возможной их дальнейшую доочистку на биологической ступени. В опытах использовалась электролизная ячейка с анодом из железа, имевшим развитую поверхность. Установлено, что зона оптимума pH составляет от 3,5 до 6, время обработки дозы СВ 9-10 ч, при этом эффективность удаления ХПК составляла 42%, а отношение $БПК_5$/ХПК увеличивалось до 0,46.

В [75] сообщается, что СВ от производства пива имели ХПК 2470 мг/л и pH 4,5, в пилотном эксперименте разрабатывался метод их очистки в электрохимическом процессе. Рабочая емкость электролизера 24 л, электродная система имела анод из графита, пластины катода располагались по обе стороны анода и выполнялись из нержавеющей стали, плотность тока 74,5 мА/$см^2$. В СВ дозировали хлорид натрия от 2 до 3%, при этом в процессе электролизера генерировалась гипохлористая кислота, деструктирующая загрязнители. При экспозиции 50 мин остаточное содержание ХПК составило 64 мг/л, $БПК_5$ 30 мг/л, содержание аммиачного азота находилось ниже порога детектирования, величина pH увеличивалась до 6,7.

В [76] фильтраты, генерированные из участков свалок, образуют опасные водные стоки, так как они сильно загрязнены различными органическими соединениями, аммонием и тяжелыми металлами. В работе приведены результаты электрохимической обработки фильтрата муниципальной свалки. Результаты показали эффективность удаления ХПК и аммония из фильтрата; концентрации ХПК и $N\text{-}NH_4$ ниже нормы сброса [160 г/л и 15 мг/л соответственно]. Однако в результате окисление аммония привело к образованию нитрата, превышающего

норму [44 мг/л]. Предложена финальная ионообменная очистка для уменьшения концентрации не только нитрата, но также концентраций других анионов, содержащихся в электрохимически обработанном фильтрате, таких как хлорид или сульфат.

В [77] рассмотрена возможность очистки природных и сточных вод с использованием коагулянта, полученного электрохимическим путем. В качестве генераторов коагулянта использованы два типа аппаратов: электрохимические коагуляторы и электрохимические фильтры. Показан механизм работы электрохимических аппаратов, определены направления интенсификации процесса образования коагулянта. За счет организации электродных процессов в этих аппаратах протекают окислительно-восстановительные реакции, фазово-дисперсные превращения. Показана возможность использования электрохимических аппаратов в технологических схемах сооружений, предназначенных для очистки природных и сточных вод. Приведены результаты экспериментов, доказана эффективность применения разработанных методов. Описанные процессы относятся к энергосберегающим технологиям.

В [78] сообщается о разработке технологии интенсивного окисления для очистки концентрированных промышленных СВ, содержащих устойчивые к окислению загрязнители. Пилотный реактор имел анод нового типа, его поверхность (титановая подложка) покрывалась микрокристаллами искусственных алмазов и микрочастицами бора (для обеспечения электропроводности). Поверхность этих анодов не поддается окислению и пассивации, удельная плотность тока может достигать 1,1 А/см^2. В приводимом примере величина ХПК СВ составляла от 55 до 90 г/л, происходила полная деструкция загрязнителей при энергозатратах от 230 до 260 А·ч.

В [79] сообщается об испытании различных электродных систем, обладающих каталитической активностью. В экспериментах использовалась электрохимическая ячейка с цилиндрическим корпусом, к ее стенке прилегал также цилиндрический катод из нержавеющей стали, по оси располагался анод в виде стержня из графита. Пространство между ними заполнялось частицами 3-5 мм в виде носителя, на поверхность которого наносился катализатор. В одном из вариантов носителем являлся гамма-Al_2O_3, на его поверхность наносилась каталитическая система Mn-Sn-Sb, при оптимальном соотношении компонентов удаление фенола из модельных СВ составляло 90,8% при исходном содержании 200 мг/л. Также установлено, что этот катализатор более эффективен, чем Ru/TiO_2.

В [80] указывается, что удаление из промышленных СВ аммиака, присутствующего в высоких концентрациях, связано с серьезными проблемами. В лабораторных экспериментах разработан процесс окисления аммиака до азота, при этом аммиак последовательно трансформируется до NH_2, NH и N_2, на последней стадии N_2 образуется в реакции NH и $OH^{\cdot}$. Отмечается, что названные процессы могут протекать только на аноде, выполненном из благородных металлов, наиболее активен анод из рутения, далее следуют родий, палладий, иридий и платина. Потенциал в электродной системе должен быть не ниже 1,2 В, при более низких значениях N восстанавливается на катоде до аммиака.

В [81] предлагается метод, который может быть использован для деструкции загрязнителей, присутствующих в СВ. Представлен ряд вариантов реализа-

ции метода, во всех случаях система включает блок электрохимической деструкции загрязнителей и адсоРбер. В основном варианте СВ подается в реактор [высота больше размеров в плане], в его верхний части находятся распылитель и контактный узел с развитой поверхностью, в нем СВ реагируют с химикалями, используемыми при очистке. На дне реактора в сборнике для поступающей сверху СВ установлены электроды, в этом блоке осуществляется деструкция загрязнителей в электрохимическом процессе, СВ из этого блока по петле рециркуляции возвращается в распылитель. На выходе схемы установлена сорбционная колонка с активированным углем.

В [82] указывается, что полиакриламид (ПАА) широко применяется различным образом, в частности как флокулянт, и обладает низкой способностью к биодеструкции. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции ПАА в электрохимическом процессе в ячейке, содержавшей трехразмерную (объемную) электродную систему, которая представляла собой слой гранулированного активированного угля, в который погружались катод и анод в виде металлических пластин (оптимальная дистанция 50 мм), размер гранул 3 (оптимум) и 5 мм. Установлено, что в ходе электролиза формировались H_2O_2 и ОН-радикалы, деструктирующие ПАА, его исходная и конечная концентрации 1623 и 64,3 мг/л при экспозиции 90 мин. С использованием только металлических электродов активность снижалась на 80%.

В [83] способ для очистки промышленных СВ, которые содержат смесь загрязнителей, доступных для биоразложения и устойчивых, не поддающихся биодеструкции. Их очистка производится в две ступени, на первой включен аэрируемый биофильтр, в нем происходит удаление биоразлагаемой составляющей, затем СВ переходят в электрохимический реактор, на вход которого дозируются также катализаторы. В этом реакторе в качестве анода используется электрод, поверхность которого покрыта нанопленкой из кристаллов искусственных алмазов и наночастицами бора, эта система с высокой эффективностью деструктирует устойчивые соединения. Предусмотрен контур рециркуляции выход-вход.

В [84] способ предназначен в том числе для обработки осадков (Ос), образующихся при очистке СВ, с их обезвоживанием и деструкцией загрязнителей. В соответствии со способом обработка Ос производится в процессах электрохимического окисления и фильтрования, предложен ряд вариантов реализации. В основном варианте анод и катод имеют форму цилиндров с перфорированной поверхностью, диаметр больше высоты, они находятся на одной (вертикальной) оси, между ними имеется некоторый зазор. Внутренний электрод неподвижен, внешний приводится во вращение, исходный Ос подается в зазор, фильтрат с продуктами электрохимической деструкции удаляется через перфорации, концентрат через щель в донной части.

В [85] сообщается, что дихлорфеноксиуксусная кислота (ДФК) широко применяется в сельском хозяйстве как пестицид, поступает в природные водоисточники, должна удаляться при подготовке питьевой воды. В лабораторных исследованиях разрабатывался метод деструкции ДФК в электрохимическом процессе, при этом окислителем являлся пероксид водорода H_2O_2, генерировавшийся в приэлектродных реакциях, он использовался в фотокаталитической системе с облучением раствора УФ-радиацией в присутствии Fe^{2+}. Максимум

продукции пероксида водорода наблюдался при потенциале -1,6 В, в оптимальном режиме эффективность удаления ДФК достигала 70%.

В [86] рассматриваются научно-практические аспекты применения эффективных электродов-катализаторов для электрохимической технологии очистки водных технологических сред от органических загрязнений. Приведены результаты исследования тонкопленочных электродов с малой закладкой благородной компоненты, получаемых методом катодного распыления металла в вакууме на титановую подложку. Показано, что такая технология позволяет получать электроды с высокими каталитическими и коррозионно-устойчивыми характеристиками, которые могут эффективно работать в режиме реверса тока в электролизерах биполярной конструкции

В [87] рассмотрены научно-практические аспекты применения эффективных электродов-катализаторов для электрохимической технологии очистки водных сред от органических загрязнений. Проведен анализ применяемых сегодня анодных материалов и сформулированы требования к электродам для электрохимической очистки воды.

В [88] отмечается, что нитробензол (НБ) отличается высокой устойчивостью и биодеструкции практически не поддается. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод деструкции НБ в электрохимическом каталитическом процессе, электролизная ячейка включала пакет электродов, в которых пластины катода и анода чередовались, а на их поверхность был нанесен слой катализатора. Потенциал электролиза в опытах изменялся от 20 до 50 В, pH от 2,54 до 10, в качестве электролита использовался Na_2SO_4, исходное содержание НБ 60 мг/л. Установлено, что деструктирующими НБ агентами являются образующиеся в приэлектродных реакциях гидроксил-радикалы и др., в оптимальном режиме НБ удаляется более чем на 70%.

В [89] сообщается, что СВ, содержащие соединения нитробензола [НБ], отличаются высоким уровнем загрязненности, при этом загрязнители имеют весьма низкую способность к биразложению, величина ХПК СВ в среднем 98500 мг/л при $БПК_5$ 450-500 мг/л, т. е. отношение $БПК_5$/ХПК около 0,0046. Задачей исследований являлась разработка схемы, позволяющей улучшить это соотношение и применить в конце ступень биоочистки. Разработанная схема предварительной обработки СВ содержала ступени коагуляции, электрохимической деструкции, нейтрализации/осаждения, гидролиза в анаэробном режиме, после этой предочистки включались аэрируемый биофильтр и ступень сорбции на активном угле. Суммарная эффективность удаления ХПК 99,2%.

В [90] приводятся результаты исследований по электрохимическому окислению антрахинонового красителя электрогенерируемым активным хлором. Исходная СВ содержала 0,2 мол/л NaCl, 0,1 мол/л Na_2SO_4, 0,1 ммол/л красителя, pH 6,4; температура 30°С. После четырёх часов электролиза при плотности тока 15 а/м^2 СВ были полностью обесцвечены, снижения общего органического углерода не наблюдалось. Результаты опытов подтвердили, что разложение красителя полностью зависит от плотности тока, температуры, концентрации красителя и NaCl.

В [91] сообщается, что СВ от химпроизводства имели ХПК в среднем 6000 мг/л и содержали трудноокисляемые компоненты, в их состав входили растворители в виде спиртов и кетонов, ароматические соединения в высоких

концентрациях и т. д. Очистка этих СВ производилась в процессе электрохимического окисления, анод имел поверхность в виде пленки из микрокристаллов искусственных алмазов, не окислялся и не пассивировался. Обсуждаются несколько механизмов деструкции загрязнителей, во всех случаях деструктирующими агентами являются $OH^{\cdot}$ и другие радикалы, сообщается, что энергозатраты при применении данного метода ниже, чем при озонировании.

В [92] сообщается, что промышленные СВ содержали краситель [КР] фталоцианиновый голубой. В лабораторных экспериментах исследовался метод его деструкции в комбинированном процессе, установка включала электрохимическую ячейку, раствор в которой облучался от источника УФ-источника. Электроды выполнялись из титана, на поверхность которого наносилась пленка катализатора в виде TiO_2, оптимальное значение потенциала 1,5 В. Сообщается, что при исходной концентрации КР 15 мг/л, pH 8 и экспозиции 3 ч конечное содержание составило 0,85 мг/л, токсичность, определенная фотолюминесцентным методом, не превышала санитарных норм.

В [93] сравнивали три метода окисления: электрохимическое окисление с анодом, покрытым алмазной крошкой; озонирование и процесс Фентона. Сточные воды содержали ХПК 3000 мг/дм^3. Электрохимический метод позволяет полностью минерализовать отходы. Помимо образования гидроксил-радикалов метод объединяет другие важные окислительные процессы - прямое электроокисление на поверхности алмаза и окисление другими соединениями, генерируемые на поверхности электрода.

[94] – обзорная публикация. Сообщается, что расширяется применение методов, с использованием которых окисление органических загрязнителей СВ производится в электрохимических процессах, среди преимуществ называются возможность деструкции устойчивых соединений, увеличение глубины деструкции, низкие энергозатраты и др. При рассмотрении механизмов процессов называются процессы прямые и непрямые, в первом варианте окислительные реакции протекают непосредственно на поверхности анодов (восстановительные на катодах), при непрямых реакциях окислительные агенты (различные радикалы и др.) переходят в раствор, где протекают реакции окисления. Рассматривается влияние материала анодов на эффективность окислительной деструкции и т. д.

В [95] сообщается, что СВ от места нефтедобычи содержали устойчивые токсичные соединения, отличались мутагенной активностью и в них в высоких концентрациях присутствовали хлориды. В лабораторных экспериментах для обработки этих СВ использовался комбинированный реактор для реализации фотоэлектрокаталитического процесса, он представлял собой электрохимический реактор с установленным в нем излучателем УФ-радиации, кроме того, в реакторе использовался катализатор в виде иммобилизованных наночастиц TiO_2, в ряде опытов в СВ дозировался H_2O_2. В результате в реакторе наблюдались процессы как фото-, так и электролитического окисления, мутагенная активность эффективно снижалась, и в кислой среде удалялись органические загрязнители.

В [96] сообщается, что СВ от текстильного производства содержали азокраситель, обозначаемый как "амарант" (АКА). В лабораторном эксперименте разрабатывался метод удаления АКА, в соответствии с методом использовалась

электрохимическая ячейка, анод и катод которой выполнялись из волокон активированного угля. Установлено, что в этой системе одновременно протекали процессы сорбции АКА, а также восстановительной деструкции на катоде и окислительной на аноде. При плотности тока 0,5 мА/см^2 окрашенность удалялась более чем на 99%, при этом процессы удаления окрашенности и ХПК не были связаны, удаление ХПК не превышало 62%.

В [97] отмечается, что при окраске текстиля применяются синтетические красители, практически недоступные для биоразложения. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность деструкции таких красителей в электрохимическом процессе, модельные СВ содержали смесь из 16 текстильных красителей с общим содержанием 361 мг/л при ХПК 281 мг/л. Электрохимическая ячейка снабжена системой рециркуляции, как электролит использовался NaCl, испытывались аноды из титана, тантала, платины и иридия, ток от 5 до 20 А. В оптимальных условиях минерализация достигала 90% через 180 мин, окрашенность удалялась практически полностью и токсичность уменьшалась до нормативных значений

В [98] указывается, что объемы окрашенных СВ, в основном от производства текстиля, непрерывно увеличиваются, присутствующие в них красители устойчивы и эффективно удаляются в процессах электрохимического окисления, поэтому значимость техноэкономических вопросов также возрастает. Анализируются такие проблемы, как эффективность и устойчивость анодов, делается вывод, что в этом плане предпочтительны аноды со структурой Co/Bi/PbO_2/Ti, в качестве катализатора весьма эффективен TiO_2 в виде наночастиц, показаны преимущества электролита на базе Na_2SO_4. Указывается, что существует оптимум значений электродного потенциала, определяющий, с одной стороны, эффективность процесса, с другой – минимум энергозатрат и т. д.

В [99] сообщается, что СВ от производства текстиля содержали краситель черный 5Б, исследовалась возможность его деструкции в электрохимическом процессе, масштаб работ пилотный. Проточный реактор имел цилиндрический корпус, в котором размещались анод и катод, анод представлял собой систему, в которой на титановую подложку напылялся диоксид рутения, катод выполнялся из нержавеющей стали. Контроль процесса осуществлялся методами вольтамперметрии и фотометрии в видимой части спектра. Установлено, что в оптимальном варианте удаление ХПК составляло 74,05% и окрашенности 100%, разработана модель процесса

В [100] сообщается, что СВ от тепловой электростанции содержали нитраты и нитриты в сумме до 340 мг/л. Рассматриваются способы удаления этих соединений в биологических и химических процессах, указывается на возникающие при этом серьезные проблемы. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность деструкции нитратов/нитритов электрохимическим методом в электрокаталитическом процессе. Особенностью метода является то, что применяемые в электрохимической ячейке электроды имели трехмерную [объемную] геометрию и отличались развитой контактной поверхностью, а материалы, из которых они выполнялись, обладали каталитической активностью. Сообщается, что нитраты/нитриты в этой системе деструктировались с высокой эффективностью.

В [101] отмечается, что органические соединения олова используются как

биоциды, отличаются чрезвычайно высокой токсичностью, являются нейро-, гепатотоксинами и др. В данном примере СВ содержали трибутилолово (ТБО) 25 мкг/л и дибутилолово (ДБО) 5 мкг/л (по олову), ТБО намного токсичнее ДБО. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность деструкции ТБО и ДБО в электрохимическом процессе, испытывались аноды двух типов, А1 и А2. А1, подложка из ниобия с покрытием из микрокристаллов искусственных алмазов и бора, А2, подложка-титан с напылением диоксида ирридия. В плане эффективности А1 и А2 равноценны, при плотности тока 6-70 мА/см^2 остаточное содержание ТБО и ДБО около 0,1 мкг/л (по олову), энергозатраты 7-10 кВтч/м^3, однако А1 более устойчив относительно химических воздействий.

В [102] отмечается, что промышленные СВ от производства красителей для текстиля содержали различные красители, добавки и другие загрязнители отличались устойчивостью, токсичностью и низкой способностью к биодеструкции. Окислительная деструкция загрязнителей посредством гипохлорита обеспечивала удовлетворительный эффект, но была связана с высокими затратами. Представлены результаты экспериментов, в которых для обработки СВ использовался электрохимический реактор, поскольку СВ содержали хлориды, в приэлектродных реакциях формировались различные окислительные хлорсодержащие агенты, кроме того, на катоде происходило образование H_2O_2 и т. д. Механическое перемешивание обеспечивало более высокую эффективность по сравнению с барботажем, плотность тока изменялась от 200 до 800 А/м^2, в оптимальном режиме полная обесцвеченность СВ достигалась через 6-8 минут.

В [103] предложена электрохимическая технология очистки сточных вод молокозаводов, мясокомбинатов, спиртзаводов, ликероводочных заводов и сахарных заводов. Приведен типичный состав сточных вод предприятий пищевой промышленности, как химический, так и микробиологический состав. Освещена традиционная биохимическая система очистки сточных вод пищевой промышленности, предложена электрохимическая система очистки, показаны ее преимущества. Описаны конструкции установок электрохимической очистки сточных вод предприятий пищевой промышленности и конструкции основных аппаратов.

В [104] описан способ очистки концентрированных СВ (например,так называемые "черные СВ" от туалетов, содержащие фекалии) в окислительном процессе. В соответствии со способом очистка производится в электрохимическом реакторе, который представляет собой электролизер, имеющий вытянутый, располагаемый вертикально корпус, электроды располагаются в верхней и нижней части. СВ отбираются из нижней части и внешним насосом возвращаются в верхнюю, таким образом в реакторе обеспечивается перемешивание. В процессе электролиза образуются активные окислительные агенты, например, OH^-, O_3, H_2O_2 и др., которые деструктируют загрязнители сточных вод.

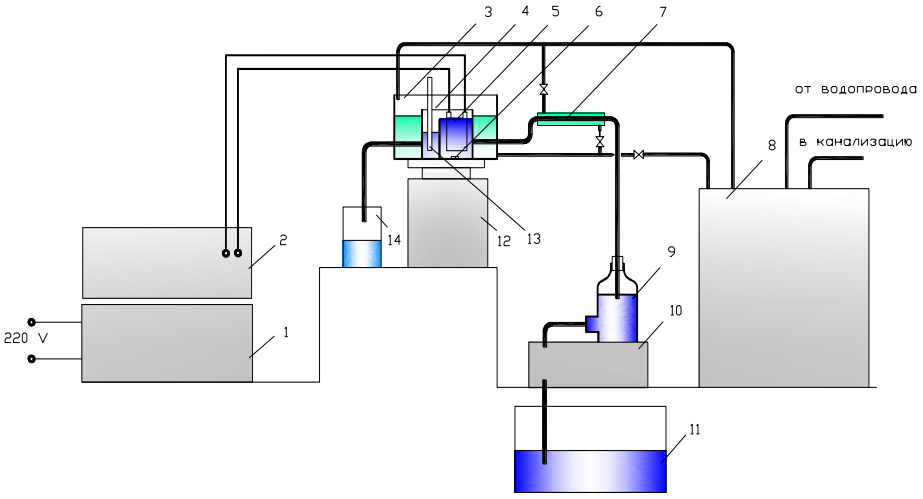
2.2 Экспериментальные исследования по обесцвечиванию природных вод усовершенствованной электрохимической технологией.

2.2.1 Технологические основы обесцвечивания природных вод электрохимической коагуляцией

Процесс электрохимической коагуляции, при котором осуществляется очистка воды от загрязнений, можно представить в виде двух фаз: ионизация

металла (переход ионов металла в раствор) и образование нерастворимых гидроксидов или гидроксокомплексов, сорбирующих загрязнения. Метод очистки воды в электролизере с растворимым анодом известен в литературе под названием "электрокоагуляция". При электрокоагуляции основная часть затрачиваемой энергии расходуется на первую фазу, которая в сложных электролитах, какими являются природные воды, сопровождается рядом побочных процессов: электрофлотация, электрофорез, электроокисление, выделение газов, образование пассивирующих пленок и т. д. [105,106]. Побочные явления, протекающие при анодном растворении алюминия, являются нежелательными, так как на них расходуется определенная часть энергии. При неблагоприятно выбранных электрических параметрах алюминиевый электрод способен переходить в пассивное состояние, и тогда большая часть затрачиваемого электричества может расходоваться на образование пассивирующей пленки и выделение газов, а процесс ионизации затормаживается или совсем прекращается. И, наоборот, при благоприятных параметрах электролиза на аноде будет превалировать процесс растворения металла, т. е. такой режим электролиза позволит получать гидроксид при минимальных затратах электроэнергии. Следовательно, основным путем для снижения электрических затрат при электрокоагуляции является оптимизация электрических параметров.

Исследования по удалению отдельных фракций водного гумуса электрокоагуляцией производились в статических и динамических условиях (рис. 2.1, 2.2) в термостатированном электролизере из органического стекла емкостью 200 мл, установленного на магнитной мешалке.



1 – программатор, 2 – потенциостат ПИ-50, 3 – термостатирующий сосуд, 4 – электролизер, 5- электроды, 6 – якорь магнитной мешалки, 7 – теплообменник, 8 – термостат, 9 – промежуточная емкость, 10 – перистальтический насос, 11 – сосуд с исходной водой, 12 – магнитная мешалка, 13 – термометр, 14 – сосуд с обработанной водой

Рисунок 2.1 – Схема установки по обесцвечиванию поверхностных вод в динамических условиях

В качестве электродов использовались: анод – алюминий АД с химическим составом по ГОСТ 4784, предназначенного для изготовления изделий пищевого назначения с массовой долей свинца не более 0,15 %, мышьяка – не более 0,015 %, цинка – не более 0,3 %, бериллия – не более 0,0005 %, катод – нержавеющая сталь площадью 9,0 см2. Источником тока служил потенциостат ПИ-50-1 в

гальваностатическом режиме, что позволяло с большой точностью контролировать количество затрачиваемого электричества. Плотность тока регулировали путем изменения силы тока. Доза алюминия зависела от времени обработки. Воду после электрокоагуляции фильтровали через бумажный фильтр средней плотности и определяли остаточное содержание гуминовой и апокреновой кислот колориметрическим методом по калибровочным графикам.

Исследовалась зависимость процесса удаления ГК от температуры, дозы алюминия и активной реакции среды. Температура оказывает незначительное влияние на кинетику удаления ГК электрокоагуляцией.

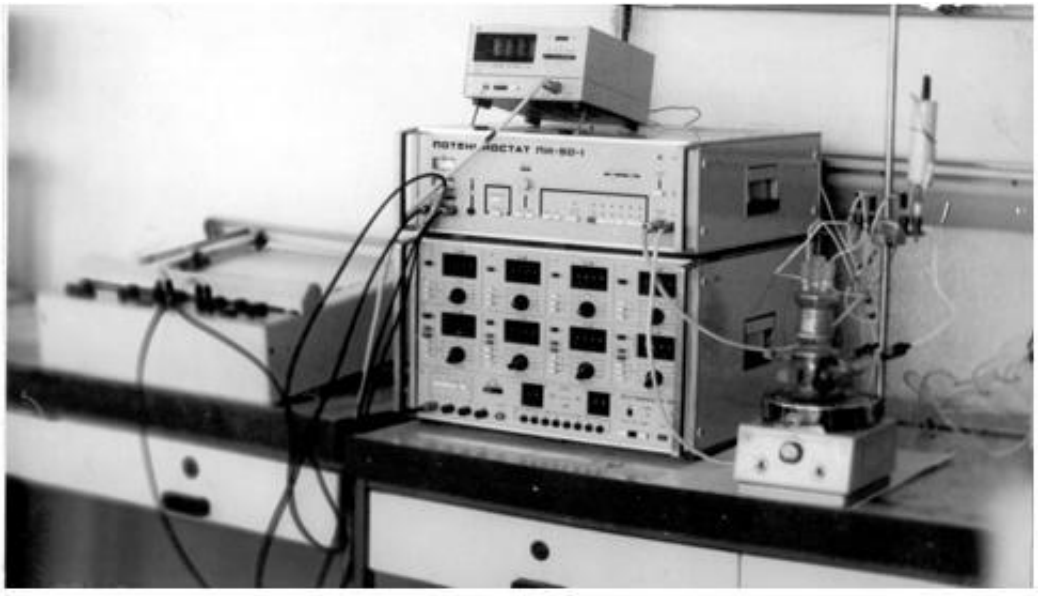


Рисунок 2.2 – Общий вид экспериментальной установки

Концентрацию алюминия в течение опыта изменяли путем регулирования длительности обработки, pH корректировали 0,1 Н раствором соляной кислоты. Проверку воспроизводимости осуществляли с помощью критерия Кохрена, путем дублирования опытов в центре плана $(G_{табл.} = 0{,}906, G_{расч.} = 0{,}731)$. После обработки результатов были рассчитаны коэффициенты регрессии и получено уравнение второго порядка, описывающее процесс удаления гуминовых кислот электрокоагуляцией:

$$Y = 4{,}52 - 2{,}47 \cdot X_1 + 2{,}08 \cdot X_2 + 0{,}2 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1{,}23 \cdot X_1^2 + 1{,}83 \cdot X_2^2. \quad (2.1)$$

Все члены полученного уравнения оказались статистически значимыми, и зависимость (2.1) адекватно описывала поверхность отклика:

$(F_{табл.} = 6{,}59, F_{расч.} 3{,}65)$.

X_1, X_2 в уравнении (2.1) кодированные переменные, связанные с физическими следующими соотношениями:

$$X_1 = \frac{Д_{Al^{3+}} - 2}{1},$$

$$X_2 = \frac{pH - 7}{2}. \qquad (2.2)$$

После подстановки и преобразований получим:

$$C_{ГК} = 30{,}92 - 8{,}09 \cdot Д_{Al^{3+}} - 5{,}56 \cdot pH + 0{,}10 \cdot Д_{Al^{3+}} \cdot pH + 1{,}23 \cdot Д^2_{Al^{3+}} + 0{,}46 \cdot pH^2, \qquad (2.3)$$

где $C_{ГК}$ – остаточное содержание гуминовых кислот, мг/л;

$Д_{Al^{3+}}$ – доза алюминия, мг/л;

pH – активная реакция среды ед. pH.

Из уравнения (2.3) видно, что на удаление гуминовых кислот электрокоагуляцией наиболее сильное влияние оказывает доза алюминия, несколько слабее проявляется действие pH.

Электрокоагуляцией весьма эффективно удаляются ГК. Так, введение 1 мг/л алюминия снижает содержание гуминовых кислот с 35 мг/л при pH 5, 7, 9 соответственно до 8,3; 8,4; 12,2 мг/л при концентрации 3,0 мг/л содержание ГК составляет 2,9; 3,4 и 7,6 мг/л.

Наиболее эффективно процесс удаления гуминовых кислот протекает в слабокислой среде. Это связано с тем, что ГК присутствуют в виде взвесей, коллоидных и истинных растворов. В природных водах между этими состояниями существует динамическое равновесие, которое может смещаться при изменении активной реакции среды. Так, увеличение pH сдвигает равновесие в сторону истинных растворов, при этом происходит увеличение степени дисперсности ГК.

Гуминовые кислоты являются наиболее окрашенной фракцией водного гумуса. Введение 1,5 мг/л алюминия снижает цветность с 200 до 40 градусов, так как происходит коагуляция наименее диспергированной фракции ГК. При дальнейшем увеличении дозы коагулянта процесс обесцвечивания затормаживается. Повышение концентрации алюминия до 3 мг/л снижает цветность лишь на 20 градусов. Это происходит потому, что в растворе остаются истинно-растворенные гуминовые кислоты, которые коагулируют труднее.

Процесс обесцвечивания при различных значениях активной реакции среды протекает аналогично удалению гуминовых кислот электрокоагуляцией. Гуминовые кислоты почти полностью (90%/ извлекаются дозой алюминия 3,0 мг/л (pH 7,0), а при pH 5,0 эффект увеличивается до 92%.

Наряду с ГК в природных водах присутствует значительное количество вызывающих цветность воды ФК. Фракция ФК является преобладающей в природной воде и может составлять до 90% водного гумуса. Преобладание ФК объясняется большей растворимостью в воде и минеральных кислотах по сравнению с ГК. ФК имеют более элементарный состав и придают меньшую окраску растворам. Степень дисперсности у них в 10 - 100 раз выше, чем у ГК, что обусловливает значительную устойчивость их к коагулирующему действию электролитов. ФК представлены в природных водах сильноокрашенными апокреновыми кислотами (АК) и слабоокрашенными креновыми кислотами (КК). Бариевые соли АК нерастворимы в воде в отличие от солей КК, на этом осно-

вано их разделение на фракции.

Введение дозы алюминия до 5 мг/л снижало содержание апокреновых кислот с 35 до 15 мг/л. При увеличении концентрации алюминия до 15 мг/л процесс удаления апокреновых кислот замедлялся. Так, повышение дозы с 5 до 15 мг/л снижало остаточное содержание АК всего на 9 мг/л. Причем наблюдается линейная зависимость между остаточным содержанием АК и дозой металла.

2.2.2 Обесцвечивание природных вод электроокислением на нерастворимых электродах

Наряду с очисткой воды от органических загрязнений электрокоагуляцией в последнее время находит широкое распространение метод электрохимического окисления. Электроокисление гуминовых кислот исследовали на модельной воде. В качестве электродов использовалась пара: графитовый анод и титановый катод. Опыты проводились в статических условиях в электролизере из органического стекла емкостью 200 мл. В процессе экспериментов исследовалось влияние плотности тока, времени обработки и pH на электроокисление гуминовых кислот.

Для уменьшения количества опытов и получения математической модели процесса электроокисления использовался метод ротабельного ЦКП.

На основании экспериментальных данных было получено уравнение регрессии:

$$Y = 74{,}60 + 6{,}97 \cdot X_1 + 6{,}47 \cdot X_2 - 7{,}55 \cdot X_3 - 3{,}31 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2{,}21 \cdot X_2 \cdot X_3 + \\ + 3{,}40 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0{,}42 \cdot X_1^2 + 2{,}27 \cdot X_2^2 - 1{,}42 \cdot X_3^2 \quad (2.4)$$

Уравнение адекватно по F-критерию описывало поверхность отклика ($F_{табл.} = 5{,}05, F_{расч.} = 4{,}85$).

Кодированные переменные связаны с физическими следующими соотношениями:

$$X_1 = \frac{i - 10}{5}\ , \quad (2.5)$$

$$X_2 = \frac{t - 4}{2}\ , \quad (2.6)$$

$$X_3 = \frac{pH - 7}{2}\ . \quad (2.7)$$

Подставляя в (16) и выполнив преобразования, получим уравнение, связывающее эффект удаления гуминовых кислот электроокислением с плотностью тока, временем обработки и активной реакцией среды в физических значениях переменных:

$$Э_{ГК} = 93{,}35 - 0{,}01 \cdot i - 1{,}88 \cdot t - 4{,}33 \cdot pH - 0{,}33 \cdot i \cdot t + 055 \cdot t \cdot pH + \\ + 0{,}34 \cdot i \cdot pH - 0{,}02 \cdot i^2 + 0{,}57 \cdot t^2 - 0{,}36 \cdot pH^2 \quad (2.8)$$

Уравнение содержит информацию по совместному влиянию исследованных факторов, позволяет получить частные зависимости эффекта удаления гумино-

вых кислот электроокислением от плотности тока, времени обработки и pH, выявить силу их влияния, а также определить оптимальные значения указанных факторов.

Эффект электроокисления гуминовых кислот наиболее сильно зависит от плотности тока при минимальном времени обработки (рис. 2.3). Так, при t=2 мин с увеличением плотности тока с 2,0 до 18,0 мА/см^2 эффект удаления ГК повышался на 34% против 24% при t=4 мин. Плотность тока оказывала незначительное влияние на процесс электроокисления при длительности обработки t=6 мин. Таким образом, один и тот же эффект удаления гуминовых кислот в электролизере с нерастворимыми электродами может быть получен либо путем длительной обработки плотностью тока 5 мА/см^2, либо за короткий промежуток времени при плотности тока 15 мА/см^2.

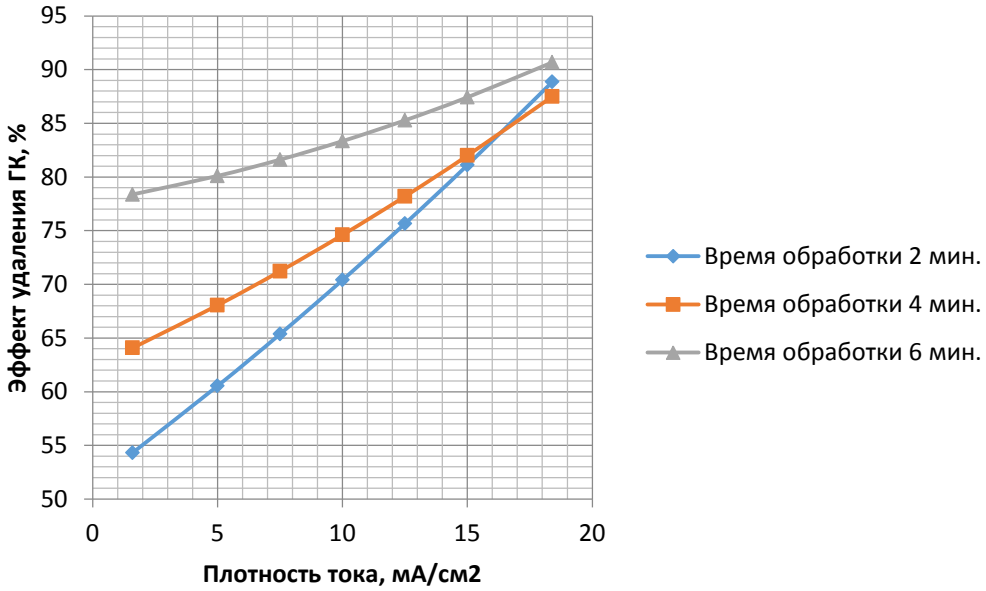


Рисунок 2.3 – Влияние плотности тока на эффект удаления ГК ($Э_{ГК}$) электроокислением

Приведенная зависимость объясняется тем, что гидрофильные коллоиды гуминовых кислот устойчивы благодаря развитой гидратной оболочке. Увеличение плотности тока на электродах сопровождается возрастанием напряженности электрического поля и усилением его воздействия на заряженные частицы золя. В силу полидисперсности коллоидного раствора гуминовых кислот электрофоретическая подвижность, а следовательно, и скорость их движения в электрическом поле неодинаковы, что приводит к их столкновению и слипанию. Наряду с коагуляцией под действием электрического поля имеет место градиентная коагуляция, поскольку в процессе электролиза обильно выделяются на электродах газы и раствор ГК интенсивно перемешивается. Указанные процессы интенсифицируются при повышении плотности тока. С течением времени в результате коагуляции и осаждения концентрация коллоидных частиц уменьшается и вероятность их столкновения понижается.

Характер функции $Э_{ГК} = f(i)$ зависит от концентрации водородных ионов (рис. 2.5). Наиболее сильно плотность тока оказывает воздействие при pH 9,

слабее при pH 7 и ещё слабее при pH 5. Эффект удаления ГК возрастает от pH 9 к pH 5. Аналогичные результаты были получены при удалении гуминовых кислот электрокоагуляцией. Полученные данные объясняются свойствами ГК. Так, в щелочной среде степень дисперсности ГК больше, чем в кислой, и это оказывает влияние на механизм их удаления в электролизере с нерастворимыми электродами.

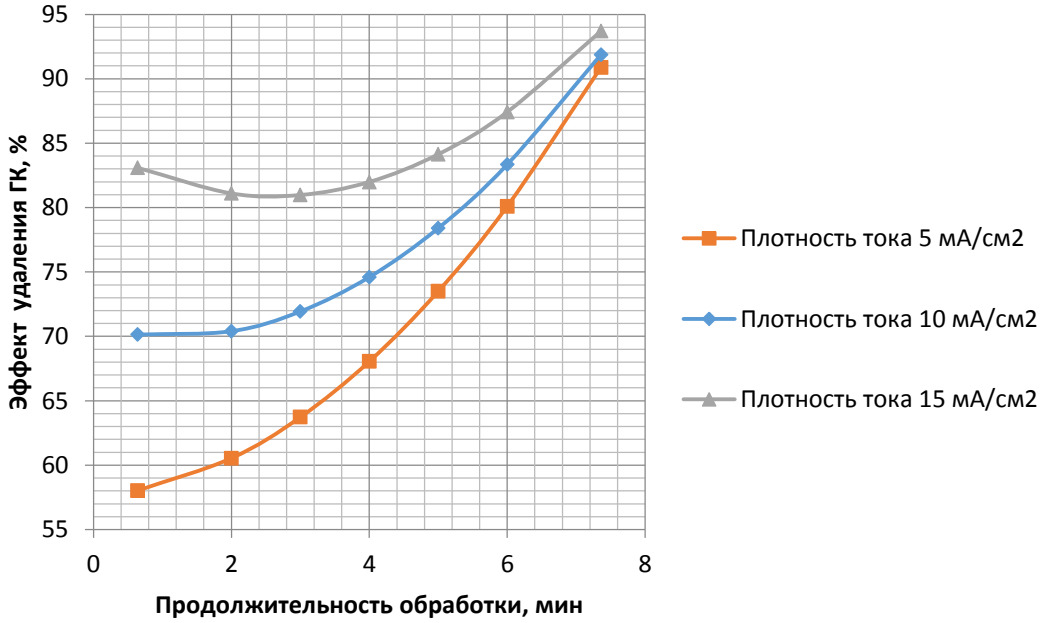


Рисунок 2.4 – Влияние продолжительности обработки на эффект электроокисления ГК

При pH 7 удаление ГК происходит за счет коагуляции коллоидных частиц. С уменьшением концентрации водородных ионов часть ГК переходит в ионную форму. Удаление растворенных гуминовых кислот происходит за счет электроокисления ввиду развитой фазовой поверхности ГК при указанном значении pH. В первый момент окисляются гидроксильные группы и боковые цепочки до карбонильных соединений, оксида углерода (IV) и летучих кислот. Наблюдающееся при этом обесцвечивание объясняется окислением фенольных гидроксилов до соответствующих хинонов. Дальнейшее окисление приводит к разрыву молекул по месту мостиков, соединяющих ароматические ядра, и образованию менее окрашенных ФК. Таким образом, в процессе удаления ГК в электролизере с нерастворимыми электродами при pH 7 превалирует механизм деструктивного окисления. Указанный вывод подтверждается тем, что при этих значениях pH наиболее сильно на процесс удаления гуминовых кислот влияет плотность тока и время обработки (рис. 2.3, 2.4). Так, при pH 9 увеличение плотности тока от 5 до 15 мА/см^2 повышало эффект удаления ГК на 12,5%, против 5% при pH 7 (рис. 2.5). Изменение продолжительности обработки от 2 до 6 минут также улучшало эффект извлечения ГК при pH 9 на 18% (рис. 2.6) против 8% в слабокислой среде (pH 5).

Обесцвечивание растворов гуминовых кислот протекает труднее в области низких концентраций водородных ионов, что связано с повышенной растворимостью ГК. На рисунке 2.7 представлено влияние активной реакции на удаление ГК. В кислой среде эффект извлечения ГК не зависел от плотности тока и

достигал около 77%. С уменьшением концентрации водородных ионов влияние плотности тока усиливалось. В растворах с pH 9 эффект извлечения ГК для плотностей тока 5, 10, 15 мА/см^2 соответственно составлял 55, 62, 68%. Повышение эффекта с 55 до 68% с увеличением плотности тока связано с интенсификацией деструктивного окисления, протекающего более активно при содержании гуминовых кислот в ионной форме.

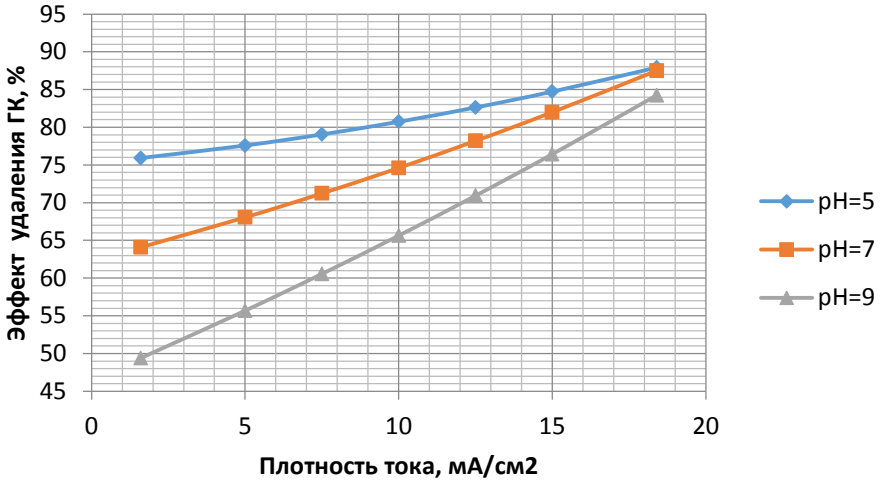


Рисунок 2.5 – Влияние плотности тока на эффект электроокисления гуминовых кислот ($Э_{ГК}$)

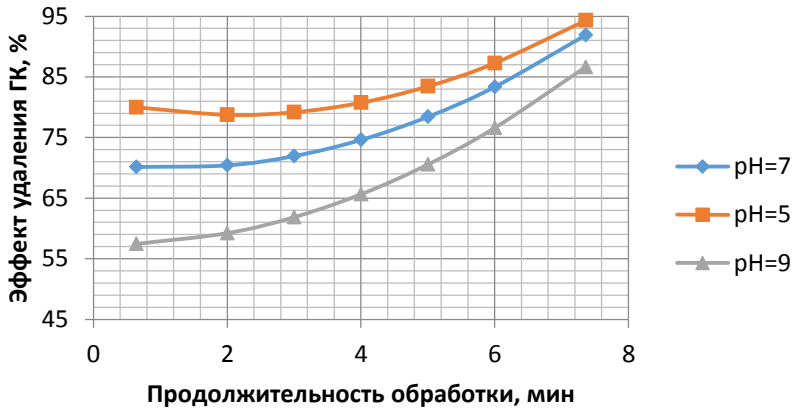


Рисунок 2.6 – Влияние продолжительности обработки на эффект электроокисления гуминовых кислот ($Э_{ГК}$)

Следовательно, для извлечения ГК целесообразно применять анодное окисление, поскольку анолит имеет кислую реакцию и ГК легче удаляются коагулированием, нежели в щелочной среде электроокислением.

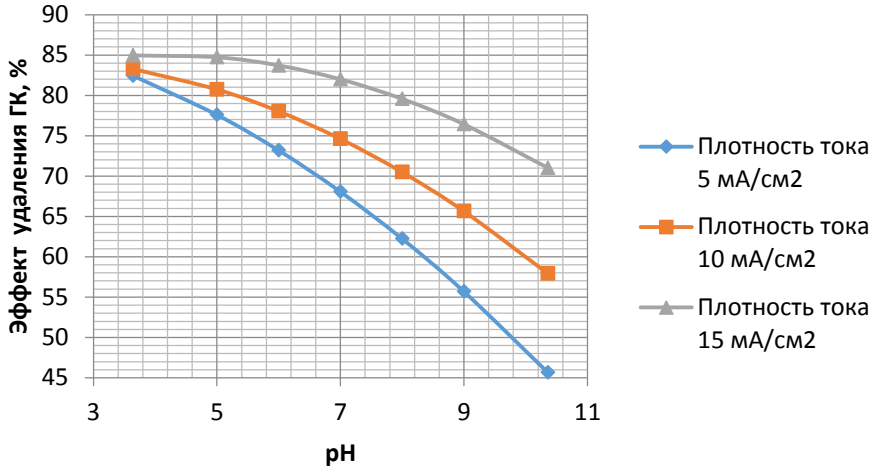


Рисунок 2.7 – Влияние активной реакции среды на эффект электроокисления ГК ($Э_{ГК}$)

Исследования по электрохимическому окислению апокреновых кислот проводились на модельном растворе очищенного препарата апокреновых кислот. Исходное содержание АК составляло 90 мг/л. Опыты проводились по методике, изложенной ранее. В процессе экспериментов исследовалось влияние плотности тока, продолжительности обработки и концентрации ионов водорода на процесс электроокисления апокреновых кислот. Для сокращения количества опытов и получения математической модели процесса был использован метод ротатабельного ЦКП.

После реализации полного факторного эксперимента, опытов в центре плана и звездных точках, обработки экспериментальных данных было получено уравнение регрессии:

$$Y = 71{,}9 + 6{,}98 \cdot X_1 + 8{,}69 \cdot X_2 - 2{,}03 \cdot X_3 - 4{,}98 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2{,}41 \cdot X_2 \cdot X_3 + \\ + 1{,}01 \cdot X_1 \cdot X_3 - 9{,}27 \cdot X_1^2 + 0{,}09 \cdot X_2^2 + 1{,}69 \cdot X_3^2 \qquad (2.9)$$

Уравнение адекватно по F -критерию описывало поверхность отклика $(F_{расч.} = 4{,}14, F_{табл.} = 5{,}05)$,

В уравнении:

Y – эффект удаления апокреновых кислот, %;

X_1 – плотность тока в кодированных переменных;

X_2 – продолжительность обработки в кодированных переменных;

X_3 – активная реакция среды в кодированных переменных.

На рисунке 2.8 представлен график зависимости эффекта удаления АК электроокислением от плотности тока при различной продолжительности обработки. Увеличение плотности тока от 6 до 15 мА/см^2 вызывает повышение эффекта электроокисления с 50 до 80% при t = 1,5 мин. Таким образом, с увеличением продолжительности обработки оптимальное значение плотности тока уменьшается и достигается наибольший эффект обесцвечивания. Процесс электрохимического окисления апокреновых кислот является конечным и глубина его зависит от плотности тока: чем выше значение последней, тем быстрее происходит

переход сильноокрашенных апокреновых кислот в слабоокрашенные креновые и надкреновые кислоты. Увеличение плотности тока сверх оптимального значения при постоянном времени обработки приводит к доокислению части гумусовых веществ, которое сопровождается усилением их окраски, а следовательно, и цветности воды. Вместе с тем повышение цветности при чрезмерном электроокислении можно объяснить взаимодействием хлора, выделяющегося на нерастворимых электродах с малоокрашенными продуктами окисления апокреновых кислот, в результате которого образуются соединения с более интенсивной окраской.

Таким образом, механизм обесцвечивания растворов апокреновых кислот электрохимическим окислением аналогичен процессу озонирования, при этом сильноокрашенные апокреновые кислоты превращаются в слабоокрашенные креновые и надкреновые кислоты. Это подтверждается тем, что окисляемость при электрохимическом окислении уменьшается незначительно.

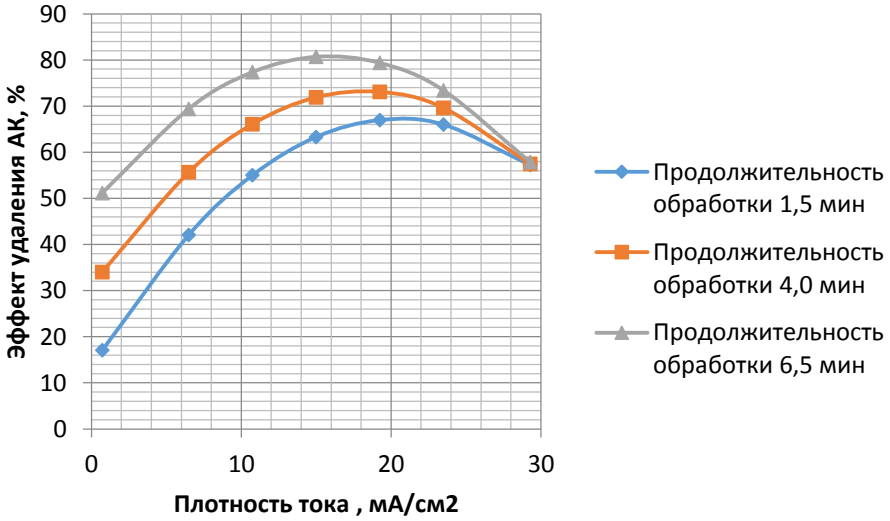


Рисунок 2.8 – Влияние плотности тока на эффект электроокисления апокреновых кислот ($Э_{АК}$)

2.2.3 Обесцвечивание природных вод электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией

С целью снижения затрат металлического алюминия на обработку единицы объема воды был разработан и исследован метод обесцвечивания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией, включающий электрохимическое окисление на нерастворимых электродах с последующей электрокоагуляцией.

Опыты проводились на полупромышленной установке производительностью до 3 м^3/сутки. Общий вид установки показан на рисунке 2.9. Вода из бака поступала в устройство для электрохимического обесцвечивания, включающее комплект нерастворимых электродов, контактную камеру и пакет наклонно размещенных алюминиевых электродов. Энергоснабжение обоих комплектов осуществлялось от автономных источников постоянного тока. Обрабатываемая жидкость подвергалась электрохимическому окислению под воздействием активных радикалов, атомарного и молекулярного кислорода, хлора, выделяющихся на нерастворимых электродах. Контакт окислителя с жидкостью обеспе-

чивался в камере, рассчитанной на время пребывания воды до 15 минут, после окисления жидкость проходила электрокоагуляционный блок и направлялась на модель контактного осветлителя.

В процессе экспериментов исследовалось совместное влияние дозы алюминия, плотности тока на окислительных электродах и времени обработки на обесцвечивание как модельной, так и речной воды.

После реализации ротатабельного ЦКП и математической обработки результатов экспериментов было получено уравнение регрессии, описывающее совместное влияние дозы алюминия, плотности тока на окислительных электродах и продолжительности обработки на процесс обесцвечивания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией:

$$Y = 84{,}19 + 3{,}76 \cdot X_1 + 2{,}16 \cdot X_2 - 0{,}69 \cdot X_3 - 1{,}18 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1{,}39 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ + 1{,}87 \cdot X_2 \cdot X_3 - 4{,}29 \cdot X_1^2 - 4{,}51 \cdot X_2^2 - 4{,}36 \cdot X_3^2 \qquad (2.10)$$

где Y – эффект обесцвечивания воды;

X_1 – доза алюминия в кодированных переменных;

X_2 – плотность тока на нерастворимых электродах в кодированных переменных;

X_3 – продолжительность обработки.

Уравнение (22) адекватно по F -критерию ($F_{табл.} = 5{,}05, F_{расч.} = 4{,}71$).

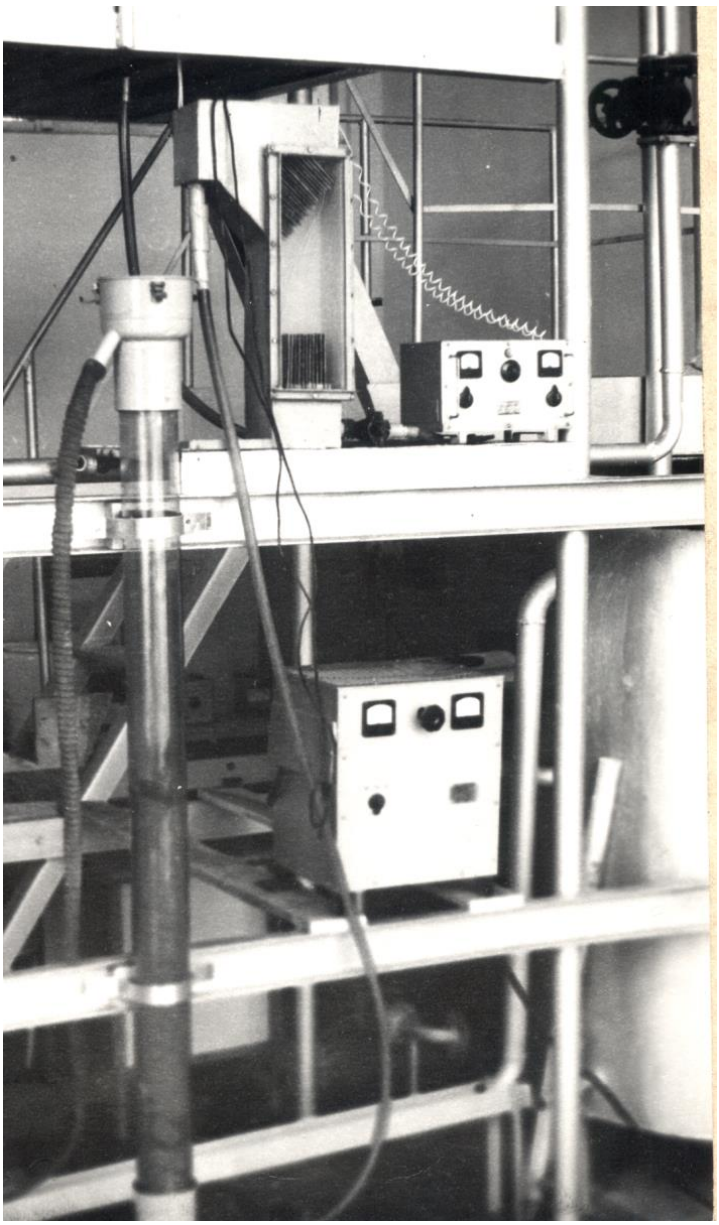


***Рисунок 2.9** – Общий вид экспериментальной установки*

Поскольку

$$X_1 = \frac{Д_{Al^{3+}} - 5,0}{3,0},\ X_2 = \frac{i - 20}{5},\ X_3 = \frac{t - 10}{5}, \tag{2.11}$$

то, подставив (2.11) в (2.10), получим:

$$\begin{aligned} Э = {} & -21,86 + 6,75 \cdot Д_{Al^{3+}} + 7,23 \cdot i + 2,16 \cdot t - 0,07 \cdot Д_{Al^{3+}} \cdot i - 0,08 \cdot Д_{Al^{3+}} \cdot t + \\ & + 0,07 \cdot i \cdot t - 0,35 \cdot Д^2_{Al^{3+}} - 0,18 \cdot i^2 - 0,17 \cdot t^2 \end{aligned} \tag{2.12}$$

где $Э$ – эффект обесцвечивания, %;

$Д_{Al^{3+}}$ – доза алюминия, мг/л;

i – плотность тока на окислительных электродах, мА/см^2;

t – продолжительность электроокисления, мин.

Как видно из уравнения, наиболее сильное влияние на процесс обесцвечи-

вания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией оказывает доза алюминия и плотность тока на нерастворимых электродах. Для анализа зависимости (2.12) и выявления влияния дозы алюминия исключим из уравнения воздействие плотности тока. Для этого решим уравнение (2.12) при условии i = 20 мА/см^2, тогда для времени обработки t = 5, 10, 15 минут соответственно получим:

$$Э = 64{,}79 + 4{,}95 \cdot Д_{Al^{3+}} - 0{,}35 \cdot Д^2_{Al^{3+}} \ , \qquad (2.13)$$

$$Э = 70{,}34 + 4{,}55 \cdot Д_{Al^{3+}} - 0{,}35 \cdot Д^2_{Al^{3+}} \ , \qquad (2.14)$$

$$Э = 67{,}39 + 4{,}15 \cdot Д_{Al^{3+}} - 0{,}35 \cdot Д^2_{Al^{3+}} \ . \qquad (2.15)$$

Доза алюминия существенно влияет на процесс удаления гумусовых веществ (рис. 2.10). Так, введением 7,1 мг/л Al^{3+} (продолжительность электроокисления 5 минут) достигается эффект обесцвечивания 82%. Увеличение продолжительности обработки до 10 мин. сопровождается уменьшением расхода алюминия для достижения такой же остаточной цветности. Для t = 10 мин. цветность воды, составляющая 20 градусов, наблюдалась при концентрации алюминия 3,5 мг/л. Таким образом, при комплексном электрохимическом обесцвечивании достигается значительная экономия металлического алюминия для удаления органических загрязнений природных вод. Продифференцировав зависимости (25)-(27) по $Д_{AL^{3+}}$, получим:

$$\frac{dЭ}{dД_{Al^{3+}}} = 4{,}95 - 0{,}70 \cdot Д_{Al^{3+}} \ , \qquad (2.16)$$

$$\frac{dЭ}{dД_{Al^{3+}}} = 4{,}55 - 0{,}70 \cdot Д_{Al^{3+}} \ , \qquad (2.17)$$

$$\frac{dЭ}{dД_{Al^{3+}}} = 4{,}15 - 0{,}70 \cdot Д_{Al^{3+}} \ . \qquad (2.18)$$

Откуда имеем $\left(Д_{Al^{3+}}\right)_{опт.1} = 7{,}1$ мг/л, $\left(Д_{Al^{3+}}\right)_{опт.2} = 6{,}5$ мг/л, $\left(Д_{Al^{3+}}\right)_{опт.3} = 5{,}95$ мг/л.

На характер зависимости $Э = f\left(Д_{Al^{3+}}\right)$ оказывает воздействие плотность тока. Для обесцвечивания воды на 79% при плотности тока 15 мА/см^2 необходимо 6,0 мг/л Al^{3+}. С увеличением этого фактора до 20, 25 мА/см^2 такой же эффект наблюдался при концентрации алюминия соответственно 2,3 и 2,9 мг/л. (рис. 2.11)

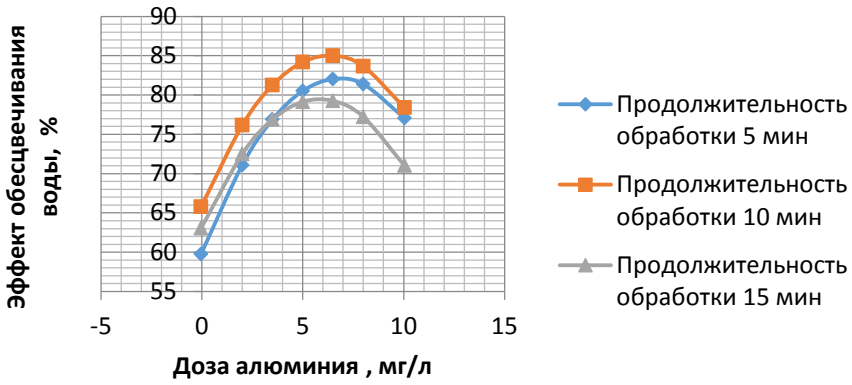


Рисунок 2.10 – Влияние дозы алюминия на эффект обесцвечивания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией

Как указывалось выше, процесс обесцвечивания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией в значительной степени зависит от плотности тока на окислительных электродах. На рисунке 2.12 представлен график зависимости эффекта обесцвечивания воды от плотности тока. Увеличение ее до оптимальной величины сопровождается повышением эффекта удаления органических веществ из обрабатываемой воды. Однако дальнейший рост указанного фактора приводил к возрастанию остаточной цветности, что объяснялось переокислением части органических кислот до соединений с более интенсивной окраской, в результате чего цветность воды повышалась. Возможно также образование окрашенных соединений в результате взаимодействия кренатов с хлором, выделяющемся на аноде.

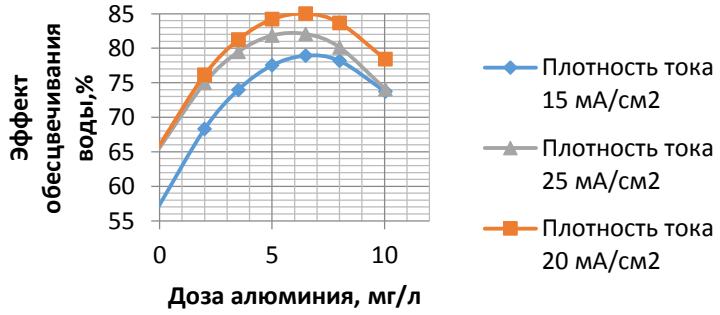


Рисунок 2.11 – Влияние дозы алюминия на эффект обесцвечивания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией

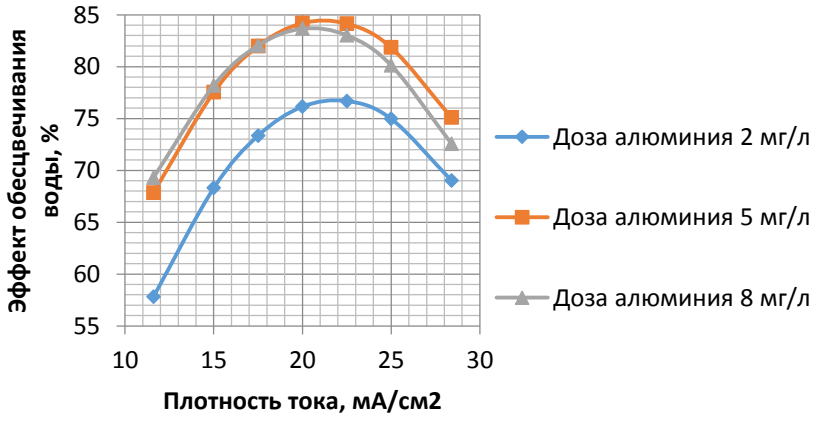


Рисунок 2.12 – Влияние плотности тока на эффект обесцвечивания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией

Процесс электрокоагуляции с усовершенствованной окислительной технологией зависит от продолжительности обработки. На рисунке 2.13 представлен график влияния продолжительности электроокисления на эффект обесцвечивания воды. Увеличение длительности обработки до 10,4; 9,6; 8,8 мин (доза алюминия соответственно 2, 5, 8 мг/л) плотность тока 20 мА/см^2 сопровождается снижением остаточной цветности. Т. е. чем меньше доза металла, тем большее время электроокисления необходимо для достижения максимального эффекта удаления гумусовых соединений. При росте продолжительности обработки воды сверх приведенных оптимальных значений наблюдалось снижение эффекта обесцвечивания, что можно объяснить переокислением части слабоокрашенных соединений.

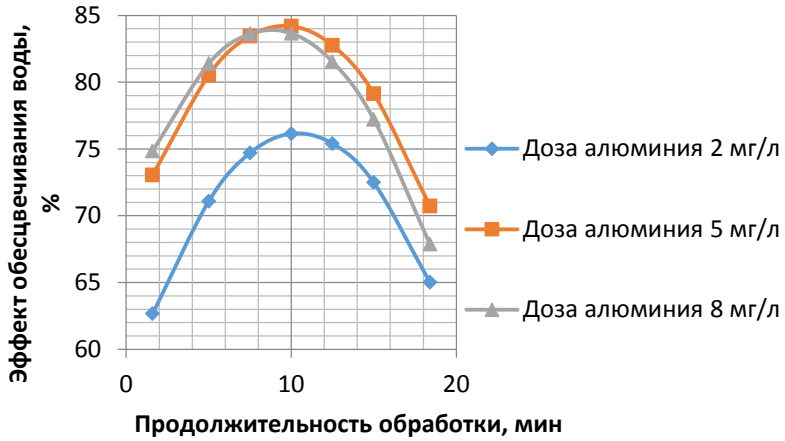


Рисунок 2.13 – Влияние продолжительности обработки на эффект обесцвечивания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией

Как было показано выше, процесс обесцвечивания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией зависит от дозы вводимого алюминия, плотности тока на окислительных электродах и времени обработки $Э = f\left(Д_{Al^{3+}}, i, t\right)$. Аналитически эта зависимость представлена в виде уравнения (2.12). Для выявления оптимальных значений указанных факторов найдем частные производные по $Д_{Al^{3+}}$, i . t:

$$\frac{dЭ}{dД_{Al^{3+}}} = 6{,}75 - 0{,}07 \cdot i - 0{,}08 \cdot t - 0{,}70 \cdot Д_{Al^{3+}} \ , \tag{2.19}$$

$$\frac{dЭ}{di} = 7{,}23 - 0{,}07 \cdot Д_{Al^{3+}} + 0{,}07 \cdot t - 0{,}36 \cdot i \ , \tag{2.20}$$

$$\frac{dЭ}{di} = 2{,}16 - 0{,}08 \cdot Д_{Al^{3+}} + 0{,}07 \cdot i - 0{,}34 \cdot t \ . \tag{2.21}$$

Приравняв их нулю, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} 6{,}75 - 0{,}07 \cdot i - 0{,}08 \cdot t - 0{,}70 \cdot Д_{Al^{3+}} = 0 \\ 7{,}23 - 0{,}70 \cdot Д_{Al^{3+}} + 0{,}07 \cdot t - 0{,}36 \cdot i = 0 \\ 2{,}16 - 0{,}08 \cdot Д_{Al^{3+}} + 0{,}07 \cdot i - 0{,}34 \cdot t = 0 \end{cases} \tag{2.22}$$

Решив систему уравнений (2.22), получаем оптимальные значения исследуемых факторов: $Д_{Al^{3+}}$ = 6,5 мг/л, i = 21 мА/см^2, t = 9,6 мин. При указанных значениях эффект обесцвечивания воды составляет 85,5 %.

Ранее было показано, что процесс обесцвечивания природных вод зависит от состава водного гумуса, и было установлено, что как электрокоагуляцией, так и электроокислением легче удаляются сильноокрашенные гуминовые кислоты, несколько труднее окрашенные апокреновые и очень плохо слабоокрашенные истиннорастворенные креновые кислоты.

На рисунке 2.14 приведена треугольная номограмма, построенная по уравнению (2.12). Представленное графическое решение этой зависимости позволяет определить ориентировочные технологические параметры работы установки обесцвечивания воды электрокоагуляцией с усовершенствованной окислительной технологией (концентрацию металла, плотность тока, продолжительность обработки), которые обеспечивают требуемый эффект удаления органических веществ, вызывающих ее окраску.

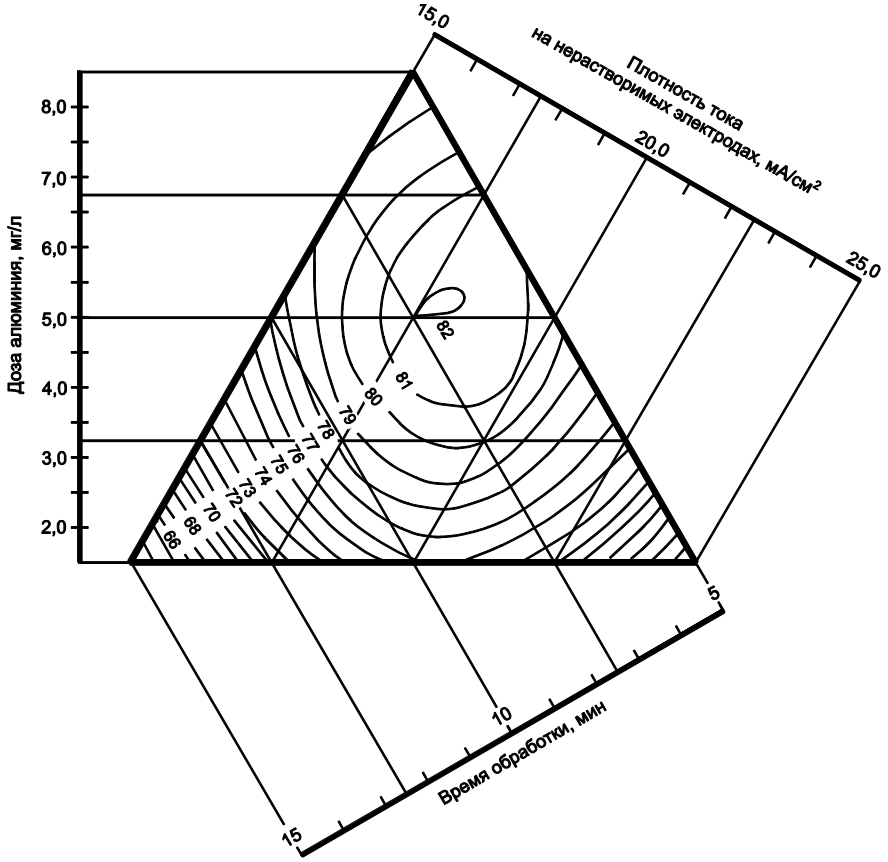
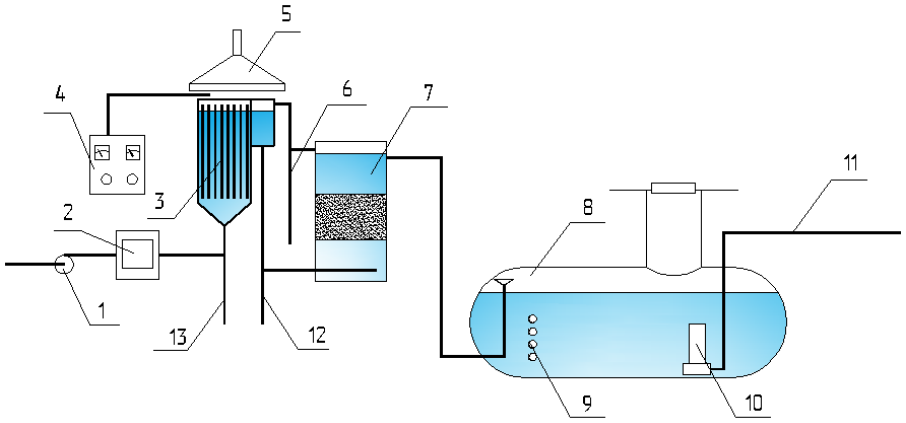


Рисунок 2.14 – Номограмма для определения основных технологических параметров очистки природных вод от органических примесей усовершенствованной электрохимической технологией

2.2.4 Рекомендации по расчету и проектированию установок для очистки природных вод от органических примесей электрокоагуляцией и усовершенствованной электрохимической технологией

При проетировании установок для очистки природных вод от органических примесей электрокоагуляцией и усовершенствованной электрохимической технологией необходимо учитывать состав водного гумуса. При коэффициенте цветности (отношении цветности воды к перманганатной окисляемости)

более 5, что свидетельствует о присутствии сильноокрашенных гуминовых кислот (ГК). Надлежит использовать электрокоагуляцию. При значении этого коэффициента цветности менее 5 следует предусматривать улучшенную электрохимическую обработку, включающую предварительное электрохимическое окисление с последующей электрокоагуляцией.



1 – насосы первого подъема, 2 – сетчатый фильтр, 3 – электрокоагулятор с алюминиевыми электродами, 4 – выпрямитель, 5 – вытяжная вентиляция, 6 – переливной трубопровод, 7 – фильтр с плавающей загрузкой, 8 – резервуары чистой воды, 9 – 10 – насосы второго подъема, 11 – подача воды потребителям, 12 – отвод промывной воды, 13 – трубопровод опорожнения электрокоагулятора

Рисунок 2.15 – Технологическая схема обесцвечивания воды электрокоагуляцией

При обесцвечивании воды производительность одного электрокоагулятора при круглосуточной работе не должна превышать 240 м^3/сутки (10 м^3/ч). Концентрацию алюминия следует устанавливать технологическим моделированием, при отсутствии данных рекомендуется назначать в пределах 2…5 мг/дм^3, плотность тока на растворимых алюминиевых электродах 1-2 мА/см^2, расстояние между растворимыми электродами 5-15 мм. В качестве растворимых электродов следует применять листы низкосортного алюминия толщиной 10-15 мм, линейные размеры алюминиевых электродов для упрощения конструкции пакета не должны превышать 0,5 м, для равномерного износа электродов необходимо предусматривать периодическую переполюсовку (через 15-60 мин). Установка обесцвечивания воды электрокоагуляцией должна снабжаться автономной вытяжной вентиляцией. Электрооборудование установки выполняется во взрывобезопасном исполнении. Не рекомендуется установка электрокоагуляторов в подвальных помещениях, количество аппаратов устанавливается расчетом и принимается не менее двух. При общем количестве аппаратов до 3-х на случай аварии, замены электродов, профилактического ремонта необходимо иметь один резервный, а при количестве их свыше трёх – два резервных.

Расчет рекомендуется выполнять по следующему алгоритму.

Исходные данные:

- цветность обрабатываемой воды $Ц$, град.;
- перманганатная окисляемость $ПО$, мг/л O_2;
- активная реакция среды, ед. pH;
- средняя температура t, ºС;
- удельная проводимость воды λ, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$;
- расход воды $Q_ч$, м^3/ч.

Требуемый эффект обесцвечивания воды, %

$$Э_{тр} = \frac{Ц_{исх.} - Ц_{очищ.}}{Ц_{исх.}} \cdot 100 . \quad (2.23)$$

Определяется коэффициент цветности

$$K_{цв.} = \frac{Ц_{исх.}}{ПО} . \quad (2.24)$$

Задавшись плотностью тока на растворимых электродах i = 1-2 мА/см^2 , рассчитывается выход алюминия по току (η_o):

$$\eta_o = 172{,}8 - 16{,}7 \cdot i_p + 6{,}2 \cdot t - 12{,}8 \cdot pH + 1{,}5 \cdot i_p \cdot pH + 0{,}1 \cdot t \cdot pH + 0{,}1 \cdot i_p \cdot t - 0{,}2 \cdot t^2 + 0{,}9 \cdot pH^2 \quad (2.25)$$

где i_p – плотность тока, мА/см^2;

t – температура воды,

pH – активная реакция среды, ед. pH.

Сила тока $I_{ЭК}$, А для растворения потребного количества алюминия

$$I_{ЭК} = \frac{Д_{Al^{3+}} \cdot Q_ч \cdot 100}{c \cdot \eta_o}, \quad (2.26)$$

где $Д_{Al^{3+}}$ – доза алюминия, г/м^3;(мг/дм^3);

C – электрохимический эквивалент алюминия (C = 0,336 г/А.ч);

– площадь растворимых электродов $F_{ЭК}$, м^2 :

$$F_{ЭК} = \frac{I_{ЭК}}{i_p \cdot 10}, \quad (2.27)$$

– количество растворимых электродов (анодов), шт.

$$N_{an} = \frac{F_{эк}}{2 \cdot L_{an} \cdot H_{an}}, \quad (2.28)$$

где L_{an}, H_{an} – соответственно ширина и высота растворимых электродов (рекомендуется до 0,5 м)

2 – коэффициент, учитывающий работу обеих сторон растворимых электродов.

Количество катодов, шт.:

$$N_{kat} = N_{an} + 1, \quad (2.29)$$

– напряжение $U_{ЭК}$ на растворимых электродах:

$$U_{эк} = \varphi_A - \varphi_к + \eta_Э + \eta_Ф + \eta_Д + I_{ЭК}\left(R_Э + R_К + R_Т\right), \quad (2.30)$$

где φ_A – потенциал анода, В;

φ_K – потенциал катода, В;

$\eta_Э$ – электрохимическое перенапряжение, В;

η_ϕ – фазовое напряжение, В;

$\eta_Д$ – диффузионное перенапряжение, В;

$I_{ЭК}$ – сила тока, А;

$R_э$ – сопротивление электролита, Ом;

$R_К$ – сопротивление контактов, Ом;

$R_Т$ – сопротивление тоководов, Ом.

Величинами φ_A, φ_K, $\eta_Э$, η_ϕ, $\eta_Д$, $R_К$, $R_Т$ для практических расчетов можно пренебречь,

– сопротивление электролита $R_э$, Ом рассчитывают по зависимости

$$R_Э = \frac{l_{эл}}{F_{эк} \cdot \lambda}, \qquad (2.31)$$

где λ – удельная проводимость воды ($Ом^{-1} \cdot м^{-1}$).

Напряжение на электродах $U_{ЭК}$, В

$$U_{ЭК} \approx I_{ЭК} \cdot R_Э, \qquad (2.32)$$

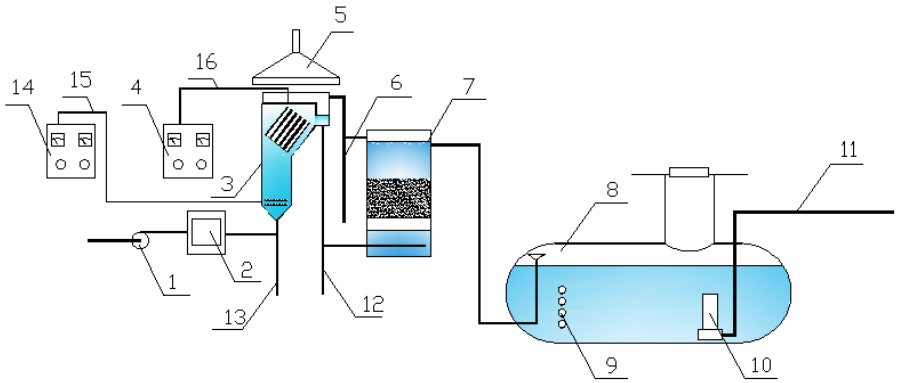
– удельные затраты электроэнергии на $W_{ЭК}$, кВт.ч/м^3 на электрокоагуляцию составят:

$$W_{ЭК} = \frac{I_{ЭК} \cdot U_{ЭК}}{1000 \cdot Q_Ч}. \qquad (2.33)$$

Если в составе водного гумуса присутствуют ФК, то для интенсификации процесса обесцвечивания следует предусматривать электроокисление т. е. производить улучшенную электрохимическую обработку. Технологическая схема приведена на рисунке 2.16.

При проектировании установок улучшенного электрохимического обесцвечивания воды необходимо учитывать следующие рекомендации. Основные технологические параметры процесса необходимо принимать на основании данных технологических исследований, выполненных на воде предполагаемого источника водоснабжения. Производительность одного аппарата при круглосуточной работе не должна превышать 240 м^3/сутки. В качестве материала нерастворимых окислительных электродов для повышения селективности электроокисления предпочтительнее использовать электроды с высоким перенапряжением выделения кислорода (аноды: титановые, покрытые оксидом свинца; керамические, покрытые PbO_2; ОРТА; графитовые; катоды: титановые). Плотность тока в зависимости от требуемого эффекта обесцвечивания на нерастворимых электродах (рис. 2.14) рекомендуется поддерживать в пределах 15-25 мА/см^2. Продолжительность пребывания воды в контактной камере следует принимать 10-15 минут. Восходящая скорость движения воды в контактной камере от 10 до 15 м/ч. Плотность тока на растворимых алюминиевых электродах от 1 до 2 мА/см^2. Расстояние между нерас-

творимыми электродами от 0.005 до 0.010 м. Пакет растворимых электродов следует проектировать с учетом формул 2.25 – 2.33. Пакеты растворимых электродов целесообразно размещать под углом 30-60 градусов над контактной камерой для очистки межэлектродного пространства от продуктов реакции под воздействием электрофлотациии. Установка комплексного электрохимического обесцвечивания должна снабжаться автономной вытяжной вентиляцией. Электрооборудование установки выполняется во взрывобезопасном исполнении.



1 – насосы первого подъема, 2 – сетчатый фильтр, 3 – аппарат комплексного электрохимического обесцвечивания, 4 – источник питания пакета растворимых электродов, 5 – вытяжная вентиляция , 6 – переливной трубопровод, 7 – фильтр с плавающей загрузкой , 8 – резервуары чистой воды, 9 – бактерецидные лампы, 10 – насосы второго подъема, 11-подача воды потребителям, 12 – трубопровод отвода промывной воды, 13 – трубопровод полного опорожнения аппарата, 14 – выпрямитель для электроснабжения пакета нерастворимых электродов, 15, 16 – провода (токоведущие шины)

Рисунок 2.16 – Технологическая схема обработки воды усовершенствованной электрохимической технологией

Расчет УКЭО рекомендуется проводить по следующей методике.

Исходные данные:

- цветность обрабатываемой воды $Ц$, град.;
- перманганатная окисляемость $ПО$, мг/л O_2;
- активная реакция среды, ед. pH;
- средняя температура t, ºС;
- удельная проводимость воды λ, $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$;
- расход воды $Q_ч$, $м^3/ч$.

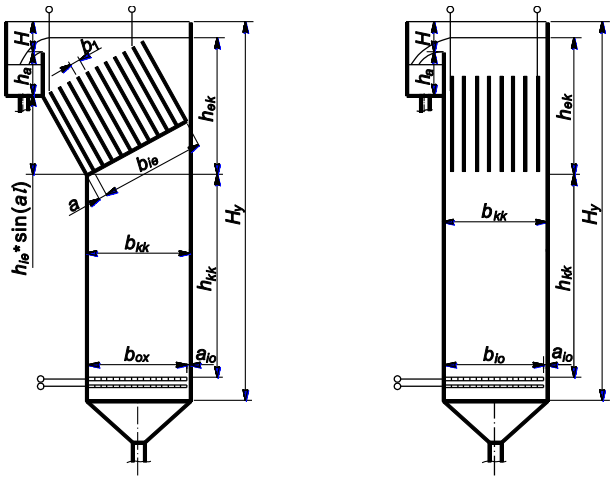


Рисунок 2.17 – Расчетные схемы аппарата для комплексного электрохимического обесцвечивания воды

Требуемый эффект обесцвечивания воды, %

$$Э_{тр} = \frac{Ц_{исх.} - Ц_{очищ.}}{Ц_{исх.}} \cdot 100 \ . \qquad (2.34)$$

Коэффициент цветности

$$K_{цв.} = \frac{Ц_{исх.}}{ПО} . \qquad (2.35)$$

По значению $Э_{тр}$ по номограмме (рис. 2.14) определяют необходимую концентрацию алюминия, плотность тока на нерастворимых электродах, продолжительность обработки. При этом необходимо учитывать, если $K_{цв} < 3$, то требуемый эффект $Э_{тр}$ следует увеличить на 10-15% и технологические параметры определять по номограмме с учетом сделанной поправки, учитывающей, что в составе водного гумуса преобладают слабоокрашенные истинно растворенные ФК.

Расчет блока электрокоагуляции осуществляется по формулам 2.25 -2.33,

площадь контактной камеры $F_{КК}$, м^2

$$F_{КК} = \frac{Q_ч}{V_{КК}}, \qquad (2.36)$$

где $V_{КК}$ – восходящая скорость воды в КК, м/ч;

– размеры контактной камеры ($b_{КК}$, м), принимая ее квадратной в плане:

$$b_{КК} = \sqrt{F_{КК}} , \qquad (2.37)$$

– объем контактной камеры , м^3 :

$$W_{КК} = \frac{Q_ч \cdot t_{КК}}{60}, \qquad (2.38)$$

где $t_{КК}$ – время пребывания воды в КК;

– высота ($h_{КК}$, м) контактной камеры составит

$$h_{КК} = \frac{W_{КК}}{F_{КК}}, \qquad (2.39)$$

– нерастворимые электроды принимаются квадратными в плане, размеры, м.:

$$b_{ОХ} = b_{КК} - 2a_1, \qquad (2.40)$$

где a_1 – расстояние между окислительными электродами и стенкой аппарата (а = 0.010-0.015 м);

– общая площадь отверстий нерастворимых электродов $F_{отв.}$, м2 :

$$F_{отв.} = 0{,}3 \cdot b_{ОХ}^2, \qquad (2.41)$$

где 0,3 – величина, учитывающая, что общая площадь отверстий не должна превышать 30 % площади электродов (b_{OX}^2);

– общее количество отверстий в одном электроде составит:

$$n = \frac{4 \cdot F_{отв.}}{\pi \cdot d_{отв.}^2}, \tag{2.42}$$

где $d_{отв.}$ – диаметр одного отверстия (0,005-0,010 м);

– сила тока на нерастворимых электродах I_{OX}, А рассчитывается по формуле:

$$I_{OX} = i_{OX} \cdot \left(b_{OX}^2 - F_{отв.}\right), \tag{2.43}$$

где i_{OX} – плотность тока на нерастворимых электродах;

– общая высота УКЭО $H_У$, м составит:

$$H_У = h_{КК} + h_{ЭК} + h_{доп.}, \tag{2.44}$$

где $h_{доп.}$ – высота бортов, (0.1-0,2 м);

– высоту водосливной стенки $h_в$, м следует определять по выражению:
где H – напор над водосливной стенкой, м:

$$H = \left(\frac{Q_ч}{0{,}46 \cdot b_{КК} \cdot \sqrt{2g}} \right)^{\frac{2}{3}}, \tag{2.45}$$

– размеры сборного кармана принимаются конструктивно. Диаметр отводящей трубы рассчитывается из условия обеспечения скорости воды V = 0,6-1,0 м/с;

– сопротивление электролита между окислительными электродами R_{OX}, Ом:

$$R_{OX} = \frac{l_{ox}}{0{,}7 \cdot b_{ox}^2 \cdot \lambda}, \tag{2.46}$$

где λ – удельная проводимость воды (Ом$^{-1}$·м$^{-1}$).

Напряжение на электродах, В

$$U_{OX} \approx I_{OX} \cdot R_{OX}, \tag{2.47}$$

– удельные затраты электроэнергии W_{OX}, кВт.ч/м^3 на окисление органических загрязнений:

$$W_{OX} = \frac{I_{OX} \cdot U_{OX}}{1000 \cdot Q_ч}, \tag{2.48}$$

– общий расход электроэнергии W, кВт.ч/м^3 составит

$$W = W_{ЭК} + W_{OX}\ . \tag{2.49}$$

ГЛАВА 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ, ПЕСТИЦИДОВ И НИТРАТОВ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫМИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

Реальностью нашего времени стало наличие в природной среде широкого спектра натуральных и искусственных веществ, оказывающих воздействие на нормальную гормональную активность в организме как животных, так и человека. Этот класс веществ объединяется термином «соединения с гормональной активностью» (СГА). Источником проникновения СГА в природную водную среду являются экскременты людей и животных после принятия ими соответствующих лекарственных препаратов, использованные средства личной гигиены, продукты агрохимии, некоторые промышленные товары. Современные схемы очистки коммунально-бытовых и промышленных сточных вод не обеспечивают надлежащую степень удаления этих стойких органических соединений. СГА (даже при концентрации на уровне 0,1 нг/л) способны воздействовать на функционирование эндокринной системы [107].

3.1 Краткие литературные данные по перспективным технологиям очистки воды усовершенствованными окислительными технологиями от лекарственных препаратов

В [118] отмечается, что в ФРГ в настоящее время ежегодно производится более 100 т лекарственных препаратов, многие из них отличаются весьма высокой активностью, некоторые лекарства на очистных сооружениях не удаляются и переходят далее в водоисточники. Сообщается об экспериментах в лабораторном и пилотном масштабах, в ходе которых для подготовки питьевой воды использовались методы биологические, реагентные, окислительные и т. д., наиболее эффективно комбинированное использование осаждения и озонирования. В то же время эффективность удаления наиболее устойчивых препаратов не превышала в среднем 18%.

В [119] отмечается, что СВ от больниц отличаются определенной спецификой, в частности, они могут содержать патогенную микрофлору, лекарственные препараты и т. д. Сообщается о пилотном эксперименте, в ходе которого СВ от госпиталя подвергались комбинированной обработке, вначале они подвергались обеззараживанию и затем биологической очистке с использованием орошаемого биофильтра (предварительной являлась ступень механической обработки). При обеззараживании в качестве окислительных агентов использовались озон и хлор, при хлорировании доза хлора составляла 4,5 мг/л с временем пребывания 1 ч и 7 мг/л с временем 1,5 ч, во втором случае обеспечивалась практически полная инактивация микрофлоры. Величина $БПК_5$ СВ составляла от 5000 до 10000 мг/л, при нагрузке на биофильтр 1-5 $м^3/м^2$сут эффективность удаления равнялась 85-95%, при нагрузках 10-30 $м^3/м^2$сут уменьшалась до 75-90%.

В [120] сообщается, что в настоящее время в СВ поступает значительное количество лекарственных препаратов (ЛП) и соединений, обладающих гормональной активностью (СГА), при недостаточно глубоком удалении они поступают в водоисточники, их присутствие в питьевой воде негативно влияет на

здоровье человека. К СГА относятся в том числе природный стероид 17-бета-эстрадиол, а также синтетические эстрогеноподобные соединения 17-альфа-этинилэстрадиол, нонилфенол и бисфенол А. Установлено, что бисфенол А отличается высокой устойчивостью и в условиях очистных сооружениях удаляется неэффективно, в лабораторных экспериментах названные компоненты наиболее эффективно удалялись при комбинации мембранных и биологических методов. ЛП могут быть деструктированы с использованием фотокаталитических процессов, озонированием и др.

В [121] данные исследования связаны с тем, что антибиотики неэффективно удаляются в условиях городских очистных сооружений; исследовалась возможность их окислительной деструкции путем озонирования в присутствии пероксида водорода. Модельные СВ содержали два вида антибиотиков для лечения людей (А1 и А2) и один вид, используемый в ветеринарии (А3), кроме того, в них присутствовали ароматические соединения, определяемые фотометрически на волне 254 нм. Данные антибиотики отличались низкой способностью к биодеструкции, для А3 отношение $БПК_5$/ХПК составляло 0,077 и для А1 и А2 от 0 до 0,1. При озонировании с дозой озона 2,96 г/л произошло образование продуктов, отличавшихся большей способностью к биоразложению, которые далее могли быть удалены в процессах биоочистки, при этом отношение $БПК_5$/ХПК увеличилось до 0,27 для А1 и А2 и до 0,38 для А3. Сообщается также об эффективном удалении ароматических соединений.

В [122] отмечается увеличение масштабов загрязненности природных водоисточников фармацевтическими препаратами (ФП), основной причиной является их неэффективное удаление на очистных сооружениях. Многочисленными исследованиями установлено, что ФП нарушают деятельность гормональной системы рыб, установлена их мутагенная активность и др. В рамках Евросоюза разработана программа, в соответствии с которой будут проведены исследования процессов миграции ФП из поверхностных источников в подземные, предусмотрена разработка улучшенных схем водоочистки с эффективным удалением ФП. С другой стороны, предполагается применение схем водоподготовки с использованием методов озонирования, фотокаталитической деструкции, мембранной фильтрации и др. В результате присутствие ФП в питьевой воде должно быть исключено полностью.

В [123] сообщается, что СВ на выходе городских очистных сооружений содержали 5 видов антибиотиков (0,34-0,63 мг/л), 5 бетаблокираторов [0,18-1,7 мг/л], 4 антивоспалительных средства (0,1-1,3 мг/л), 2 регулятора липидного обмена (0,12-0,13 мг/л), антиэпилептический препарат карбамазепин (2,1 мг/л), 4 контрастных средства (КС) для рентгеноскопии (1,1-5,2 мг/л), природный эстроген эстрон (0,015 мг/л) и 2 вида освежителей воздуха (0,1-0,73 мг/л). В пилотном эксперименте эти СВ подвергались озонированию, доза озона 10-15 мг/л, время контакта 18 мин, в результате освежающие средства и эстрон не детектировались, контрастные и остальные препараты содержались в обработанных СВ в незначительных количествах, в частности, КС диатризоат удалялся на 86%. Также установлена неэффективность дополнительного использования УФ-радиации и пероксида водорода.

Диклофенак (I) – широко известный противовоспалительный препарат, который присутствуя в сточных водах многих производств, попадает в природные

воды и оказывает вредное воздействие на рыб. Исследована кинетика разложения I и природа промежуточных продуктов при его окислении. Совместное применение УФ-облучения/H_2O_2 и озонирования ведет к полному превращению хлора в хлорид; степень минерализации при озонировании 32% и при обработке H_2O_2/УФ 39% после обработки в течение 90 мин [124].

В [125] обсуждаются результаты изучения окисления парацетамола в воде озонированием и фотолизом с пероксидом водорода. Идентифицированы промежуточные и конечные продукты, определены кинетические параметры. Степень минерализации парацетамола 30% и 40% для озонирования и фотолиза соответственно.

В [126] отмечается, что в настоящее время в грунтовых водах (ГВ) во многих случаях присутствуют устойчивые загрязнители, не деструктирующиеся в биологических процессах. В данных исследованиях модельными загрязнителями являлись сульфосалициловая кислота (ССК) и пропионовая кислота (ПК). В лабораторных условиях исследовалась возможность окислительной деструкции ССК и ПК в ходе озонирования, в качестве катализатора использовался MnO_2. Установлено, что не все формы MnO_2 обладают каталитической активностью, три типа MnO_2 не обладали этой активностью относительно ПК. При озонирования модельных ГВ, включавщих ССК, эффективная деструкция наблюдалась при pH раствора 1,0, при pH 6,8 и 8,5 каталитическая активность оксида металла не наблюдалась

В [127] сообщается, что 17α-этинилэстрадиол (EE2) является синтетическим эстрогеном, применяется в качестве контрацептива, выделяется с уриной, на очистных сооружениях удаляется неэффективно и с их выхода поступает в природные водные системы. EE2 в 11-27 раз более активен, чем естественный эстроген 17 α -эстрадиол, при использовании в качестве тест-объекта форели радужной активность EE2 фиксировалась при концентрации в воде менее 0,1 нг/л, содержание в очищенных СВ в типичных случаях 0,5-10 нг/л. В экспериментах обеззараживание питьевой воды производилось озонированием, содержание EE2 1 и 10 мкмоль, доза O_3 5-24 мкмоль (такие дозы обычно применяются при обеззараживании). Установлено, что в результате содержание EE2 снижалось более, чем в 200 раз, при этом образовывались побочные соединения, включавшие 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтол и 1-этинил-1-циклогексанол.

В [128] изучена эффективность различных окислительных методов в ходе предобработки сточных вод производства пенициллина, при средних начальных величинах ХПК, общего органического углерода и $БПК_5$ 1395, 920 и 0 мг/л соответственно. Для окисления использованы в частности процессы щелочного озонирования, совместного воздействия пероксида водорода и УФ-облучения, а также процесс Фентона с одновременным УФ-облучением и без него. Отдельно изучены условия предобработки активного соединения на основе пенициллина - тригидрата амоксиллина, полностью удаляемого из сточных вод после 40 минут окисления реактивом Фентона с УФ-облучением (при pH 3 и молярном соотношении ионов железа (П) и пероксида водорода 1:20] и в процессе щелочного озонирования при pH 11,5.

В [129] отмечается, что данные исследования связаны с тем, что многие виды фармпрепаратов на очистных сооружениях удаляются неэффективно, при поступлении в природные водоисточники и далее в питьевую воду они могут

отрицательно влиять на состояние здоровья. В ходе пилотных экспериментов выходящие СВ озонировались при концентрации O_3 до 2 и более мг/л, установка включала 2 колонны 0,2/4,8 м, соединенные последовательно, в первую через тонкий диспергатор подавался озон, вторая контактная. В СВ до/после озонирования определялись 4 вида эстрогенов и 11 форм других фармпрепаратов, в том числе сульфонамиды и др., их концентрация составляла от 0,5 до 1,5 мкг/л. Установлено, что эффективность удаления находилась в пределах от 90 до 99%, при этом ряд препаратов окислялся не полностью ([до промежуточных продуктов).

В ноябре 2006 г. в Берлине состоялся семинар, посвященный проблеме загрязнения природных водоисточников фармацевтическими препаратами (ФП), а также соединениями, влияние которых на человека аналогично воздействию естественных гормонов. В представленных докладах [130] рассматривались вопросы удаления ФП на очистных сооружениях. Сообщается, что такие ФП, как сульфаметоксазол, карбамазепин, диатризоат на сооружениях не удаляются и переходят в природные источники. При подготовке питьевой воды они могут удаляться методами интенсивного окисления с применением озона, УФ-излучения, мембранными методами и др.

В [131] сообщается, что в декабре 2006 г. в Берлине состоялся семинар, посвященный проблемам защиты природных водоисточников, в частности рассматривался вопрос содержания в их воде следовых количеств загрязнителей антропогенного характера. Среди них в том числе называются фармацевтические препараты (ФП). В исследованиях в частности в качестве тест-объекта использовалась форель радужная. В продолжительных опытах в воде присутствовал ФП дихлофенак в концентрации 5 мкг/л. Установлено, что при этом существенно снижалась репродуктивная функция форели. При подготовке питьевой воды эти загрязнители могут деструктурироваться посредством облучений УФ-радиацией, озонированием, при комбинации этих и других воздействий и т. д.

В [132] сообщается об обследованиях городских очистных сооружений (г. Берлин), выходящие СВ имели в среднем ХПК 40 мг/л, $БПК_5$ 3,8 мг/л. Эти СВ содержали также фармпрепараты 15 видов и эндокринные соединения, среди биологических загрязнителей присутствовали общие и фекальные колиформы и др. В лабораторных экспериментах эти СВ озонировались при дозах O_3 от 0,2 до 1,4 мгO_3/мг растворенного органического углерода. Из фармпрепаратов наибольшей устойчивостью отличались клофибриновая кислота и бензафибрат, содержание общих калиформ несущественно превышало нормативные значения, светопоглощение на волне 254 нм уменьшалось эффективно.

В [133] сообщается, что с выхода очистных сооружений в речную воду поступал ряд фармацевтических препаратов (ФП); среди них идентифицированы 4 бета-блокиратора, один ФП антиэпилептик, 4 антивоспалительных ФП и 3 фторхинолона. Обработка этой речной воды до питьевого качества производилась на пилотной установке, схема которой включала ступени коагуляции с солью железа, скорые песчаные фильтры, ступень озонирования, 2 ступени сорбции/фильтрования с гранулированным активированным углем и ступень обеззараживания посредством УФ-радиации. В целом выходящая вода соответствовала стандартам качества для питьевой воды, но недостаточно эффективно удалялись атенолол и ципрофлоксацин.

В Австралии обследовались 3 системы, в которых осуществлялся рецикл СВ, их доочистка производилась на мембранах обратного осмоса, а также на стадиях озонирования и обработки на биофильтрах с загрузкой в виде гранулированного активированного угля. В поступающих СВ были идентифицированы 11 фармпрепаратов, включая анальгетики и антивоспалительные средства нестероидного типа. На выходе сооружений установлено присутствие в невысоких концентрациях нескольких видов эстрогенов естественного вида и в форме фармпрепаратов, они поступают в СВ с выделениями. Приводятся данные о формах мониторинга и т. д. [134].

В [135] рассматриваются проблемы очистки СВ от производства фармпрепаратов (ФП). Указывается, что многие ФП, их составляющие, а также метаболиты, возникающие в процессах биодеструкции, в условиях городских сооружений удаляются неэффективно, их глубокая деструкция может быть обеспечена, в частности, в процессах окисления с использованием озона. Однако поскольку СВ на входе очистных сооружений содержат комплекс загрязнителей, затраты озона на деструкцию всей смеси являются неэффективными, в связи с чем предлагается озонировать только СВ, содержащие ФП, на месте их образования. В экспериментах с использованием рекламируемой аппаратуры при концентрации озона 5 мг/л наблюдалась полная деструкция модельного ФП в течение 20 мин.

В [136] сообщается о вводе в эксплуатацию установок для производства нескольких фармацевтических препаратов, в частности это капацетабин (КТ) и микофенолатмотефил (ММ). Поскольку КТ и ММ обладали весьма высокой активностью, принято решение СВ от их производства перед передачей на городские сооружения обрабатывать на локальной установке. Сравнивались три метода: окисление в системе УФ-радиация/H_2O_2, озонирование и сорбция на активированном угле, в результате принято озонирование как наиболее эффективный способ деструкции КТ и ММ. В опытах КТ удалялся полностью при O_3 в газе 30 мг/л, ММ удалялся менее эффективно через ряд промежуточных продуктов.

В [137] констатируется, что в настоящее время в природных водоисточниках содержатся значительные количества соединений, обладающих эндокринной активностью: природные и синтетические гормоны, используемые как лекарственные препараты, кроме того, эндокринной активностью обладают многие соединения техногенной природы. Среди последних эстрогеноподобными компонентами являются многие пестициды, алкилфенолы, бисфенол А и др. В связи с высокой эндокринной активностью требуется их удаление при подготовке питьевой воды. В исследованиях использовались природные эстрогены 17бета-эстрадиол, эстрон, эстриол, 17альфа-эстрадиол (контрацептив), а также применяемые в химическом синтезе 4-н-нонилфенол и бисфенол А. Установлено, что полная деструкция данных соединений при озонировании пробы происходила при экспозиции от 5 до 15 мин, в сравнительных опытах в качестве окислителя применялся хлор, установлено, что в этом варианте природные эстрогены деструктировались с меньшей эффективностью.

В [138] сообщается, что карбамазепин (КМ) является лекарственным препаратом (антиэпилептик), широко применяется в странах Европы, через очистные сооружения поступает в природные водоисточники. Обследовались несколько рек и

озер в ФРГ и Швейцарии, содержание в воде КМ составляло от 70 до 500 нг/л. Сделан вывод о необходимости его удаления при подготовке питьевой воды. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность деструкции КМ путем озонирования при концентрации O_3 0,3 мг/л. Установлено, что при этом происходит образование трех основных промежуточных продуктов, которые доступны для биоразложения и могут удаляться в биологическом процессе.

В [139] акционерное общество Roche поручило компании EnviroChemie разработать для нового производства в Мексике метод, который позволит предотвратить выброс экологически токсичных лекарственных отходов в окружающую среду и сточные воды до поступления в общие очистные сооружения. На первом этапе работ были исследованы в лабораторных условиях три метода - UV/H202-окисление, озоновое окисление и адсорбция с помощью активированного угля, кроме того, была произведена их экономическая и экологическая оценка. Сравнение показало, что озонирование является самым эффективным методом безопасного и полного расщепления биологически активных веществ в сточных водах. Вторым этапом проекта является разработка и реализация компанией EnviroChemie концепции промышленной установки на основе существующих данных. Статья описывает этапы проекта и концепцию установки Envochem для удаления биологически активных веществ из сточных вод промышленной установки непосредственно в месте их образования.

В [140] сообщается, что в госпитале применялись различные препараты, обладавшие высокой токсичностью, и имелось инфекционное отделение. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод обеззараживания/детоксикации СВ в окислительном процессе. Первой ступенью очистки СВ являлась анаэробная, далее испытывались два варианта обработки СВ в процессах интенсивного окисления. В первом варианте проба СВ озонировалась и одновременно облучалась от источника УФ-радиации, во втором в СВ дополнительно дозировался катализатор в виде порошка диоксида титана. Сделан вывод о предпочтительности второго варианта, токсичность, определяемая по параметру ЛД50, практически отсутствовала, исходное содержание бактериальной микрофлоры $1{,}7 \times 10^6$/100 мл, после обработки микрофлора не зафиксирована, удельные энергозатраты на обработку СВ 7,5 Втч/л.

В [141] данные исследования связаны с тем, что в медицинских учреждениях при рентгеновском диагностировании применяются препараты, повышающие контрастность изображения. Пациент принимает раствор такого препарата, который впоследствии уходит в канализацию и далее на очистные сооружения. В многочисленных работах сообщается, что эти контрастные препараты (КП) детектируются как в поверхностных, так и подземных источниках, сами по себе КП малотоксичны, но при обеззараживании питьевой воды озонированием образуются токсичные побочные продукты. В экспериментах вода, содержащая иодированные КП, подвергалась озонированию. Установлено, что при pH 7 и 9 концентрация иодсодержащих токсикантов не превышала 0,4 мг/л и с увеличением pH до 12 возрастала до 5,9 мг/л (экспозиция везде 32 мин).

В [142] отмечается, что в настоящее время увеличилось число факторов, отрицательно влияющих на качество воды природных источников, в частности повысился уровень бактериальной и химической загрязненности, в первом случае это распространение таких видов, как легионелла, паразитарных форм про-

стейших и др. Химическими загрязнителями являются соединения техногенной природы, а также медикаменты, сообщается, что в поверхностных водах идентифицировано более 4000 их видов. При мониторинге рекомендуется использовать методы жидкостной хроматографии с масс-спектрометрич. детектированием. Для удаления устойчивых загрязнителей и обеззараживания применяются методы окисления с использованием озона, УФ-радиации в присутствии катализатора и т. д. Приводятся данные о загрязнении рек и озер, указывается, что качество воды в них ухудшается в периоды эвтрофикации.

Таким образом, улучшенные окислительные технологии являются по сути универсальным методом очистки воды от лекарственных препаратов. Использование той или иной технологии определяется природой препарата и требований к качеству очищенной воды.

3.2 Экспериментальные исследования по очистке воды от лекарственных препаратов усовершенствованными окислительными технологиями

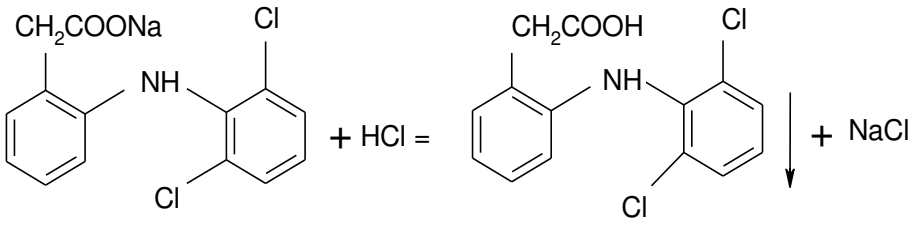
Из анализа литературных данных следует, что в настоящее время широко исследуются пути попадания фармацевтических препаратов, а также средств личной гигиены, производимых в значительных количествах, в подземные и поверхностные водоисточники и пагубное их воздействие на экосистемы, а также опасность перечисленных соединений для питьевого водоснабжения. Активно анализируются возможные аспекты воздействия данных веществ на здоровье человека. Отмечается актуальность и необходимость изучения проблемы рассеивания лекарственных средств в гидросфере планеты и разработке нормативной базы для ее регламентации. Основной причиной попадания лекарственных препаратов в водоемы является их поступление вместе с очищенными и неочищенными сточными водами.

В этой связи были проведены эксперименты по изучению возможности очистки воды от фармацевтических препаратов методами улучшенных окислительных технологий. Исходным веществом для проведения экспериментальных исследований являлся медицинский препарат диклофенак натрия который широко применяется в медицинской практике в качестве противовоспалительного средства.

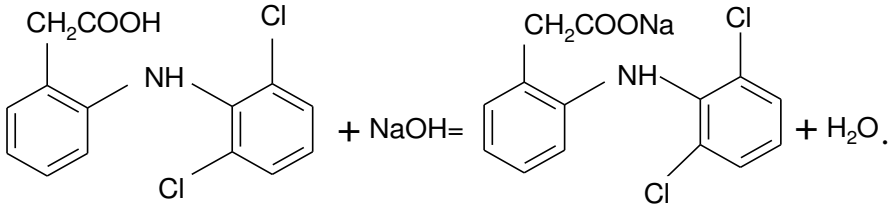
3.2.1 Очистка воды от лекарств на примере диклофенака кислородом в присутствии катализатора диоксида титана

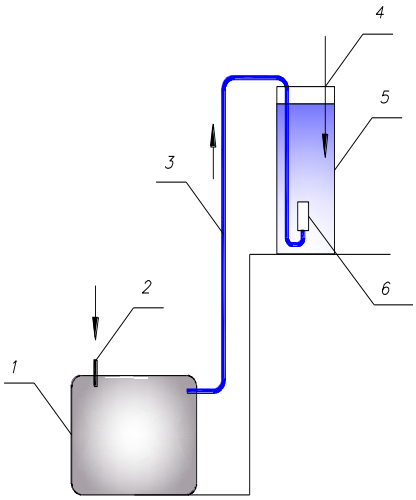
Исходным веществом для проведения экспериментальных исследований являлся медицинский препарат: раствор для инъекций 2,5 % диклофенак натрия, содержащий 75,0 мг диклофенака натрия. Исходное вещество представляло собой прозрачную слегка окрашенную жидкость со слабым запахом спирта бензилового. В состав раствора входили также пропиленгликоль, маннит, спирт бензиловый, натрий пиросульфит, натрий гидроскид и вода [143]. Присутствие столь большого количества различных примесей в исходном веществе могло привести к получению недостоверного результата. С целью исключения ошибки и получения неверного результата были произведены ряд действий с исходным веществом. Из исходного вещества были удалены все примеси (последовательность действий приведена ниже).

Для получения экспериментального образца в исходный раствор была добавлена соляная кислота (HCl) с концентрацией 0,1 моль/дм^3.



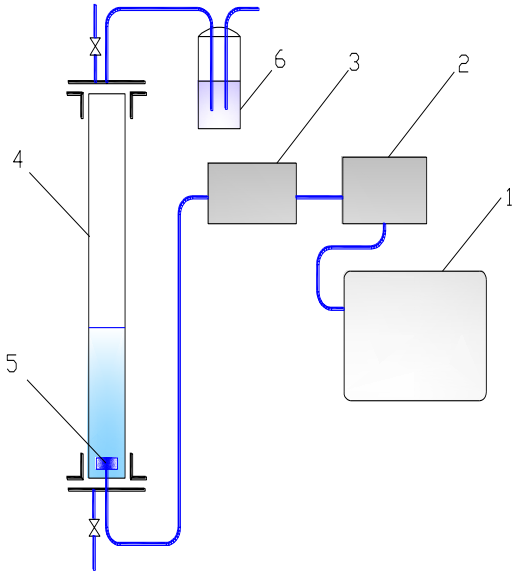
В процессе взаимодействия исходного раствора с соляной кислотой наблюдалось выпадение белого кристаллообразного осадка, данный осадок является кислотой диклофенака (процесс выпадения осадка наблюдался в течение 30 минут). В дальнейшем полученный осадок был промыт дважды дистиллированной водой и высушен. Полученный препарат плохо растворялся в воде, для устранения этого к нему прибавили гидроксид натрия.





1 – концентратор кислорода «Oxy 6000»;
2 – забор атмосферного воздуха;
3 – трубопровод подачи кислорода;
4 – ввод катализатора TiO_2; 5 – реактор;
6 – диспергатор кислорода

Рисунок 3.1 – Схема экспериментальной установки по каталитическому окислению диклофенака кислородом



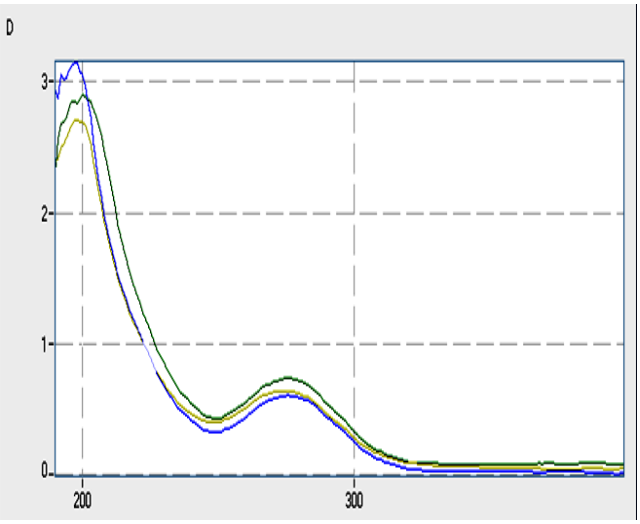
1 – концентратор кислорода;
2 – озонатор «Platon 10/2»;
3 – озонометр «Медозон 254/5»;
4 – реактор; 5 – диспергатор озона;
6 – деструктор остаточного озона

Рисунок 3.2 – Схема экспериментальной установки по окислению диклофенака озоном

Исследования проводились на модельном растворе, содержащем различные концентрации диклофенака (ДКФ). Первоначально был приготовлен раствор с массовой концентрацией 1 г/л, из которого впоследствии готовились рабочие растворы с концентрацией 10 мг/л и 20 мг/л.

В качестве катализатора использовался диоксид титана (TiO_2). Подача кислорода в емкость с исходным раствором осуществлялась в течение 10 минут, после фильтровании был снят спектр на спектофотометре СФ-2000. Исследования каталитического окисления ДКФ пероксидом водорода в присутствии катализатора диоксида марганца проводились в статических условиях при времени обработки 10 минут.

Спектры исходного раствора диклофенака и растворов, обработанных кислородом и пероксидом водорода в присутствии катализаторов приведены на рисунке 3.3.



- спектр исходного раствора с концентрацией диклофенака 20 мг/л;
- спектр раствора, подверженного окислению кислородом в присутствии диоксида титана;
- спектр раствора, подверженного окислению пероксидом водорода в присутствии диоксида марганца

Рисунок 3.3 – Спектры поглощения исследуемых растворов

Максимум светопоглощения наблюдался для ДКФ при длине волны около 195 нм. Обработка кислородом и пероксидом водорода приводит к незначительному уменьшению концентрации диклофенака, при этом пероксид водорода более эффективен. Таким образом, каталитическое окисление диклофенака при обработке кислородом в присутствии диоксида титана и при обработке пероксидом водорода в присутствии диоксида марганца недостаточно эффективно. Для более полного окисления ДКФ были проведены эксперименты по обработке его озоном на установке, схема которой приведена на рисунке 3.2. В опытах использовался раствор с концентрацией 10 мг/л ДКФ. В контактную колонку заливался фиксированный объем исследуемой воды (1 л) и обрабатывался озоном. Количества озона, подаваемого в контактную колонку составляли от 3 до 14 мг на 10 мг ДКФ. Время контакта озона с раствором принималось равным 10 минут. Были использованы различные дозы озона при постоянной исходной концентрации диклофенака в воде 10 мг/л. В первую минуту взаимодействия раствор принимал ярко выраженную окраску желтого цвета, по мере дальнейшего введения озона, более 3 мг/л, окраска исчезала.

Результаты обработки раствора диклофенака различными дозами озона представлены на рисунках 3.4 и 3.5.

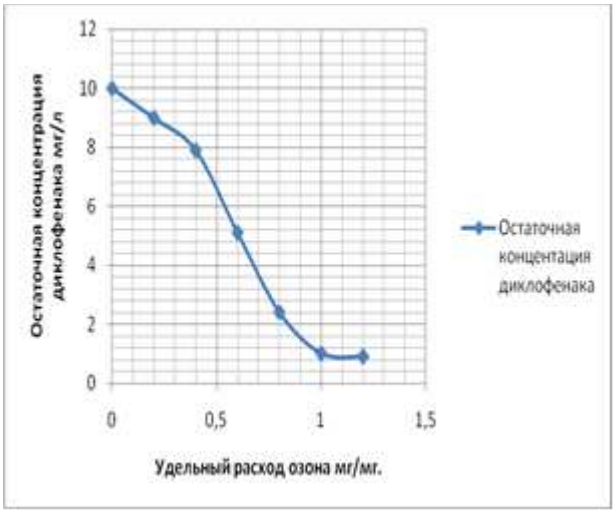


Рисунок 3.4 – Остаточное содержание диклофенака в зависимости от удельного расхода озона

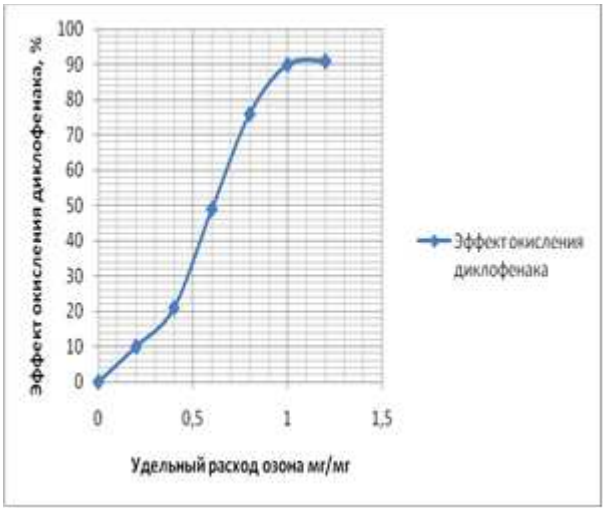


Рисунок 3.5 – Эффект окисления диклофенака в зависимости от удельного расхода озона

Глубина деструкции диклофенака определяется удельной дозой озона, при увеличении которой до 1 мг/мг остаточное содержание ДКФ снижается с 10 до 1 мг/л, т. е. эффект окисления составляет около 90 %. Дальнейшее введение озона приводит к возникновению «грозового запаха», свидетельствующего о наличии свободного, не вступившего в реакцию окислителя. Таким образом, прямое озонирования является наиболее эффективным методом очистки воды от диклофенака [144].

3.3 Теоретические и экспериментальные исследования очистки воды от пестицидов методами улучшенных окислительных технологий.

3.3.1 Основные сведения по классификации пестицидов

Пестицидами называют химические вещества, обладающие токсичными свойствами по отношению к тем или иным живым организмам. Наиболее распространенными группами пестицидов являются: гербициды, применяющиеся для борьбы с сорными растениями; инсектициды - для уничтожения вредных насекомых; фунгициды - для борьбы с болезнями растений.

Пестициды по интенсивности загрязнения ими окружающей среды ряд исследователей ставят на первое место. Масштабы их производства и использования быстро увеличиваются. Существует ряд международных и национальных конвенций, регулирующих оборот пестицидов. Республика Беларусь официально присоединилась к Стокгольмской конвенции «О стойких органических загрязнителях» в феврале 2004 г., приняв с другими государствами обязательства по решению проблемы стойких органических загрязнителей.

Мощным потребителем пестицидов является сельское хозяйство. Непрерывное расширение площадей посева создает благоприятные условия для выживания, размножения и распространения сорняков и вредных насекомых и, как результат, характерные болезни. Химические средства защиты растений, сохраняя урожаи, одновременно способствуют сокращению затрат ручного труда, т. е. являются действенным фактором интенсификации сельского хозяйства. Однако, в связи с циркуляцией в окружающей среде, они могут проникать в атмосферу, почву, воду, а следовательно, находиться в растениях и живых ор-

ганизмах. Масштаб выноса пестицидов определяется количеством, способом и временем внесения препаратов в почву, их растворимостью, устойчивостью к разложению, способностью сорбироваться почвой и мигрировать по ее профилю, интенсивностью эрозионных процессов, типом почв, рельефом местности, объемом и интенсивностью выпадения осадков и т. д. [145].

Природа токсичности пестицидов разнообразна. Установлено влияние пестицидов на иммунную систему, репродуктивную функцию; эмбриотропное, мутагенное, тератогенное, гонадтоксическое, бластомгенное действие, влияние на отдельные системы организма.

Систематическое поступление в организм человека кумулирующихся пестицидов может привести к развитию хронических интоксикаций, способствовать возникновению и протеканию различных патологических состояний. Нежелательное влияние на организм усиливает поступление смеси пестицидов.

В качестве пестицидов используются разнообразные классы органических веществ. Наиболее известными из них являются:

- фосфороорганические соединения;
- производные карбаминовых кислот;
- нитропроизводные фенола;
- производные мочевины;
- хлорорганические соединения;
- арилоксиалкилкарбоновые кислоты и их производные;
- азотсодержащие гетероциклические соединения.

В [145] подробно рассмотрены вопросы деструктивного окисления всех упомянутых классов, выпускаемых до 90-х годов прошлого столетия, в процессах очистки природных и сточных вод.

3.3.2 Краткие литературные сведения по перспективным технологиям очистки воды от пестицидов последнего поколения усовершенствованными окислительными технологиями

Для улучшения качества водопроводной воды путем уменьшения в ней концентрации радионуклидов, тяжелых металлов, пестицидов, болезнетворных бактерий и др. примесей рекомендуется использовать фильтр бытовой безнапорный на основе трековых мембран ФБбн/ТМ-001 [146]. При этом вода сохраняет все важные для здоровья микроэлементы. Основной элемент фильтра состоит из двух трековых мембран и трех полиамидных сеток, скрепленных между собой по периферии с помощью шести рамок из полиэтиленовой пленки. Для отвода чистой воды фильтр комплектуется трубкой ПВХ диаметром 5 мм и длиной 1,5 м.

В [147] приведен обзор существующих методов очистки природных и сточных вод от различных токсичных примесей. Показано, что для эффективного удаления диспергированных и эмульгированных примесей, растворенных ассоциированных молекул (гуминовых и ФК, красителей, ПАВ), а также ионов, которые специфически взаимодействуют с электрогенерированными гидроксидами Al или Fe, можно применять электрохимические методы обработки (электрокоагуляция, электрофлотация и других). Для удаления растворенных низкомолекулярных органических веществ, а также пестицидов, гербицидов, неионогенных ПАВ и др. недиссоциированных молекул, более эффективными являют-

ся окислительные, в том числе и электрохимические окислительные методы (в сочетании с другими физическими и химическими воздействиями) с последующей адсорбцией полученных продуктов активированными углями.

Бутахлор и ронстар [148] являются двумя наиболее используемыми гербицидами на Тайване. Из-за их относительно высокой стабильности они представляют опасность как загрязнители воды. Фоторазложение может быть одним из наиболее простых и экономически выгодных способов удаления пестицидов из окружающей среды. Для абсорбирования энергии света с последующей ее передачей удаляемым веществам используются фотосенсибилизаторы. В данной работе в этом качестве использован диэтиламин. Исследования проводили на образцах воды из реки Донгаанг, содержание пестицидов определяли с помощью газовой хроматографии. Облучение светом проводили в солнечные дни в течение 0, 8, 16, 32 и 64 ч. С увеличением времени экспозиции концентрации обоих гербицидов снижались. Определены периоды полураспада и константы скорости разложения бутахлора и ронстара в отфильтрованной и неотфильтрованной воде. При введении диэтиламина скорости разложения бутахлора и ронстара возрастают, соответственно в 3,1 и 3,2 раза. Уменьшение периодов полураспада в неотфильтрованной воде объясняется ускорением разложения в присутствии органических веществ, которые действуют как фотосенсибилизаторы.

В [149] сообщается, что пестициды с торговой маркой MECOPROP ((RS)-2-(4-хлор-о-толилокси)пропионовая кислота) (ХТПК) находят широкое применение в сельском хозяйстве. ХТПК отличаются высокой устойчивостью, токсичностью и недоступны для биодеструкции. Попадание ХТПК в водоисточники, как поверхностные, так и подземные, приводит к их загрязнению. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции ХТПК в фотокаталитическом процессе, источником УФ-излучения являлась ртутная лампа среднего давления, длина волны 345 нм, катализатор - диоксид титана в форме порошка, процесс велся в потоке кислорода. Показана возможность полной деструкции ХТПК при оптимальных параметрах обработки.

В [150] указывается, что поверхностные водоисточники, в особенности в промышленных регионах, могут содержать значительные количества загрязнителей различного вида, они включают также патогенную микрофлору и т. д. Предлагается в этих случаях при водоподготовке использовать три последовательно включенные системы фильтрования. На ступени ультрафильтрации удаляются коллоидные включения, микроорганизмы и вирусы, при нанофильтрации отделяются пестициды, происходит умягчение воды, и на ступени обратного осмоса производится удаление солей и деионизация.

В [151] процесс электрохимического синтеза окислительной системы проводят в водном растворе серной кислоты с концентрацией 40-96%. Процесс обезвреживания пестицидов в сернокислотной среде состоит в синтезе окислительной системы при пропускании электрического постоянного тока (с плотностью до 1 А/см^2) через раствор, суспензию или эмульсию пестицида в водном растворе серной кислоты и окислении всех органических компонентов. Процесс ведут при температуре не ниже 50°С с целью предотвращения накопления промежуточных пероксидных соединений процесса окисления пестицидов и вплоть до температуры кипения раствора, в зависимости от концентрации раствора серной кислоты, без превышения атмосферного давления. Разработанный

способ позволяет достичь полного окисления всех органических веществ в виде сернокислотного раствора или суспензии и адсорбировать металл на поверхности катода в аппарате электродного типа.

В [152] указывается, что мировое производство хлорированных бензолов имеет весьма значительные масштабы, они применяются при производстве пестицидов, фунгицидов, одорантов и др. В то же время они отличаются устойчивостью и токсичностью. В лабораторных условиях производился эксперимент по деструкции гексахлорбензола (ГХБ) в анаэробном модельном реакторе, величина pH составляла 7,0, температура иловой смеси 30°С, концентрация биомассы 26,8 г/л. Концентрация ГХБ в модельных СВ в период адаптации изменялась от 2 до 50 мг/л, максимальная скорость дехлорирования ГХБ составила 0,30 мг/л сут.

В [153] рассмотрен способ, предназначенный для очистки загрязненной воды, которая образуется при обработке садовых культур, в частности, пестицидами. Схема обработки СВ многоступенчатая, вначале СВ подается в цилиндрическую емкость с мешалкой, в нее дозируется также флокулянт. Далее образовавшаяся смесь отфильтровывается через тканевый фильтр, выполненный в виде мешка, содержание твердой фазы в концентрате до 50%. После промежуточного отстаивания вода подвергается сорбционной доочистке на активированных углях, число ступеней сорбции до 3-х.

Способ [154] предназначен для обработки осадков, в том числе, образующихся при очистке СВ. Указывается, что эти осадки могут содержать в значительных количествах галогенированные углеводороды, пестициды, токсичные химические соединения, а также обладать окрашенностью. Предлагается обрабатывать такие соединения смесью, которая включает металлы с нулевой валентностью, например, железо и соединения серы, например, сульфид железа, при этом содержание железа в смеси должно составлять от 3,7 до 14%. В экспериментах содержание тетрахлорэтилена составляло 50 мг/л, эффективность удаления до 98%.

В [155] представлены технологические характеристики основных баромембранных процессов очистки и разделения водных сред - ультрафильтрации (УФ), нанофильтрации (НФ) и обратного осмоса. УФ установки используются, в основном, для задержания бактерий и вирусов, НФ мембраны удаляют до 95% таких вредных загрязнений, как пестициды, нитраты, галогенсодержащие соединения, мутагенные тяжелые металлы и другие высокотоксичные примеси, а также снижают жесткость воды. Обратноосмотические модули применяются для опреснения, изменения солевого состава и получения высокоочищенной воды. Приведены данные по эффективности удаления загрязнений на мембранных установках "Ручеек" бытового назначения. Установки включают стадии предочистки, мембранное разделение, доочистку от низкомолекулярных органических примесей на угольных фильтрах. Предотвращение вторичного биозаражения осуществляется с помощью УФ стерилизации. Основными разработчиками мембранных систем для подготовки воды питьевого качества являются АО "Мембраны" (г. Владимир), фирма "WATERLAB" на базе НИИ ВОДГЕО (г. Москва) и НПП "Биотехпрогресс" (Ленинградская обл., г. Кириши).

В [156] делается вывод, что с применением на станциях водоподготовки стандартизованного оборудования (имеется в виду, что при этом стандартизуются также методы обработки) может быть улучшено качество подготовки воды, в особенности это относится к станциям с небольшой производительностью. Предлагается стандартизовать следующие методы. Фильтрование через среды, при этом на активиронных углях удерживаются пестициды, на песчаных фильтрах могут удаляться железо, марганец; мутность выходящей воды около 0,5 NFU. Фильтрование на мембранах - микро- и ультрафильтрация, удерживаются коллоиды и паразитарные формы простейших; нанофильтрация – удерживаются бактерии, вирусы, сульфаты, нитраты; обратный осмос – применяется для обессоливания и при подготовке особо чистой воды. Делается вывод, что применение модульной системы позволит комплектовать станции в широком диапазоне производительностей.

Компания Silcarbon Aktivkohle GmbH [157] – один из крупнейших европейских производителей активированных углей – наряду с традиционным сырьем использует в своем производстве скорлупу кокосового ореха. Фирма выпускает четыре типа зернистых активированных углей, которые характеризуются высокими механическими свойствами и адсорбционной способностью и обеспечивают удаление растворимых органических загрязнений (фенолы, пестициды, гербициды и др.), устраняют запахи и улучшают вкусовые свойства воды

В работе [158] разрабатывался процесс подготовки питьевой воды при содержании в исходной воде пестицидов атразин (АТ) и симазин (СМ) в концентрациях по 5 мг/л; при этом испытывались четыре типа мембран для ультрафильтрации. В экспериментах применялись растворы пестицидов в дистиллированной воде, в водопроводной и речной воде. По первому варианту удаление пестицидов с применением наиболее эффективной мембраны составило для АТ 95% и для СМ 81%, по второму и третьему вариантам эффективность удаления как АТ, так и СМ имела несколько большие значения, однако скорость трансмембранного переноса при этом уменьшилась. Эффективность удаления ХПК для этой же мембраны составила 85% при использовании речной воды.

Активированный уголь (АУ) [159] служит для подготовки разных видов воды, в том числе питьевой и технической (питательной воды для котлов, парового конденсата, воды для плавательных бассейнов и т. д.), а также для очистки сточных вод. При подготовке питьевой воды АУ применяется в комбинации с другими способами очистки для удаления растворенных органических соединений, пестицидов, гербицидов и инсектицидов. Посеребренный АУ используется для уничтожения бактерий, в частности, в фильтрах для питьевой воды. Компания "Донау Карбон" предлагает несколько марок АУ с зернами разных размеров и с импрегнированием разной концентрации от 0,05 до 0,5%. Для обработки воды для аквариумов компанией разработаны специальные марки (Гидраффин) зерненого АУ. При очистке конденсата или контактной воды АУ в неподвижном слое применяется для удаления остатков масел или растворителей. Компания "Донау Карбон" предлагает для применения в этих случаях промытый АУ с низким содержанием золы. Для каждого конкретного случае применения АУ специалисты "Донау Карбон" подбирают оптимальный уголь из своего широкого ассортимента

В работе [160] приведен обзор, посвященный последним достижениям в применении нанофотокатализаторов в защите окружающей среды. Приведен фотокаталитический механизм разложения загрязняющих веществ на поверхности катализатора. Проведено исследование применения фотокатализаторов для очистки промышленных сточных вод (производство пестицидов, красителей, бумаги и нефтепродуктов). Обсуждаются перспективы применения фотокатализаторов для очистки питьевой воды и воздуха от загрязнения. Также описано их применение в качестве самоочищающихся покрытий, фотокаталитических дезинфектантов и поглотителей ультрафиолета. В настоящее время наиболее распространенным способом получения фотокатализаторов является комбинация нанотехнологии с традиционными методами.

В [161] описывается способ, предназначенный для очистки СВ различного происхождения, они могут содержать пестициды и другие устойчивые и токсичные соединения. Применяется многоступенчатая схема обработки с использованием ступеней фильтрации, эвапорации и др. Деструкция устойчивых загрязнителей осуществляется с применением электролизера, в приэлектродных процессах образуются гидроксил-радикалы и другие окислительные агенты, обладающие высокой активностью, процессы деструкции протекают при их воздействии. Очистка СВ производится в периодическом режиме по мере накопления СВ во входной емкости, установка включается по сигналу датчика уровня, обработанная СВ может использоваться различным образом.

На основании полученных результатов исследований [162] были сделаны следующие выводы и рекомендации: процесс глубокой фотохимической деструкции хлорорганических пестицидов и антибиотиков независимо от применяемых источников УФ-излучения экономически целесообразно осуществлять только при комплексном воздействии УФ-облучения и внешнего окислителя с корректировкой pH; при этом удельные энергозатраты процесса могут быть снижены до приемлемых величин 0,3-0,9 квт.ч/м^3, делающих его конкурентно способным при сравнении с другими деструктивными методами; метод может быть рекомендован в качестве локального для обезвреживания химзагрязненных сточных вод, а также для глубокой очистки природных и биологически очищенных сточных вод от токсичной хлорорганики, фенолов и нефтепродуктов.

Данные исследования [163] связаны с тем, что СВ в настоящее время во многих случаях содержат загрязнители, относящиеся к группе ксенобиотиков, они отличаются токсичностью и не поддаются биоразложению. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции таких соединений в фотокаталитическом процессе, модельным загрязнителем являлся пестицид паракват (ПК). Модельный реактор представлял собой емкость с погруженным в нее источником УФ-радиации, он размещался в защитном кожухе, на поверхности которого была иммобилизована пленка диоксида титана 35,5-118 нм (катализатор). При времени пребывания модельных СВ в реакторе 12 ч ПК деструктировался с эффективностью 99%, при отсутствии катализатора это значение не превышало 50%, на активность катализатора также влиял способ его иммобилизации.

Указывается [164], что линдан (ЛД) входит в состав пестицидов и является распространенным загрязнителем городских и промышленных СВ, химическое обозначение гамма-хлорциклогексан. В пилотном эксперименте исследовался процесс очистки СВ, содержащих ЛД, на вход установки подавались СВ, в которые дополнительно дозировались различные количества ЛД. Установлено, что большая часть ЛД (от 67 до 91%) сорбировалась первичным осадком, при этом уровень деструкции сорбата составлял от 4 до 26%. Только 0,1-2,8% ЛД концентрировалось на активном иле, определено, что в процессах биодеструкции может быть удалено 61% ЛД, наибольшая эффективность биоразложения наблюдается при возрасте активном ила 23 суток.

В работе [165] рассматриваются вопросы применения мембранных биореакторов (МБР) на городских очистных сооружениях. К достоинствам МБР относится весьма высокое качество очистки, кроме того, в отличие от обычных систем они задерживают тяжелые металлы, пестициды и соединения, обладающие эндокриинной активностью, сообщается о применении МБР на сооружениях с производительностью до 452000 чел. экв. При их эксплуатации существует ряд проблем, в частности в отличие от обычных сооружений они не обеспечивают обработку СВ при пиковых гидравлических нагрузках, отличаются высоким энергопотреблением и т. д. Одним из вариантов решения проблемы является использование комбинированных систем, в плане высоких энергозатрат разрабатываются мембраны с низкими значениями трансмембранных давлений и т. д.

В [166] рассматривается проблема содержания в питьевой воде загрязнителей различного вида, в особенности хлорорганических соединений. Отмечается, что грунтовые воды содержат загрязнители в значительно меньших количествах по сравнению с поверхностными, в которых присутствуют нефтепродукты, ПАВ, тяжелые металлы, пестициды и др. Данные загрязнители могут достаточно эффективно удаляться сорбцией на активированных углях, однако на станциях водоподготовки Украины эти методы в настоящее время практически не применяются. Серьезную опасность для здоровья представляют диоксины, они представлены большим количеством полихлорированных полиароматических соединений, хлорорганические соединения образуются также при обеззараживании воды хлором. Делается вывод о необходимости дооснащения станций водоподготовки сорбционными фильтрами, а также использования альтернативных методов обеззараживания.

Данные исследования [167] связаны с тем, что пестициды, применяемые в сельхозпроизводстве, в результате смывов и инфильтрации поступают в природные водоисточники, для их удаления при подготовке воды используются методы сорбции, однако применение коммерческих сорбентов связано с большими затратами. Исследовалась возможность применения в качестве дешевого сорбента резиновой крошки из отработавших шин, размеры частиц составляли 0,15-0,3 мм, удельная поверхность 0,45-0,78 $м^2$, пористость 0,12-0,14. Модельными загрязнителями являлись гербициды 2,4-дихлор-фенокси-уксусная кислота (1) и атразин (2), исходная концентрация по 4 мг/л. Установлено, что кинетические зависимости при сорбции 1 и 2 практически совпадали, остаточная концентрация при экспозиции 180 мин составила менее 1 мг/л.

В работе [168] отмечается, что эндокринные субстанции (ЭС) обладают высокой активностью и при поступлении в организм человека с питьевой водой нарушают деятельность гормональных систем. ЭС включают природные эндокринные компоненты, синтетические, а также соединения, обладающие эндокринной активностью (пестициды, промышленные химические реагенты и др.). В природные водоисточники ЭС поступают с выходящими СВ очистных сооружений, при смывах с сельхозтерриторий и т. д. В исследованиях использовались 4-н-нонилфенол, бета-эстрадиол, эстрон, эстриол, 17альфа-этинилэстрадиол и прогестерон, они подвергались воздействию окислителя в виде HOCl, при этом хлор присутствовал в избыточных концентрациях. Установлено, что максимальные скорости деструкции ЭС наблюдались при pH 8,5, примененные ЭС деструктировались практически полностью за исключением прогестерона.

Обследовались артезианские скважины в регионе с повышенным содержанием мышьяка [169] в грунтовых водах (ГВ), среднее значение его концентраций составило 187 мкг/л, предельное содержание в соответствии с рекомендациями ВОЗ 10 мкг/л. Кроме того, ГВ содержали пестициды, в том числе дихлорофос, атразин, диазинон. В лабораторных условиях исследовалась возможность удаления этих загрязнителей с использованием мембран для нанофильтрации (МНФ) (применялись 2 типа) и обратного осмоса (МОО), фильтрование велось при давлениях 6, 8 и 10 бар, содержание мышьяка 300 мкг/л, пестицидов 2-4 мг/л. Установлено, что трансмембранный поток составил 58-99 л/м^{2}ч для МНФ и 10,9-16,2 для МОО, эффективность удаления мышьяка 83,1-89,1% для МНФ и 89,9-90,8% для МОО, удаление пестицидов 40,7-39,3% для МНФ и 94,7% для обратного осмоса

Станция водоподготовки [170] находилась в зоне интенсивного земледелия, помимо этого, в данном регионе находилось большое количество животноводческих ферм, другая особенность состояла в том, что данная зона являлась курортной и в летнее время количество населения в ней увеличивалось с 20 до 100 тыс. чел. В результате в речную воду, используемую для подготовки питьевой воды, поступали нитраты, пестициды, вода отличалась также высокой биологической загрязненностью. Произведена реконструкция станции водоподготовки, при этом схема была дополнена ступенями сорбции на порошкообразном активированном угле и мембранного фильтрования на мембранах на ультрафильтрации, при этом задерживались организмы с размером больше 0,01 мкм, удалялись бактерии, вирусы, паразитарные формы простейших. В зимний период производительность станции составляла около 2000 м^3/сут. и в туристический сезон до 8000-18000 м^3/сут.

Разработан способ промышленного получения, изучены свойства и возможные области применения водорастворимого полимерного гуанидина - полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) - основания и его солей [171]. Основными практически важными свойствами ПГМГ является широкий спектр микробиологической активности, низкая токсичность, полная растворимость в воде, биологическая разлагаемость, отсутствие цвета, запаха, коррозионной активности. Полимер и его водные растворы стабильны при хранении в обычных условиях. Установлено наличие комплексообразующих свойств ПГМГ по отношению к веществам различной химической и физической природы, за счет которых он

эффективно извлекает из воды растворенные органические и неорганические примеси, такие как пестициды, тяжелые металлы, в т. ч. радиоактивные. Установлена высокая степень связывания таких токсичных металлов, как Pb, Fe, Cu, Cd, Ni, Be. Способность ПГМГ практически полностью извлекать водорастворимые соединения из очень разбавленных растворов перспективно для его применения в экономически целесообразных и эффективных технологиях очистки питьевой, природных и сточных вод от тяжелых металлов, в том числе радиоактивных. ПГМГ обладает свойствами катионного флокулянта, что позволяет эффективно флокулировать взвеси.

В настоящее время [172] большая часть как грунтовых, так и поверхностных вод загрязнена пестицидами, которые при водоподготовке удаляются сорбцией. Исследовалась возможность применения в качестве дешевых природных сорбентов минералов сапонит (МСП) и бейделлит (МБД), которые насыщены катионами калия, цезия, натрия и кальция и обладают ионообменным качеством. Модельными загрязнителями являлись три гербицида из группы триазинов - атразин (АТ), симазин (СМ) и метрибуцин (МБ). Результаты. Равновесные концентрации при использовании МСП: для АТ 13,9 мг/г МСП, для МБ 1,18 мг/г, для СМ 2,3 мг/г. То же при использовании МБД: 0,9 г/г, 0,56 г/г и 0,38 г/г.

В настоящее время большинство природных водоисточников [173] содержат пестициды, которые необходимо удалять при подготовке питьевой воды. В лабораторных условиях разрабатывался метод удаления из воды пестицидов бентазон (БЗ) и пропанил (ПН) в сорбционном процессе. Модельная вода содержала БЗ и ПН по отдельности и в смеси, сорбент представлял собой ткань с волокнами из активированного угля. Сообщается, что сорбент этого вида отличался весьма высокой сорбционной емкостью. Контроль содержания в растворе БЗ и ПН осуществлялся методом УФ-спектроскопии, их исходное содержание составляло по $4{,}5 \times 10^{-5}$ моль/л, при экспозиции 2 ч конечные концентрации БЗ и ПН составили $1{,}1 \times 10^{-5}$ и $9{,}5 \times 10^{-6}$ моль/л. Сообщается, что механизмы сорбции обоих пестицидов имеют определенные различия.

Фенитротион (ФН) [174] является пестицидом, широко применяется в сельском хозяйстве и поступает в природные водоисточники, отличается устойчивостью и токсичностью. В лабораторных условиях исследовалась возможность удаления ФН в фотокаталитическом процессе, при этом испытывались три окислительные системы: С1, С2 и С3. В С1 комбинировались реактив Фентона (Fe^{3+}/H_2O_2) и УФ-радиация (Fe^{3+}/H_2O_2/УФ); С2 представляла собой комбинацию Fe^{3+}/УФ и С3 H_2O_2/УФ. В экспериментах использовались дистилированная вода и реальная речная, в обоих вариантах наиболее эффективной являлась С1, что объясняется более высокой концентрацией ОН радикалов, деструктурирующих ФН и образующихся в фотокаталитических процессах.

Линурон (ЛН) является пестицидом [175], широко применяется в сельском хозяйстве, синтезируется на базе фенилмочевины, токсичен, устойчив, в водоисточники поступает в результате смывов и инфильтрации. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции ЛН в модифицированном процессе Фентона, модификация состояла в том, что водный раствор, содержащий ЛН, а также реагенты H_2O_2 и соли, включающие Fe(II), дополнительно облучался УФ-радиацией, при этом Fe(II), окислившийся до Fe(III) в ходе де-

струкции ЛН, вновь восстанавливался до формы Fe(II). Исходная концентрация ЛН составляла 10 мг/л, в оптимальных условиях полностью деструктировался через 20 мин с образованием хлоридов, нитратов и аммиака, через 25 ч наблюдалась минерализация с эффективностью более 90%.

Сообщается [176], что СВ от производства пестицида фомезафен отличались высокой загрязненностью и низкой способностью загрязнителей к биодеструкции, основным загрязнителем являлся этот пестицид. СВ имели ХПК 4000-5000 мг/л при $БПК_5$ 50-70 мг/л, pH 3-4, содержание хлоридов 1600-2800 мг/л. В исследованиях разработана схема очистки этих СВ, которая включала ступень электролиза, а также ступени биологической очистки с применением технологий UASB и SBR. Выбор структуры схемы определен тем, что на ступенях электролиза и в анаэробном процессе происходит деструкция загрязнителей с образованием продуктов, которые далее могут быть удалены в аэробном процессе. Ток электролиза составлял 30 $А/м^2$, нагрузка на анаэробную ступень 5 $кгХПК/м^3$сут, на аэробную 0,3 $кгХПК/м^3$сут., в оптимальном варианте остаточное значение ХПК 122 мг/л, $БПК_5$ 53 мг/л, содержание взвешенных веществ 22 мг/л, величина pH 7,2-8,5.

В [177] отмечается, что присутствующие в СВ хлорорганические пестициды отличались токсичностью и низкой способностью к биоразложению, отношение $БПК_5$/ХПК составляло от 0,0177 до 0,175. В лабораторных экспериментах эти СВ обрабатывались в двухступенчатой схеме, первой являлась ступень фотокаталитической деструкции с использованием TiO_2 в качестве катализатора, на второй производилась биоочистка в процессе с активным илом. TiO_2 использовался в виде порошка, в поверхность которого импрегнировался материал с магнитными свойствами с целью дальнейшего удаления частиц в магнитном поле. При облучении модельных СВ от источника УФ-радиации 300 Вт пестициды деструктировались с образованием продуктов, доступных для биоразложения, отношение $БПК_5$/ХПК увеличивалось до 0,466-0,882. При времени пребывания СВ в биологической ступени 80 мин происходило удаление 85% ХПК при исходном значении 550-1500 мг/л.

Исследованы возможности [178] различных окислительных процессов – реакция Фентона, УФ/H_2O_2 и процесс фото-Фентона в удалении таких пестицидов, как фенитротион, диазинон и профенофос с целью выбора оптимального процесса. Исследовано влияние различных параметров: начального pH, соотношения ХПК/H_2O_2, Fe(II)/H_2O_2 и типа фотокатализатора на удаление пестицидов из сточных вод. Кинетические исследования показали, что скорость разложения пестицидов соответствует реакции первого порядка, а суммарные константы реакции зависят от изучаемых параметров. Результаты исследования показали, что наиболее эффективен и экономичен процесс фото-Фентона в кислой среде.

Сообщается [179], что при подготовке питьевой воды находят применение половолоконные мембраны для нанофильтрации (1), в процессах фильтрования удаляются устойчивые органические загрязнители, в частности пестициды и прекурсоры тригалоидметанов. Проводились исследования, в ходе которых фильтрованием на 1 удалялись пестициды, изготовленные на базе ароматических соединений; использовались пестициды 10 видов с содержанием в мо-

дельной воде от 0,045 до 0,194 мг/л, трансмембранное давление на фильтре 0,3 МПа; фильтрование велось в режиме циркуляции исходной воды. Установлено, что существует линейная корреляционная зависимость между логарифмом значения проницаемости мембран для отдельных пестицидов и их молекулярной массой. Эффективность отделения пестицидов достигала 93,8%.

В обзорной публикации [180] рассматриваются различные аспекты проблемы, связанной с загрязнением природных водоисточников пестицидами, как правило, они отличаются устойчивостью и токсичностью, в грунтовые и поверхностные воды поступают со смывами с агроиспользуемых площадей и с неэффективно очищенными СВ. В процессах подготовки питьевой воды пестициды могут деструктироваться в фотокаталитических процессах, в качестве катализатора используется, как правило, диоксид титана в виде порошка или в иммобилизованной форме, в качестве источника УФ-радиации применяется излучатель с длиной волны не более 254 нм. С целью увеличения эффективности процесса в раствор может дозироваться окислитель H_2O_2, деструкция пестицидов происходит при воздействии гидроксил-радикалов и других окислительных агентов, образующихся в данных условиях. Полная минерализация как правило не наблюдается, конечными продуктами являются нетоксичные соединения. Сообщается также, что в естественных условиях пестициды могут деструктироваться в поверхностных источниках при воздействии УФ-составляющей солнечной радиации.

Способ [181] предназначен для подготовки питьевой воды с ее бутилированием. Предложена многоступенчатая схема, вначале вода поступает в фильтр химической очистки, содержащий различные реагенты, в нем происходит деструкция пестицидов, удаляется запах и др. Далее включен фильтр механической очистки, на котором задерживаются частицы. Следующей ступенью является озонатор, в котором производится деструкция устойчивых загрязнителей и происходит частичная инактивация микрофлоры, избыток озона через фильтр с активированным углем отводится в атмосферу, при этом озон трансформируется до кислорода. Окончательное обеззараживание производится посредством УФ-радиации, подготовленная вода разливается в бутыли.

Исследования [182] связаны с тем, что в донных отложениях (ДО) природных водоисточников накапливается так называемый "черный углерод" (ЧУ), это частицы сажи и углеродной массы от сжигания жидких топлив, древесины и др. Показано, что ЧУ эффективно сорбирует присутствующие в воде органические соединения, в том числе пестициды. В лабораторных экспериментах приготавливали ЧУ путем нагрева древесины до 350 и 400°С в атмосфере воздуха и/или водорода. Установлено, что способ приготовления ЧУ несущественно влияет на размер и распределение пор, при адсорбции 1,4-ксилена максимальная сорбционная емкость ЧУ составила $10^{-3,2}$ ммоль/м^2 поверхности адсорбента; для 1,3,5-триэтилбензола это значение $10^{-4,2}$ ммоль/м^2, для 1,2-дихлорбензола, 1,2,3,5-тетраметилбензола и циклогексана эти показатели занимают промежуточные значения.

Отмечается, что вода из поверхностных источников может содержать пестициды, патогенную микрофлору, токсиканты, выделяющиеся в процессах метаболизма микроводорослями, и т. д. Патентуется способ обработки воды [183]

такого вида при одновременном воздействии УФ-радиации, ультразвукового излучения (УЗИ) (2 ступени), при дозировании H_2O_2. В ступени УЗИ с повышенной мощностью возникают микроочаги кавитации с давлением в них до 4000 бар, при их схлопывании образуются импульсы гидравлического удара, разрушающие клетки микрофлоры, устойчивые пестициды и др. Помимо этого, происходит образование радикалов, деструктирующих все названные загрязнители.

В настоящее время в природных водоисточниках содержатся значительные количества соединений, обладающих эндокринной активностью [184]: природные и синтетические гормоны, используемые как лекарственные препараты, кроме того, эндокринной активностью обладают многие соединения техногенной природы. Среди последних эстрогеноподобными компонентами являются многие пестициды, алкилфенолы, бисфенол А и др. В связи с высокой эндокринной активностью требуется их удаление при подготовке питьевой воды. В исследованиях использовались природные эстрогены 17бета-эстрадиол, эстрон, эстриол, 17альфа-эстрадиол (контрацептив), а также применяемые в химическом синтезе 4-н-нонилфенол и бисфенол А. Установлено, что полная деструкция данных соединений при озонировании пробы происходила при экспозиции от 5 до 15 мин, в сравнительных опытах в качестве окислителя применялся хлор, установлено, что в этом варианте природные эстрогены деструктировались с меньшей эффективностью.

Хлорпирифос (ХП) [185] является пестицидом, обладает высокой устойчивостью, присутствует в природных водоисточниках. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции ХП в модифицированном процессе Фентона. Модификация состояла в том, что раствор, содержащий реактив Фентона и ХП, облучался от источника УФ-радиации в виде ртутной лампы высокого давления. Установлено, что в этих условиях происходило образование гидроксил-радикалов и других активных агентов, деструктирующих ХП. Исходная концентрация ХП составляла 10 мг/л, при соотношении концентраций ионов железа и H_2O_2 1/30 и концентрации ионов железа 1 ммоль/л ХП деструктировался на 90,43% в течение 1,25 ч.

Сообщается [186], что при выращивании кукурузы дихлофос (ДФ) применялся в качестве пестицида и затем инфильтрировался в природные водоисточники, ДФ отличается устойчивостью и токсичностью. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции ДФ в фотокаталитическом процессе, вода содержала также ортофосфаты. Проба воды помещалась в аэрируемом реакторе с расположенным по центру УФ-излучателем, в пробу дозировался TiO_2 $6{,}06 \cdot 10^{-5}$ г/мл, длина волн излучения 360-380 нм, содержание ДФ $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль, pH раствора 4,0. Установлено, что деструкция ДФ проходила в несколько стадий, в том числе с образованием в виде промежуточного продукта монометилфосфата, отличающегося токсичностью. Сделан вывод об эффективности метода.

Указывается [187], что вода, поступающая на очистные сооружения, во многих случаях содержит пестициды, соединения фенола, эфиры фталевой кислоты и др. Другой проблемой является присутствие в исходной воде прекурсоров побочных продуктов обеззараживания, которые также необходимо удалять. В ла-

бораторных условиях использовалась цилиндрич. емкость 10 л, на дне которой укладывалась мембрана для нанофильтрации, емкость снабжена мешалкой. Установлено, что удаление из раствора $MgSO_4$ и NaCl происходило при трансмембранных давлениях 0,35-0,75 МПа с эффективностью до 60%. Сделан вывод, что предпочтительный размер пор коммерческих мембран для нанофильтрации не должен быть выше 0,1 нм.

Исследования [188] связаны с тем, что в районах с развитым агросектором могут в значительных количествах применяться пестициды, которые через почву инфильтруются в грунтовые воды (ГВ). Некоторые виды этих пестицидов реагируют с присутствующим в ГВ мышьяком (как с арсенитами, так и с арсенатами), при этом образуются монометиларсенат (ММА) и диметиларсенат (ДМА), токсичность которых превосходит токсичность обеих форм мышьяка. В лабораторных условиях исследовался процесс удаления из ГВ ММА, ДМА, а также As(III) и As(Y) с использованием гранулята железа, размещаемого в колонке 1,8/9,5 см. Установлено, что железо в водной среде окислялось до Fe(II) и Fe(III), эти продукты коррозии сорбировали ММА, ДМА, а также мышьяк. В опытах модельные ГВ содержали As(V), As(III), ММА и ДМА в концентрациях по 1 мг/л, эффективность удаления составила 99,9; 99,8; 99,4 и 31,4%. Присутствие фосфатов ингибировало процессы удаления.

В [188] сообщается о разработке технологий подготовки питьевой воды при проектировании станции производительностью 4500 $м^3$/ч. Вода водоема, предназначенного для обеспечения станции, содержала пестициды, фармацевтические препараты, эндокринные соединения и бромиды до 300-500 мкг/л. В лабораторных и пилотных исследованиях испытывались двухступенчатые схемы подготовки (2 варианта), а в обоих случаях на второй ступени включались установки обратного осмоса. Для первой ступени сравнивались 2 окислительных метода: М1 и М2. По М1 использовалась окислительная система O_3+H_2O_2: по М2 УФ-радиация + H_2O_2. По М1 происходило образование броматов (канцерогены) до 20 мкг/л, путем повышения pH это значение снижалось до 3 мкг/л при норме не более 0,5 мкг/л. В варианте М2 броматы не образовывались, остаточное содержание остальных загрязнителей не превышало санитарных норм. Принято решение об использовании на первой ступени окислительной системы УФ-радиация+H_2O_2.

В настоящее время хлорированные растворители и пестициды являются типичными загрязнителями грунтовых вод (ГВ) [190]. Сообщается о разработке и испытаниях технологической схемы, предназначенной для обработки таких ГВ, установка представляет собой прямоугольную емкость, перегородками разделенную на секции сорбции, флокуляции (обе снабжены мешалками) и тонкослойного отстаивания. В первую секцию подаются специальный сорбент на базе тонкодисперсного активированного угля и коагулянт, во вторую - полимерный флокулянт, имеется петля рециркуляции выход/вход. В экспериментах ГВ содержали три- и тетрахлорэтилен до 110 мкг/л и пестицид атразин, на выходе содержание обоих растворителей в сумме менее 10 мкг/л и атразина менее 0,1 мкг/л.

Сообщается [191], что промышленные СВ содержали алахлор (АЛХ, пестицид) в концентрации более 40 мг/л. АЛХ отличается токсичностью, биоразло-

жению практически не поддается и ингибирует активный ил очистных сооружений. В лабораторных экспериментах разработана двухстадийная схема деструкции АЛХ, на первой стадии СВ обрабатываются ферратом в окислительном процессе при соотношении феррат/АЛХ=2/1, при экспозиции 10 мин отношение значений $БПК_5$/ХПК становится равным 0,35 и при увеличении экспозиции до 20 мин возрастает до более чем 0,87, однако полной минерализации не происходит. На второй стадии полученные продукты обрабатываются в процессе с активным илом, при этом АЛХ удаляется на 97%.

Результаты экспериментов [192] показали, что применение фотоэлектрокатализа позволяет эффективно снижать ХПК сточных вод. Сравнение простого фотокатализа или простого электрокатализа показывает фотоэлектрокатализ значительно эффективнее чем оба предыдущих метода, причем наблюдается синергетический эффект (96%), а снижение ХПК увеличивается до >80%. Генерируемые в процессе фотоэлектрокатализа $OH^{\square}$-радикалы разлагают пестицид метадитион до органических кислот, что вызывает уменьшение pH сточных вод. Электролит NaCl более эффективен, чем Na_2SO_4. Метод позволяет снизить токсичность сточных вод и может применяться перед биологичечкой очисткой.

В настоящее время в природные водоисточники поступают различные устойчивые и токсичные загрязнители, например, пестициды которые необходимо удалять при подготовке питьевой воды. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции бензофенона (БФ), 10 мг/л. Вода подвергалась озонированию в присутствии катализатора[193]. Реактор представлял собой цилиндр с внутренним диаметра 50 мм и объемом 3 л, его внутренняя керамическая поверхность имела ячеистую структуру, в которую импрегнировались соединения марганца, железа, калия, что обеспечивало высокую каталитическую активность; через реактор прокачивался озонсодержащий газ. При совместном влиянии всех факторов деструкция БФ достигала 90%.

Сообщается, что метилкарбаматы широко применяются в качестве инсектицидов в агросекторе и садоводстве, в результате инфильтрации они поступают в грунтовые воды (ГВ) [194]. Водоносные пласты с ГВ в составе различных минералов содержат также смектиты (СМ), относящиеся к группе монтморрилонитов. В лабораторных условиях исследовались процессы сорбционного удаления из ГВ пестицида карбарила (КБ) на СМ. КБ, 1-нафтил-N-метилкарбомат, относится к классу метилкарбаматов, в модельных ГВ присутствовал в концентрациях от 88 до 56 мг/л, в качестве адсорбента использовались СМ четырех видов. Эффективность удаления КБ достигала 97% при сорбционно емкости СМ до30 мгКБ/г, при спектроскопических исследованиях растворов с КБ его присутствие определялось на волнах 1635 и 1772 нм.

Для рек Кубани характерно повышенное содержание взвешенных веществ, органических загрязнений (фенолов до 0,008 мг/л, нефтепродуктов до 0,64 мг/л, пестицидов до 0,01 мг/л, СПАВ - 0,04 мг/л). Из неорганических загрязнений особое место занимают медь (до 1 мг/л) и соли тяжелых металлов. Существующие технологические схемы очистки воды на водопроводах г. Ростова-на-Дону, Анапы, Таганрога, районного центра Покровское, запроектированных и построенных еще в 60-е годы XX века и ранее, не могут справляться с повышенными загрязнениями природного и антропогенного характера, что и под-

тверждает анализ работы сооружений [195]. Для повышения барьерной роли на очистных сооружениях предлагается применять первичное и вторичное озонирование с последующей обработкой на сорбционных фильтрах. Для повышения эффективности и надежности работы рекомендуется реконструкция существующих сооружений с целью создания на их основе осветлителей с выделенной зоной реакции и автоматической системой удаления осадка. Такое решение успешно внедрено и апробировано на водопроводах районного центра Покровское и консервного завода г. Семикаракорска. Внедрение камер хлопьеобразования со взвешенным слоем осадка и с выделенной зоной реакции на водопроводе г. Анапы позволило улучшить качество воды, повысить надежность эксплуатации и производительность станции на 10 тыс. $м^3$/сутки.

Способ [196] предназначен для обработки водопроводной воды, не отвечающей нормам качества. Фильтр имеет цилиндрические корпус и устанавливается на выходе крана, расположенного в мойке, в нем находятся фильтрующие слои, содержащие гранулят медноцинкового сплава, тонкопористый блок из углеродного материала, ионообменная смола, гранулированный активированный уголь и гранулированный активированный кальцит. Металлический гранулят предназначен для удаления хлора и тяжелых металлов, кальцит предназначен для нормализации pH, в остальных слоях удаляются запах, окрашенность, цисты, простейшие, пестициды, мышьяк и тригалоидметаны.

Сообщается [197], что пестицид дихлорфеноксиуксусная кислота (ДФК) широко применяется в сельском хозяйстве, поступает в природные водоисточники, должна удаляться при подготовке питьевой воды. В лабораторных исследованиях разрабатывался метод деструкции ДФК в электрохимическом процессе, при этом окислителем являлся пероксид водорода H_2O_2, генерировавшийся в приэлектродных реакциях, он использовался в фотокаталитической системе с облучением раствора УФ-радиацией в присутствии Fe^{2+}. Максимум продукции пероксида водорода наблюдался при потенциале -1,6 В, в оптимальном режиме эффективность удаления ДФК достигала 70%.

Вода поверхностных источников, применяемых при подготовке воды питьевой, во многих случаях содержит водорастворимые пестициды (ПЦ) [198], поступающие со смывами с сельхозполей. Исследовалась возможность деструкции этих ПЦ в фотокаталитическом процессе с использованием энергии солнечной радиации. Реактор имел емкость 75 л и в его объеме концентрировалось солнечное излучение, передаваемое от трех параболических зеркал, в реактор подавались $Fe(II)+H_2O_2$ (реактив Фентона) и катализатор в виде TiO_2 200 мг/л. Применялись ПЦ пяти видов 50 мг/л, при этом наблюдалась их практически полная минерализация.

Сообщается [199], что промышленные СВ содержали пестицид атразин, отличающийся устойчивостью и токсичностью. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность его деструкции при одновременном воздействии излучений двух видов; модельный реактор, содержавший раствор атразина, подвергался воздействию микроволнового излучения, а источником УФ-радиации являлась безэлектродная ртутная лампа, отличавшаяся повышенной интенсивностью излучения. Установлено, что в данном процессе атразин де-

структировался полностью, при исходной концентрации 10 мг/л время полудеструкции составляло 1,2 мин.

В [200] разрабатывался метод очистки СВ, в состав которых входили пестициды алахлор, атразин, хлорфенвинфос, диурон и изопротурон, а также несколько продуктов, применявшихся в фармпроизводстве (все компоненты в виде смеси). Выбор пестицидов определялся тем, что они входили в список наиболее токсичных и устойчивых препаратов, применяющихся в агросекторе стран Евросоюза. В пилотном эксперименте разрабатывался метод деструкции этих загрязнителей в процессе озонирования, причем доочистка СВ производилась в биологическом процессе, сообщается о глубоком удалении присутствующих в модельных СВ загрязнителей.

В [201] сообщается об испытаниях пилотной системы в виде горизонтального биофильтра, находящегося в грунте ниже поверхности почвы, загрузкой являлся гравий. Оценивалась эффективность системы при удалении соединений различных классов, среди них называются хлорорганические соединения, фосфорорганические, фенолы, пестициды и др. По результатам эксперимента к группе 1 (эффективность деструкции более 90%) отнесены линдан, пентахлорфенол, эндосульфан и пентахлорбензол. Группа 2, удаление 80-90%, это алахлор и хлорпирифос. Группа 3, около 20%, мекопроп и симазин. Группа 4, очень низкое удаление, клофибриновая кислота и диурон.

Фосфорорганические пестициды [202]после применения поступают в природные водоисточники, используемые при подготовке питьевой воды, и далее существует проблема их удаления при подготовке этой воды. В лабораторных экспериментах в качестве модельного пестицида использовался хлопирифос, который подвергался воздействию хлора и гипохлористой кислоты (имитация обеззараживания), при этом на разных стадиях происходило образование хлорпирифосоксона и 3,5,6-трихлоро-2-пиридинола, который являлся конечным нетоксичным продуктом. Установлено, что на процессы трансформации наибольшее влияние оказывала величина pH.

2,4-дихлорфенол (ДХФ) является распространенным загрязнителем природных вод [203], присутствует в пестицидах и др., содержание в питьевой воде нормируется. Представлена лабораторная модель, предназначенная для эффективного удаления ДХФ в фотоэлектрохимическом окислительном процессе. Она представляет собой трехэлектродную электрохимическую ячейку, катод выполнен из графита со структурой войлока. Один анодный электрод выполнен из титана, на втором имеется напыление из TiO_2, ячейка облучается УФ-радиацией 286 нм. Содержание ДХФ до 15 мг/л, удаление более 93% посредством окислительных агентов, генерирующихся в электродной системе.

Пестицид Vydine рассматривается министерством ОС Иордании как основной загрязнитель воды, растворяющийся в ней в пределах 25 мг на 1 л. Предложена солнечная установка [204], обеспечивающая деградацию этого пестицида за счет воздействия ультрафиолета солнечного излучения в комплексе с воздействием H_2O_2 или Fe(II). Представлены результаты испытаний установки и их обсуждение.

Рассматриваются [205] возможности сорбционного удаления пестицидов из природных вод. В представленных исследованиях были выделены следующие

классы пестицидов: основанные на применении гексахлорциклогексана, на применении гексахлорбициклогептена и на применении р,р'-бифенила. Содержание пестицидов каждого класса изменялось от 0,06 до 0,27 мкг/мл. Применялись сорбенты различных видов. Установлено, что наибольшей эффективностью обладали циклодекстрин-кремниевые нанокомпозиты, которые обладали наибольшим сродством к пестицидам третьей группы.

В лабораторных экспериментах [206] исследовалась возможность удаления из СВ фосфорорганических пестицидов с использованием в качестве дешевых сорбентов отходов пищевой промышленности и растительного сырья. Применялись пестициды хлорпирифос, профенофос, метилпаратион и малатион, как сорбенты использовались скорлупа кокосового ореха, шелуха от очистки риса, скорлупа арахиса и торф. Содержание органического углерода в биомассе сорбента составляло от 35,4 до 45,4%, диапазон pH СВ от 3 до 7. В экспериментах сорбент размещался в колонке, скорость фильтрования варьировалась, установлено, что сорбционная емкость коррелирует с содержанием органического углерода в биомассе сорбента, скорлупа кокосового ореха и арахиса обеспечивали несколько большую эффективность при сорбции.

Промышленные СВ [207] производства пестицидов имели ХПК 2130-5630 мг/л, содержали общий органический углерод (ООУ) 249-1383 мг/л, пестициды 20,6-39 мг/л, взвешенные вещества 239-517 мг/л, загрязнители неэффективно деструктировались в биологических процессах (БПК/ХПК около 0,1). В лабораторных экспериментах разработан двухступенчатый метод очистки этих СВ. На первой ступени реализуется модифицированный процесс Фентона, на второй, биологической, производится доочистка. Модификация заключается в том, что в реактор с СВ дозируется реактив Фентона, при этом СВ дополнительно облучаются от источника УФ-радиации. Общая эффективность удаления взвешенных веществ 97,33%, ХПК 99,2%, ООУ 97,3%, пестицидов 100%, $P_{общ}$ 78,2%, $N_{общ}$ 89,8%.

Исследован [208] прямой и непрямой фотолиз остатков атразина (I), имазакина (II), ипродиона (III) в водных растворах облучением УФ и видимым светом (280-480 нм) в присутствии в качестве фотокатализаторов фульвовых кислот и диоксида титана (концентрацией от 1 до 150 мг/л и от 10 до 150 мг/л соответственно). Методами спектроскопии и пульсирующей полярографии доказано полное разложение I-III после 2 ч облучения. Показано, что присутствие фульвиновых кислот позволяет увеличить эффективность разложения I и III при концентрации выше 30 мг/л (для I) и ниже 10 мг/л (для III), а диоксида титана – увеличить эффективность разложения I и III до 40%. Методом ЭПР доказан радикальный механизм фотолиза I-III.

Сообщается [209], что промышленные СВ содержали пестицид дельтаметрин (ДМ), обладающий высокой устойчивостью. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод удаления ДМ в двухступенчатой схеме, первой являлась ступень интенсивного окисления, второй – ступень биоочистки. В первой ступени применялись озон и комбинация O_3/УФ-радиация, ДМ удалялся при этом на 90 и 100% соответственно, проблемой являлось то, что другие соединения, оцениваемые по ХПК, удалялись только на 20%, они представляли собой продукты деструкции ДМ. В окончательном варианте применялась комбинация O_3/УФ плюс ступень биоочистки, при этом удаление ХПК превышало 95%.

В [210] приводятся результаты исследований по очистке сточных вод от органических загрязнителей, а также широко используемых в сельском хозяйстве Армении пестицидов отходами промышленности цветной металлургии. Выявлено, что отходы прокатной медной окалины могут найти применение для адсорбции фенола, нитробензола, смеси БТЕКс (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы) из органических и водных растворов. Более того, низкая цена отходов может служить основой для широкого их использования. Количество адсорбируемых веществ определялось ультрафиолетовой спектроскопией (УФ-VIS), методом жидкостной хроматографии, а для органических растворителей также рефрактометрическим способом. Количество адсорбированного загрязнителя в случае пестицидов рассчитывалось как разница между общим количеством загрязнителя, добавленного в изначальный раствор, и его остатком в конечном растворе.

В агропроизводстве Мексики [211] широко применяется пестицид метилпаратион (МП), обладающий высокой токсичностью, так же как и продукты его разложения. При инфильтрации МП в речную воду последняя становится непригодной для использования в качестве питьевой. Проведены эксперименты, в которых перед сбросом воды с МП в реку она предварительно проходила через участок, засаженный одним из местных видов высшей водной растительности (ВВР), экспозиция составляла от 0 до 14 суток. Установлено, что биомасса ВВР накапливала МП, однако его содержание на выходе не превышало нормативов, при этом содержание хлорофилла и активность фермента глутатион S-трансфераза, участвовавшего в расщеплении МП, незначительно отличались от значений в контроле.

Исследования [212] связаны с тем, что в сельской местности в условиях интенсивного сельхозпроизводства с применением пестицидов последние инфильтрируются через почвы, поступают в речные системы и вызывают их загрязнение. Предложена схема, в соответствии с которой дренажные воды от полей отводятся в траншеи, заполненные листвой. При проходе через эти траншеи происходит деструкция пестицидов, после этого вода отводится в реку. В экспериментальной системе использовались следующие гербициды: изопротурон, диурон и дифлуфеникан. Установлено, что первой стадией является сорбция, при этом в процессах деструкции участвует также микрофлора почвы траншеи. Сообщается об эффективности метода.

Пестицид бутахлор применяется в сельском хозяйстве, отличается высокой устойчивостью, биоразложению практически не поддается, инфильтрируется в поверхностные источники, при подготовке питьевой воды должен удаляться. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод удаления бутахлора в фотокаталитическом процессе. В качестве катализатора использовался TiO_2, иммобилизованный на наночастицах носителя. Раствор облучался от источника УФ-радиации, в него дозировался H_2O_2. В оптимальных условиях наблюдалась полная минерализация бутахлора.

В настоящее время поверхностные водоисточники (реки, озера, морские, в особенности прибрежные, акватории) во многих случаях содержат загрязнители в виде углеводородов, удобрений, пестицидов и др. [214]. Патентуется способ нейтрализации этих компонентов, который состоит в том, что они связываются с образованием скелетоподобных кальцинированных структур, при этом

исходным источником реагентов являются природные кальцийсодержащие материалы: скелеты животных, выделяющиеся на бойнях; оболочки моллюсков, ракообразных и др. Они подвергаются термообработке с целью удаления органической составляющей при температурах до 1300 C^0 и измельчению.

Трихлозан (ТЗ) применяется при изготовлении пестицидов, в следовых количествах присутствует в морской воде, воде пресноводных источников, его содержание в питьевой воде нормируется [215]. В лабораторных условиях разрабатывался процесс удаления ТЗ из воды с использованием ультразвукового излучения (УЗИ) 80 кГц; применялся источник УЗИ направленного действия, приводимая мощность 135 Вт. В опытах с УЗИ ТЗ содержался в водных пробах различного вида, при этом константа скорости деструкции ТЗ при исходном содержании 5 мкг/л была максимальна для проб с морской водой; далее следовали раствор NaCl 3,5%, деионизированная вода и речная вода на урбанизированной территории.

Исследования [216] связаны с тем, что поверхностные воды, применяемые для подготовки воды питьевой, во многих случаях содержат пестициды, используемые в сельхозпроизводстве. В приводимом примере модельным пестицидом являлся широко применяемый изопротурон (ИП). Подготовка содержащей его воды включала стадии коагуляции/осаждения (для удаления мутности), далее следовала стадия сорбции на порошкообразном активированном угле, который выполнялся на базе ореховой скорлупы; сорбционная емкость в среднем 69,4 мг/г по ИП. Окончательная обработка производилась на ступенях нанофильтрации и обратного осмоса; подготовленная вода соответствовала стандартам качества для питьевой воды.

В [217] сообщается, что в сельском хозяйстве Индии широко применяется пестицид изопротурон (ИП), отличающийся токсичностью; при смывах он поступает в поверхностные источники, вода которых используется при подготовке воды питьевой. В экспериментах пробы воды отбирались в различных регионах, на базе предварительных опытов предложена комбинированная схема обработки поверхностных вод. На ее входе включалась ступень коагуляции, за которой следовала ступень сорбции на активированном угле. Последний имел порошкообразную форму и выполнялся на базе ореховой скорлупы; приведенная схема применялась для предварительной обработки воды, основной являлась ступень нанофильтрации. Сообщается, что подготовленная таким образом питьевая вода соответствовала стандартам качества. При необходимости включается дополнительно ступень обратного осмоса. ИП удалялся практически полностью.

Сообщается [218], что пестициды вида ДДТ исключены из применения уже в течение длительного времени, однако они содержатся в почвах в остаточных количествах и при инфильтрации/смывах поступают в водоисточники. Исследовалась возможность окислительной деструкции ДДТ в процессе Фентона с использованием в качестве катализатора железа(0). Контроль процесса осуществлялся методом жидкостной хроматографии с детектированием средствами фотометрии. Установлено, что скорость деструкции ДДТ зависела от его вида; с экономической точки зрения данный метод предпочтителен по сравнению с известными и может быть эффективно использован при восстановлении качества природных вод.

3.3.3 Экспериментальные исследования по очистке воды от пестицидов усовершенствованными окислительными технологиями на примере имидаклоприда (ИМД).

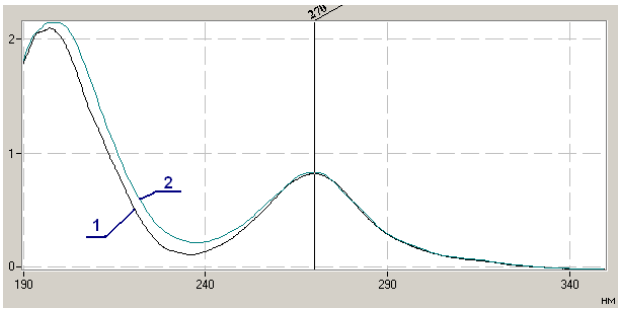
3.3.3.1 Очистка воды от ИМД прямым озонированием

В качестве образца для исследования очистки воды от пестицидов использовался препарат имидаклоприд (ИМД). Имидаклоприд является действующим веществом отечественных препаратов, таких как: Танрек, Корадо, Конфидор Экстра, Искра Золотая, Зубр, Колорадо, Когинор, Варрант, Биотлин, Командор, Табу, Чинук, Престиж и др. польских препаратов: Nuprid, ProAgro, Gaucho 350 FS, Mospilan 20 SP, Calypso 480, SC Montur 190 FS, Chinook .

Были проведены эксперименты по интенсификации очистки воды от имидаклоприда усовершенствованными окислительными технологиями:

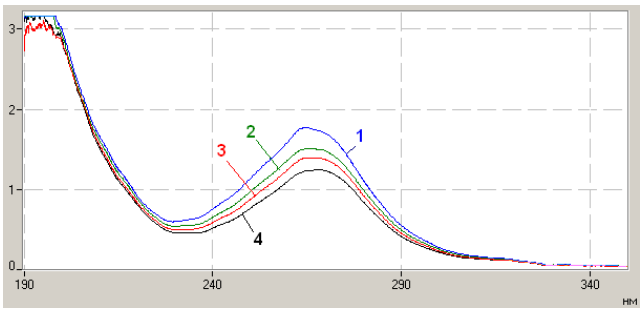
- прямым озонированием;
- озонированием с электрогидравлическим ударом;
- ультрафиолетовым облучением.

Эксперименты с пероксидом водорода проводились при различных значениях pH (от 2 до 10), в присутствии различных катализаторов: диоксида титана (TiO_2), диоксида марганца (MnO_2), соли железа (II). Во всех случаях изменений концентраций ИМД в растворе не наблюдалось (рис. 39).



1 – исходный раствор имидаклоприда 10 мг/л, 2 – имидаклоприд + H_2O_2

Рисунок 3.6 – Спектрограммы раствора имидаклоприда при обработке H_2O_2



1 – исходный раствор имидаклоприда 20 мг/л; 2 – спектрограмма через 1 минуту от начала озонирования; 3 – спектрограмма через 3 минуты от начала озонирования; 4 – через 5 минут от начала озонирования

Рисунок 3.7 – Спектрограммы раствора имидаклоприда в процессе озонирования

Исследования по очистке воды от ИМД прямым озонированием проводились на его растворе концентрацией 20 мг/л, доза озона составляла 20 мг/л, что соответствовало соотношению имидаклоприда к озону 1:1. Контроль за изменением концентрации имидаклоприда осуществлялся с помощью спектрофотометра в ультрафиолетовой области спектра. По истечении 5 минут эффект очистки составил около 40 % (рис. 3.7).

3.3.3.2 Очистка воды от ИМД озонированием с электрогидравлическим ударом

В лабораторных условиях была предпринята попытка иинтенсифицировать процесс очистки воды от имидаклоприда озоном электрогидравлическим ударом. Электрическая схема лабораторной установки приведена на рис. 3.8.

Напряжение на конденсаторе повышалось до значения, при котором происходил самопроизвольный пробой воздушного промежутка, и вся энергия, запа-

сенная в конденсаторе, мгновенно поступала на рабочий промежуток в жидкости, где выделялась в виде короткого электрического импульса большой мощности. Далее, процесс при заданной емкости и напряжении повторялся с частотой 3-5 секунд. Емкость конденсатора в источнике импульсов лабораторной установке С=0,25 мкф, напряжение заряда конденсатора U=27000 В, расстояние между электродами в жидкости 20 мм.

Озон дозировался в соотношении: на 1 мг имидаклоприда 1 мг озона. В течение 1 минуты раствор имидаклоприда с озоном обрабатывался высоковольтными разрядами. Спектр обработанного раствора приведен на рисунке 3.11. По сравнению с прямым озонированием (при продолжительности контакта 1 мин) эффект очистки увеличился с 25% до 35%, что свидетельствует о нецелесообразности использования электрогидравлического удара в данной технологии ввиду значительного увеличения затрат энергии.

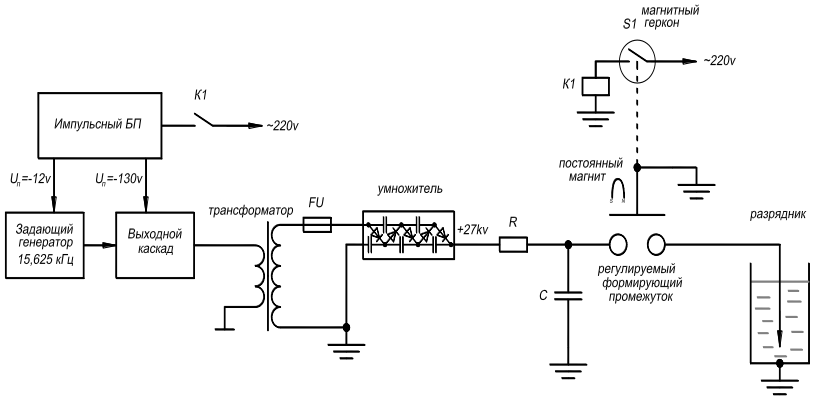


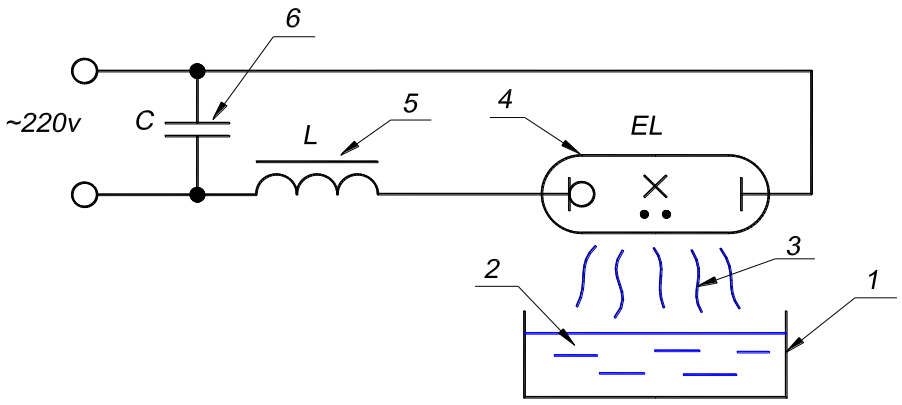
***Рисунок 3.8** – Электрическая схема лабораторной установки*

3.3.3.3 Очистка воды от ИМД ультрафиолетовым облучением

В качестве источника УФ использовалась кварцевая аргоно-ртутная горелка (рис. 3.10).

Рисунок 3.9 – Лампа ДРЛ-250 (слева), кварцевая ртутно-аргоновая горелка (справа)

Эксперименты выполнялись на установке, электрическая схема которой приведена на рис. 3.10.

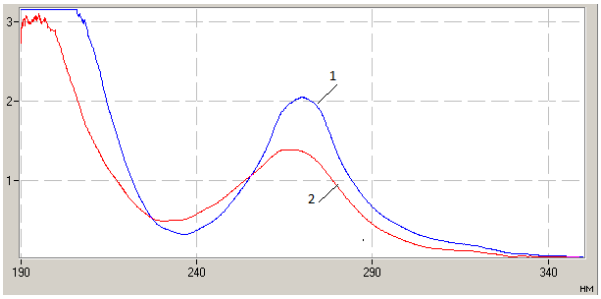


1 – чашка Петри; 2 – раствор имидаклоприда; 3 – ультрафиолетовое излучение; 4 – кварцевая горелка ДРЛ-250; 5 – дроссель; 6 – конденсатор

Рисунок 3.10 – Схема экспериментальной установки

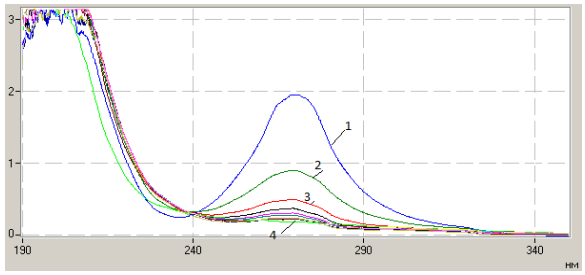
Наиболее эффективно деструкция ИМД протекает в течение первых 20 секунд (рис. 3.12), при этом эффект составляет около 80%, затем процесс замедляется, что можно объяснить тем, что при больших концентрациях большая вероятность попадания квантов в молекулы исходного вещества.

Из результатов исследований видно, что фотолиз имидаклоприда под действием УФ протекает достаточно быстро, это позволяет производить деструкцию этого пестицида в установках проточного типа [219].



1 – спектр исходного раствора имидаклоприда 20 мг/л, 2 – спектр раствора обработанного озоном и электрогидравлическим ударом

Рисунок 3.11 – Спектры растворов ИМД, обработанных озоном и электрогидравлическим ударом



1 – спектр исходного раствора имидаклоприда 20 мг/л, 2 – спектр раствора обработанного УФ в течение 10 с, 3 – то же в течение 20 с, 4 – то же в течение 90 с

Рисунок 3.12 – Спектры растворов ИМД, обработанных УФ-излучением

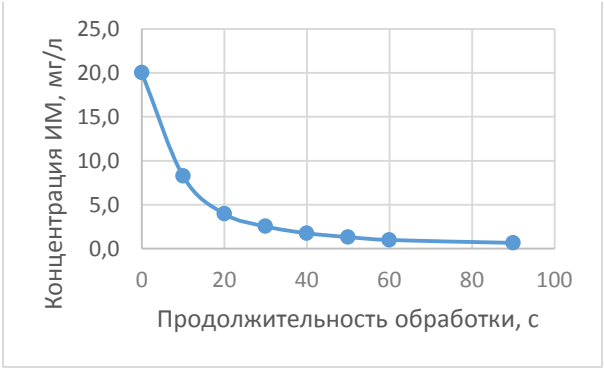


Рисунок 3.13 – Деструкция ИМД обработкой УФ-излучением

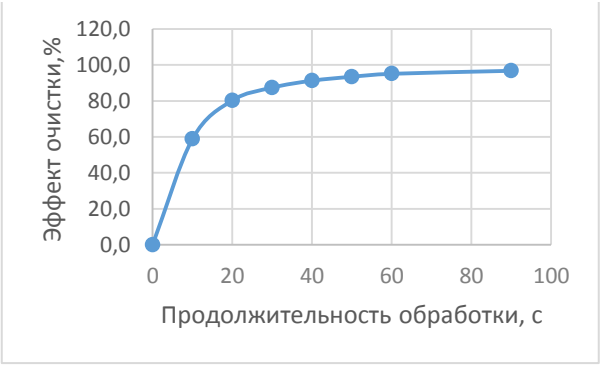


Рисунок 3.14 – Эффект деструкции ИМД обработкой УФ-излучением

3.4 Исследования очистки воды от нитратов методами улучшенных технологий

Подземные воды являются основными источниками хозяйственно-питьевого водоснабжения в Республике Беларусь. На их долю приходится до 95% питьевого водоснабжения. За последние 2-3 десятилетия в сельской местности с активным земледелием наблюдается увеличение минерализации грунтовых вод в среднем со 190 (естественный фон) до 366 мг/л, при этом средняя массовая концентрация нитратов составляет 140 мг/л [220], что в 3 раза превышает допустимый уровень (45 мг/л) [221].

Присутствие в воде, используемой для питьевого водоснабжения, минеральных азотсодержащих соединений (аммоний, нитраты, нитриты) приводит к заболеванию водороднитратной метгемоглобинемией и развитию различных степеней кислородного голодания организма.

Азотсодержащие вещества попадают в систему грунтовых вод из различных источников, естественных или антропогенных. Источники загрязнения могут быть локальными или носить площадный характер. Главными естественными источниками являются: почвенный азот, богатые азотом биологические отложения и атмосферные осадки. Основными источниками антропогенной деятельности, активно влияющими на состав грунтовых вод, являются азотные удобрения, дренажные воды септических бассейнов, животноводческие фермы, места сброса хозяйственных и промышленных сточных вод. Это привело к прогрессивно ухудшающемуся состоянию подземных вод, в частности, к загрязнению нитратами и нитритами в концентрациях обычно 2 – 3 ПДК, но иногда достигающих уровня 10 – 16 ПДК [221].

В 2015 г. основными показателями, определяющими загрязнение грунтовых и артезианских вод Республики Беларусь, являлись *азот аммонийный*, *нитраты* и *окисляемость перманганатная*. Наибольшее количество водных проб с повышенным содержанием нитрат-ионов выявлено в бассейнах рек Днепра (грунтовые и артезианские воды), Западного Буга и Припяти (грунтовые воды) [1].

Брестская область, обладая значительными ресурсами пресных вод, в то же время, в сфере водопотребления имеет тот же круг проблем, что и многие другие регионы республики.

Увеличение и накопление азотсодержащих соединений в природных водах нашей республики и за ее пределами требует как снятия антропогенных нагрузок, так и улучшения качества питьевой воды путем применения прогрессивных и экономичных методов водоподготовки [222, 223].

В Республике Беларусь большинство городских и хозяйственных объектов оснащены очистными сооружениями, однако вследствие перегрузки, износа оборудования, а также несоответствия технологий производства и очистки многие из них работают недостаточно эффективно. Многие сельские населенные пункты нуждаются в улучшении инженерного благоустройства, в них отсутствуют централизованные системы водоснабжения, сбора и отвода сточных вод. Следует отметить, что в последние годы отмечается тенденция к уменьшению объемов сброса соединений азота [221]. Так, по сравнению с 2012 г. их суммарное поступление в водные объекты страны сократилось на 0,5 тыс. т.

При кажущемся водном благополучии Брестской области с точки зрения количественной обеспеченности хозяйственная деятельность все чаще вносит свои

поправки в качество водных объектов, что необходимо учитывать на перспективу. Длительность протекания процессов загрязнения обусловила и значительную глубину его проникновения в горизонт грунтовых вод, а нередко и в более глубокие напорные водоносные горизонты. Наиболее интенсивное загрязнение охватывает толщу до 10-15 м, что весьма актуально для сельской местности и приусадебных участков, но нередко и на глубинах 40-50 м фиксируются массовые концентрации нитратов, превышающие уровень предельно допустимой.

В рамках собственных исследований нитратного загрязнения подземных вод Брестского и соседних регионов, в таблице 3.1 представлены выявленные превышения предельно допустимой массовой концентраций нитратов в воде водозаборных скважин и шахтных колодцев на приусадебных участках в городской, сельской местности и в пригородной зоне.

Таблица 3.1 – Массовые концентрации нитратов в воде водозаборных скважин и шахтных колодцев Брестского и соседних регионов Республики Беларусь в 2015-2016 гг.

№ пробы	Источник водоснабжения			Содержание нитратов, мг/л
	Местоположение	Тип	Глубина, м	
1	**2**	**3**	**4**	**5**
1	Г. Брест, р-н Катин Бор, ул. Космонавтов	Скважина	8	**102**
2	Брестский р-н, пос. Мухавец, ул. Богданчука	Скважина	9	0,32
3	Брестская обл., Жабинковский р-н, д. Нагораны	Шахтный колодец	10	8,37
4	Брестская обл., Каменецкий р-н, д. Чемери	Скважина	8	16,6
5	Брестский р-н, д. Тельмы-2	Скважина	7	**61**
6	Г. Брест, р-н Новые Задворцы, ул. Новоселов	Скважина	11	45,32
7	Брестская обл., Кобринский р-н, д. Магдалин, ул. Новоселов	Шахтный колодец	6	**247**
8	Г. Брест, ул. Дружная	Скважина	5	**52,14**
9	Гродненская обл., г.п. Вороново, ул. Семашко, д. 14	Шахтный колодец	8	**102**
10	Гродненская обл., Вороновский р-н, д. Бояры, ул. Озерная, д. 58	Скважина	15-25	**49,09**
11	Брестский р-н, д Чернавчицы	Скважина	7	13,10
12	Брестская обл., Каменецкий р-н, д. Сосны	Шахтный колодец	10	**59,14**
13	Брестская обл., Каменецкий р-н, д. Чемери-1, ул. Вишневая 53	Шахтный колодец	8	**51,98**
14	Брестский р-н, д. Закий	Скважина	8-9	**206,16**
15	Брестский р-н, д. Закий	Шахтный колодец	5-6	**47,69**
16	Брестская обл., Жабинковский р-н, д. Бусли	Шахтный колодец	7-8	**51,98**
17	Брестская обл., Дрогичинский р-н, д. Головчицы, ул. Гоголя, д.36	Скважина	40	1,23
18	Брестская обл., Ивацевичский р-н, д. Воля, 79	Шахтный колодец	2,5	**159,22**

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5
19	Брестская обл., Дрогиченский р-н, д. Головчицы, ул. Гоголя, д.36	Шахтный колодец	6	43
20	г. Брест, Катин Бор, скважина №2	Скважина	9	3,16
21	Брестская обл., д. Прилуки	Скважина	9,5	0,99
22	г. Брест, д. Непли, ул. Лесная 2/Б	Шахтный колодец	5	**197,5**
23	г. Брест, СТ «Заозерное» уч. №300	Шахтный колодец	5	**128,4**
24	Брестская обл., Каменецкий р-н, д. Радость, д. 34	Шахтный колодец	6	**52**

Сформировавшееся загрязнение подземных вод, в отличие от поверхностных, способно сохраняться очень длительное время (годами). Связано это с тем, что в подземных водах, в отличие от поверхностных, практически не протекают процессы биологической самоочистки, да и гидродинамические процессы в них весьма замедленны. В области водоподготовки для удаления аммонийного азота, нитратов и нитритов из природной воды известны окислительные, сорбционные и ионообменные методы, кроме того, методы электродиализа, обратного осмоса и отдувки воздухом.

Для воды, содержащей относительно небольшое количество нитрат- и нитрит-ионов (в концентрациях до трех ПДК), эффективно использование ионообменных фильтров. Загрузка таких фильтров зависит от характера извлекаемых ионов. Выполненные исследования показали высокую эффективность высокоосновных анионитов: «Purolite NRW-600(OH)», «LewatitMonoPlus® SR 7», «АВ-17-8чС» по удалению нитратов (таблица 3.2) [224].

Таблица 3.2 − Результаты экспериментальных исследований по определению обменной ёмкости ионитов

Марка ионита	Обменная ёмкость ионитов по отношению к нитрат-ионам, мг-экв/л	
	динамическая	полная
«Purolite NRW-600(OH)»	130	2105
«АВ-17-8чС»	100	1200
«LewatitMonoPlus® SR 7»	118	1344

3.5 Основные технологии и технологические схемы очистки воды от лекарственных препаратов, пестицидов и нитратов усовершенствованными технологиями.

3.5.1 Очистка воды от лекарственных препаратов

Основными путями попадания лекарственных препаратов в водные объекты являются:

- сточные воды фармацевтических предприятий;
- сточные воды учреждений здравоохранения (больницы, поликлиники, специализированные диспансеры и т. п.);
- физиологические выделения людей.

Оценить вклад каждой из этих групп возможно лишь при детальном изучении местных условий: наличия предприятий, выпускающих лекарственные

препараты; применяемые на них технологии; численность населения; обеспеченность учреждениями здравоохранения; уровень заболеваемости и т. п. Поскольку первые две группы источников загрязнения являются точечными, т. е. расположенными компактно, то наиболее эффективным методом предотвращения распространения лекарственных препаратов является очистка их сточных вод на локальных очистных сооружениях. При этом основным наиболее общим критерием очистки является степень биологической деструкции загрязнений обработанных сточных вод, что может быть оценено как отношение биохимического потребления кислорода в течение пяти суток ($БПК_5$) к химическому потреблению кислорода (ХПК). В идеале, следует стремиться к тому, чтобы это отношение приближалось к единице. Это являлось бы основанием считать, что содержащиеся в сточной воде примеси будут успешно удалены на очистных сооружения с биологической очисткой. Обработку сточных вод содержащих лекарственные препараты по той или иной технологии следует осуществлять с учетом их состава. Так, на предприятиях, выпускающих лекарственные препараты, сточные воды, образующиеся в процессе производства, надлежит выделить в отдельную линию, это значительно сократит их объем и упростит технологию обезвреживания. Поскольку лекарственные препараты являются в основном органическими веществами, то для их обезвреживания наиболее эффективны улучшенные окислительные технологии: УФ, O_3, УФ/TiO_2, O_3/Fe^{2+}, O_3/H_2O_2, O_3/УФ, УФ/ H_2O_2, H_2O_2/Fe^{2+}, $H_2O_2/Fe^{2+}/O_3$, УФ/ H_2O_2/O_3, H_2O_2/Fe^{2+}/УФ и O_3/УФ / H_2O_2/Fe^{2+}.

Обосновать выбор того или другого метода обработки можно лишь для конкретных условий, с учетом химической структуры лекарства, его стойкости к биодеградации, объема сточных вод и др. Например, исследования, выполненные по очистке воды от медицинского препарата диклофенака натрия, показали невысокую эффективность окисления кислородом в присутствии катализаторов TiO_2 и окисления пероксидом водорода в присутствии катализатора MnO_2. Наиболее эффективной оказалась обработка озоном, при удельном расходе озона
1 мг O_3 на 1 мг диклофенака эффект удаления последнего составил порядка 90%.

Второй аспект проблемы лекарственных препаратов – следовые количества их в водных объектах, используемых в качестве источников питьевого водоснабжения. В этом случае наиболее целесообразно выполнить ретехнологизацию действующих сооружений оснастив их первичным озонированием (при необходимости), вторичным озонированием с УФ (или без УФ) и сорбцией на активированных углях (рис. 3.15).

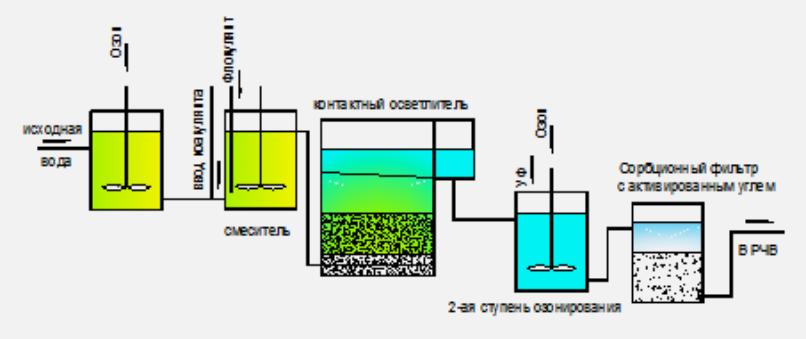


Рисунок 3.15 – Схема ретехнологизации станции реагентного обесцвечивания воды

Отдельно следует рассмотреть вопрос об обработке сточных вод учреждений здравоохранения. В этом случае невозможно разделить бытовые сточные воды и воды, содержащие лекарства. Если не выполнить предварительную обработку на локальных сооружениях, то неизбежен транзит лекарственных препаратов в систему водоотведения, а затем в водоем- приемник очищенных сточных вод. В литературе приводятся данные об эффективности двухступенчатой обработки: на первой ступени вода подвергается анаэробному сбраживанию в многокамерных септиках, затем вода подвергается биологической очистке на биофильтрах. Осадок из септика сорбирует значительную часть микропримесей.

Для индивидуального пользования водой, забираемой с небольшой глубины и содержащей микрозагрязнения: лекарства и пестициды, целесообразно использовать установку «Ручеек» [155]. Установка включает стадии предочистки, мембранное разделение, доочистку от низкомолекулярных органических примесей на угольных фильтрах. Предотвращение вторичного биозаражения осуществляется с помощью УФ-стерилизации.

3.5.2 Очистка воды от пестицидов

Основными путями попадания пестицидов в водные объекты являются:

- сточные воды предприятий, производящих пестициды;
- сточные воды предприятий, осуществляющих фасовку пестицидов для продажи населению (образуются при мойке тары и оборудования);
- воды, образующиеся на сельскохозяйственных предприятиях от мытья тары после использования пестицидов;
- в результате обработки пестицидами сельхозугодий.

Первые три источника точечные и решить проблему можно путем обработки воды на локальных очистных установках с использованием улучшенных окислительных технологий. Осуществить выбор того или другого метода обработки можно лишь для конкретных условий, с учетом химической структуры пестицида, его стойкости к биодеструкции, объема сточных вод и др. Например, нами были выполнены исследования по очистке воды от имидаклоприда (ИМД), который является действующим веществом отечественных препаратов, таких как: Танрек, Корадо, Конфидор Экстра, Искра Золотая, Зубр, Колорадо, Когинор, Варрант, Биотлин, Командор, Табу, Чинук, Престиж и др. польских препаратов: Nuprid, ProAgro, Gaucho 350 FS, Mospilan 20 SP, Calypso 480, SC Montur 190 FS, Chinook. В качестве окислителей использовались пероксид водорода, озон, озон совместно с электрогидравлическим ударом, ультрафиолетовое излучение. Наиболее эффективным оказалось УФ-воздействие.

Наиболее масштабным источником попадания пестицидов в воду является обработка сельхозугодий. Снизить негативное влияние на экологию возможно путем применения пестицидов с малым периодом распада, применением новых технологий обработки, препятствующим несанкционированному их распылению.

3.5.3 Очистка воды от нитратов

В результате обработки сельхозугодий наряду с пестицидами в почву вносятся азотные удобрения, хорошо растворимые в воде, что является одной из

причин обогащения грунтовых вод нитратами. В сельской местности при отсутствии централизованных систем водоснабжения грунтовые воды, забираемые шахтными колодцами или неглубокими скважинами, являются источниками питьевого водоснабжения. Присутствие в них нитратов в количествах, значительно превышающих ПДК, создает угрозу для здоровья потребителей, особенно для детей. Разработанные нами технологии водоподготовки позволяют удалять нитраты на ионообменных смолах в нецентрализованных системах питьевого водоснабжения [225].

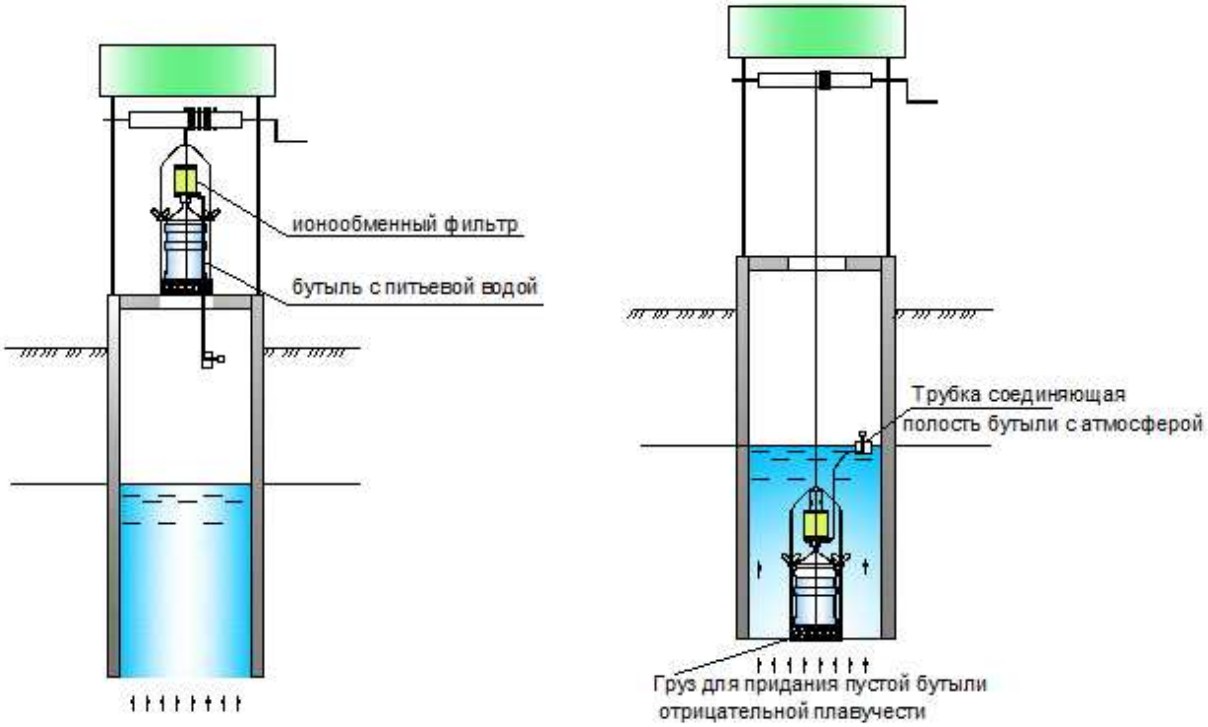


Рисунок 3.16 – Ионообменная очистка воды, забираемой из шахтного колодца от нитратов (с подъемом воды ручным способом).
Пат. 11081 BY, МПК E03B 3/08 Гос. реестр полезн. моделей, опубл. 15.03.2016 г.

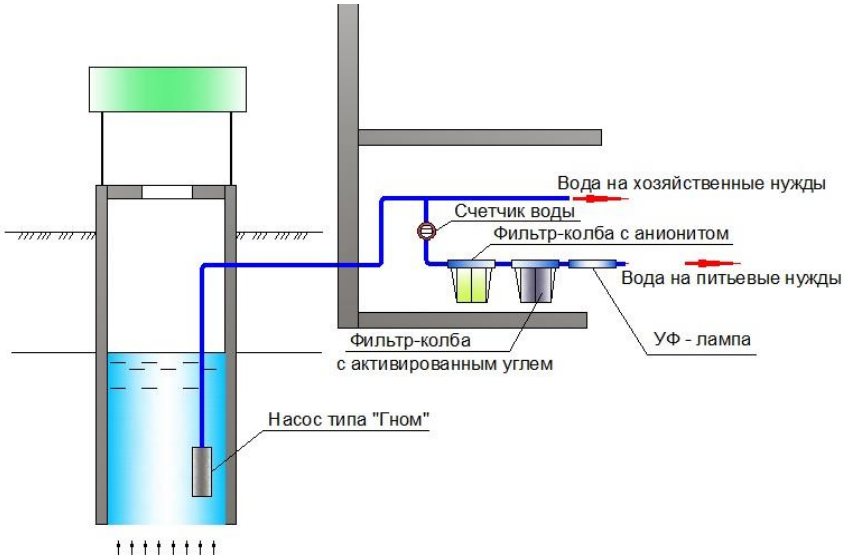


Рисунок 3.17 – Ионообменная очистка воды, забираемой из шахтного колодца,

от нитратов (с подъемом воды погружным насосом)

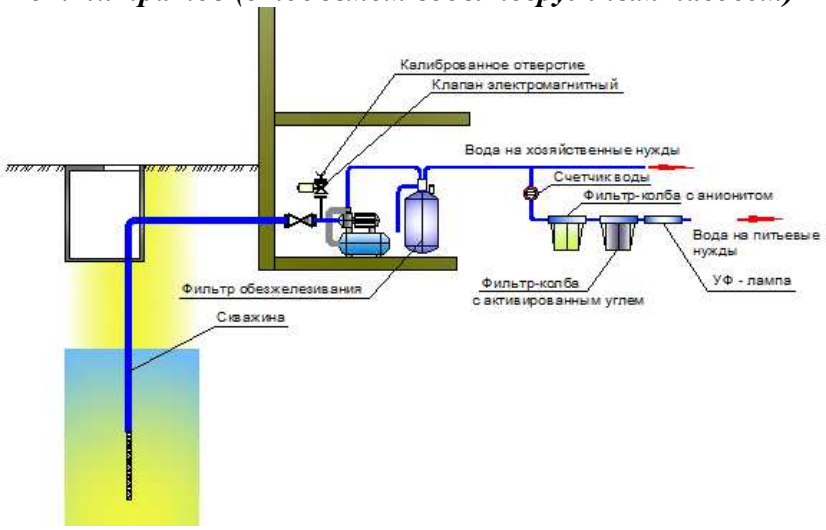


Рисунок 3.18 – Ионообменная очистка воды, забираемой из скважины, с подъемом воды гидрофором при наличии повышенного содержания железа

На рисунке 3.16 приведена простейшая технология очистки воды от нитратов. Типовая бутыль, снабженная ионообменным фильтром, объемом 10-20 литров закрепляется на утяжеленном поддоне, обеспечивающем ей отрицательную плавучесть, и погружается в шахтный колодец. Под действием гидростатического давления вода фильтруется через ионообменную смолу, освобождается от нитратов и накапливается в бутыли. После наполнения бутыль поднимается с помощью ворота и используется для питьевых нужд.

При наличии водоподъемного оборудования (например, погружного насоса типа «Гном) используемую воду целесообразно разделить на два потока (рис. 3.17):

- вода для хозяйственных нужд;
- вода для питьевых нужд.

Вода второго потока поступает потребителям после удаления нитратов на фильтре – колбе, загруженном ионообменной смолой и сорбционной обработки на фильтре - колбе с активированном углем. Для обеззараживания предусматривается обработка воды УФ –лучами. Объем воды, отобранной на питьевые нужды, контролируется счетчиком воды и должен соответствовать ресурсу ионообменного фильтра в данных условиях.

При заборе грунтовой воды из неглубоких скважин во многих случаях наряду с повышенным содержанием нитратов наблюдается присутствие железа в концентрациях, превышающих ПДК. При таком стечении обстоятельств необходимо предусмотреть предварительное удаление железа (рис. 3.18).

ГЛАВА 4 ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫМИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ ОТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И КРАСИТЕЛЕЙ

4.1 Краткие литературные сведения по перспективным технологиям очистки воды от синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) усовершенствованными окислительными технологиями

В настоящее время [226] в промышленности наиболее широкое применение получили следующие поверхностно-активные вещества (ПАВ): алкилсульфаты, алкилсульфонаты и алкилбензосульфонаты. При биологической очистке ПАВ не разлагаются. Применяемые в настоящее время способы очистки от ПАВ могут быть разделены на четыре группы. К первой группе относят различные приемы, использующие адсорбционную способность ПАВ; ко второй группе – методы ионного обмена; в третью группу могут быть объединены все приемы очистки сточных вод, использующие высокую пенообразующую способность ПАВ; четвертую группу составляют деструктивные методы, в частности, окисление ПАВ озоном. Авторами ведется разработка компактных установок для очистки локальных сточных вод от ПАВ и других трудноокисляемых соединений с использованием комбинированных методов, основанных на высокой механической очистке и последующей микробиологической доочистке с добавлением аммонийных солей и факторов роста.

В [227] приведен обзор современных методов применения озона для очистки промышленных и городских сточных вод. Рассмотрены технологии очистки, применяемые в нашей стране и за рубежом для деструкции наиболее трудноудаляемых загрязнений: нефтепродуктов, фенолов, ПАВ, красителей и др. Описаны методы применения озонирования совместно с другими физико-химическими и биологическими процессами очистки сточных вод.

Изучено действие озона [228] и УФ-излучения (отдельно и одновременно при разных режимах их использования) на водные растворы алкилбензолсульфоната натрия - типичного анионного поверхностно-активного вещества, часто встречающегося в природных водах. Показано, что скорость разложения алкилбензолсульфоната натрия в процессе O_3/УФ-обработки в 2-9 раз выше, чем при озонировании, и в 5-10 раз - по сравнению с фотолизом. Эффективность O_3/УФ-обработки возрастает с увеличением концентрации O_3 в газовой фазе и интенсивности УФ-излучения. Из изученных режимов УФ-облучения (непрерывного, периодического и импульсного) наибольшая скорость деструкции исследуемого соединения достигается при непрерывном УФ-облучении. Присутствие бикарбонат-ионов в модельных растворах алкилбензолсульфоната натрия ускоряет его разложение озоном, но заметно снижает скорость деструкции при O_3/УФ-обработке.

Исследовалось [229] Изменение общей токсичности растворов анионных и неионогенных ПАВ в процессе их обработки озоном и O_3/УФ, а также последующей биосорбции на активном угле оценено по интенсивности биолюминесценции светящихся бактерий Vibrio fischeri F1 (IMB B-7070), выделенных из микрофлоры Черного моря. Показано, что биосорбция частично окисленных ПАВ позволяет полностью устранить токсичность, обусловленную присутствием в водной среде ПАВ и продуктов их разложения.

В лабораторных экспериментах [230] исследовались процессы обработки озонированием модельных СВ, содержавших ПАВ 12 видов, величина ХПК от 190 до 5370 мг/л. Обработка производилась в реакторе, снабженном барботером для подачи озонсодержащего газа (от 4 до 20 мг/л), мешалкой и термостатом, время обработки во всех экспериментах 20 ч. Установлено, что эффективность деструкции по ХПК для различных видов ПАВ составила от 40 до 98%, при этом образовавшиеся продукты отличались более высокой доступностью для биодеструкции (отношение $БПК_5$/ХПК увеличилось от 0,01-0,04 до 0,15-0,29). Также установлено, что с увеличением дозы озона и содержания ПАВ уровень токсичности модельных СВ во всех случаях увеличивался (при определениях применялся тест с измерением интенсивности фотолюминесценции бактерий вида vibrio fischeri, с повышением токсичности интенсивность излучения снижалась).

Изучено [231] влияние скорости подачи озона, интенсивности УФ-облучения и pH среды на кинетику разложения нонилфенолэтоксилата (ОП-10) в водной среде только озоном и O_3/УФ. Показано, что УФ-облучение ускоряет деструкцию ароматического ядра молекулы ОП-10 озоном при невысокой скорости подачи последнего (0,2-0,4 мг/(дм^3·мин)) в диапазоне pH 6-9. Влияние УФ-облучения менее заметно при интенсивном режиме озонирования растворов ОП-10 (2-3 мг/(дм^3·мин)). Установлено, что окисление ОП-10 озоном и O_3/УФ не сопровождается накоплением в растворе гидрофобных нонилфенолэтоксилатов с короткой этоксильной цепью. Рекомендовано на стадии предварительного окисления ПАВ этого типа перед биосорбцией использовать озонирование.

Изучено [232] изменение перманганатной окисляемости, химического и биохимического потребления кислорода, содержания общего органического углерода и их соотношений в процессе озонирования или O_3/УФ-обработки модельных растворов нонилфенолэтоксилата. Выбран режим окислительной предобработки исследуемого соединения перед биосорбцией. Исследовано влияние озонирования раствора нонилфенолэтоксилата на эффективность последующего сорбционно-биосорбционного извлечения его остаточных количеств и продуктов окисления на активном угле с иммобилизованными микроорганизмами. Показано, что ресурс работы угольного биофильтра в сочетании с предварительным озонированием существенно увеличивается.

Изучен процесс [233] продолжительного динамического фильтрования на активном угле в двух биосорбционных системах - без предварительной окислительной обработки исходного вещества и после озонирования. Показано, что при одинаковой нагрузке на активный уголь по органическому веществу эффективность процесса биосорбции после предварительного озонирования в 2,3 раза меньше, чем без предварительной обработки, что коррелирует с изменением свободной энергии адсорбции.

В работе [234] сообщается об эксплуатации прачечной, предназначенной для стирки одежды персонала, обслуживающего атомную силовую установку. Обработка одежды производилась в две стадии: на первой производилась стирка, на второй образовавшиеся СВ подвергались озонированию. Сообщается, что при этом варьировались доза озона, значения pH и температуры, в ряде опытов в реактор доочистки дозировался H_2O_2. Указывается, что в оптимальном вари-

анте оставшиеся ПАВ удалялись полностью, ХПК, общий органический углерод и БПК удалялись на 43, 34 и 61% соответственно (при дозировании H_2O_2).

При производстве [235] отдельных видов бутадиен-нитрильных каучуков до 90% сульфонатных эмульгаторов переходят в сточные воды, при этом содержание алкилсульфонатов в стоке может достигать до 1000 мг/дм^3 при норме не более 20 мг/дм^3. Один из наиболее эффективных методов деструкции ПАВ и красителей – окисление их озоном. Скорость окисления увеличивается при фиксации окисляемого вещества на поверхности, в частности, при сорбции на активированном угле. Адсорбционно-каталитическое озонирование при использовании АУ марки АГ-3 с каталитической добавкой в виде соединений металлов переменной валентности при температуре сточных вод порядка 50-60°С позволяет достичь нормативных показателей на сброс (БОС) по содержанию алкилсульфоната натрия (не более 20 мг/дм^3), при этом ХПК составляет не более 100 мгO_2/м^3, а расход озона почти в 2 раза ниже, чем при адсорбционном озонировании.

В ходе эксперимента [236] были исследованы процессы разложения анионактивных поверхностно-активных веществ (АПАВ), растворенных в воде при комбинированном воздействии электрических полей и озона. Показано, что эффективность очистки рассмотренным методом от АПАВ достигает 90%. Рассчитаны скорости и энергетические выходы разложения АПАВ при различных видах воздействия на водные растворы. Определены основные промежуточные и конечные продукты. Оценена токсичность водных растворов АПАВ до и после очистки. Совокупность полученных экспериментальных данных показывает высокую эффективность разложения АПАВ при комбинированном воздействии. При этом образующиеся продукты деструкции оказываются менее токсичными по сравнению с исходными, а их выход при комбинированном воздействии достигает 35% в пересчете на начальное содержание углерода, что в 3,3 раза больше, чем при озонолизе и в 11 раз больше, чем при электрохимическом разложении. Показано, что токсичность раствора АПАВ после обработки снижается в 2,3 раза. То есть, комбинированный метод можно использовать как для очистки сточных вод, так и в системах водоподготовки воды питьевого качества.

В [237] сообщается, что фторированные и перфторированные ПАВ (ПФП) применяются в производстве текстиля, для защиты металлических поверхностей от цианидсодержащих растворов и др. На очистных сооружениях ПФП не удаляются ни в биологических, ни в физхимпроцессах, при поступлении в организм человека аккумулируются в печени и вызывают онкозаболевания. Сообщается об исследованиях, в которых было установлено, что ПФП могут быть деструктированы озонированием, в соответствии со способом устройство имело емкость с исходной СВ, которая подавалась в статический смеситель и снова возвращалась в емкость, перед смесителем в линию подавался озон 10-90 мг/л, при оптимальной экспозиции ПФП деструктировался практически полностью.

Статья [238] посвящена исследованию возможности окисления трудно биологически окисляемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) типа алкилфенолэтоксилатов пероксидом водорода на поверхности активированного угля марки БАУ. Установлено влияние температуры и дозы БАУ на разложение пероксида водорода в воде, выбраны условия (температура, pH, доза пероксида водорода, время пребывания раствора в слое БАУ), обеспечивающие 85% очистку от ПАВ и использование H_2O_2 на 93%. Для более полного удаления ПАВ и остаточного пероксида водорода рекомендована доочистка озоном.

4.2 Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от СПАВ усовершенствованными окислительными технологиями.

4.2.1 Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от СПАВ прямым озонированием

В связи с тем, что для изготовления синтетических моющих средств находят применение преимущественно анионноактивные СПАВ, составляющих до 60-75% от общего количества СПАВ, применяемых в быту и промышленности, модельный раствор готовился на основе додецилсульфата натрия (лаурилсульфата натрия), являющегося анионноактивным синтетическим поверхностно активным веществом.

В контактную колонку заливался фиксированный объем исследуемой воды (от 0,5 до 1 л) и обрабатывался озоном. Количества озона, подаваемого в контактную колонку, составляли от 1 до 20 мг на 1 мг СПАВ. Время контакта озона принималось в зависимости от исходной концентрации СПАВ. Остаточная концентрация СПАВ определялась на флюорате методом экстрации хлороформом в присутствии красителя акридинового желтого.

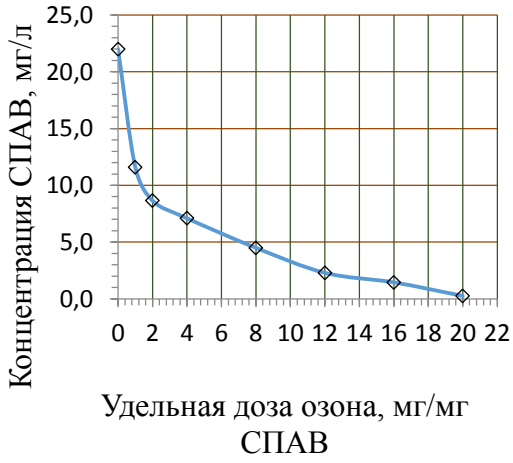


Рисунок 4.1 – Влияние удельной дозы озона на остаточную концентрацию СПАВ (исходная концентрация СПАВ 22 мг/л)

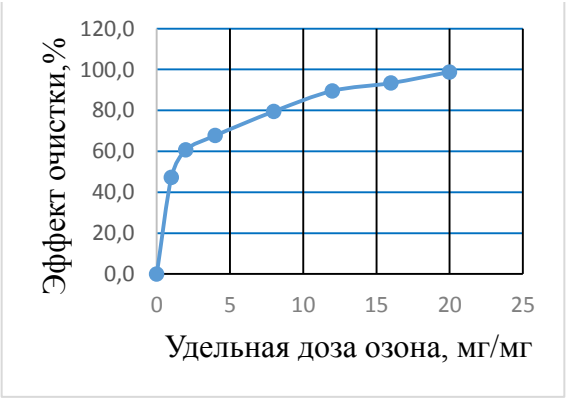


Рисунок 4.2 – Влияние удельной дозы озона на эффект удаления СПАВ (исходная концентрация СПАВ 22 мг/л)

1 – концентратор кислорода; 2 – озонатор «Platon 10/2»; 3 – озонометр «Медозон 254/5»; 4 – реактор

Рисунок 4.3 – Общий вид установки очистки воды от СПАВ

Исследования проводились на модельном растворе, содержащем различные концентрации синтетических поверхностно-активных веществ.

Озонирование позволяет достигнуть практически полного окисления СПАВ, наиболее эффективно процесс протекает в начальной стадии. Так, удельной дозой озона 2-2,5 мг на 1 мг СПАВ разрушается около 60% последнего. В дальнейшем процесс замедляется и, например, для полной деструкции СПАВ ($C_{исх}$ = 20 мг/л) требуется 20 мг O_3 на 1 мг СПАВ.

Механизм окисления СПАВ зависит от их химического строения. В соответствии с литературными данными первой стадией окисления СПАВ является конечная метильная группа алкильной цепи у анионных СПАВ с наиболее удаленной от сульфатной или сульфонатной группы при этом происходит окисление конечного атома углерода с образованием гидроперекиси путем присоединения кислорода. Затем гидроперекиси превращаются в спирт, альдегид, карбоновую кислоту, далее образуются жирная и уксусная кислоты. Процесс окисления СПАВ резко затормаживается при наличии в алкильной цепи четверичного атома углерода.

4.2.2 Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от СПАВ совместным окислением озоном и пероксидом водорода

Для снижения расхода озона были проведены эксперименты по интенсификации очистки воды с использованием усовершенствованной окислительной технологии, основанной на образовании гидроксильных радикалов $OH^{\cdot}$. Для этого раствор СПАВ последовательно обрабатывался пероксидом водорода H_2O_2 и озоном. Добавление пероксида водорода при озонировании приводило к ускорению гидролиза озона и образованию ОН-радикалов:

$$2\ O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\ \bullet OH + 3O_2. \qquad (4.1)$$

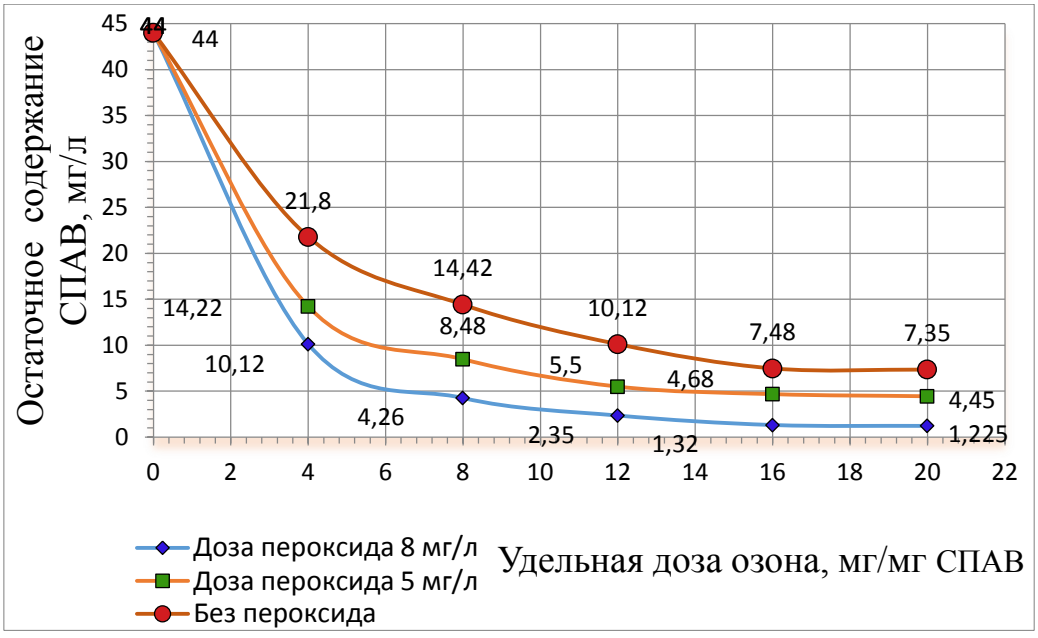


Рисунок 4.4 – Влияние удельной дозы озона на остаточную концентрацию СПАВ при добавлении пероксида водорода ((исходная концентрация СПАВ 45 мг/л)

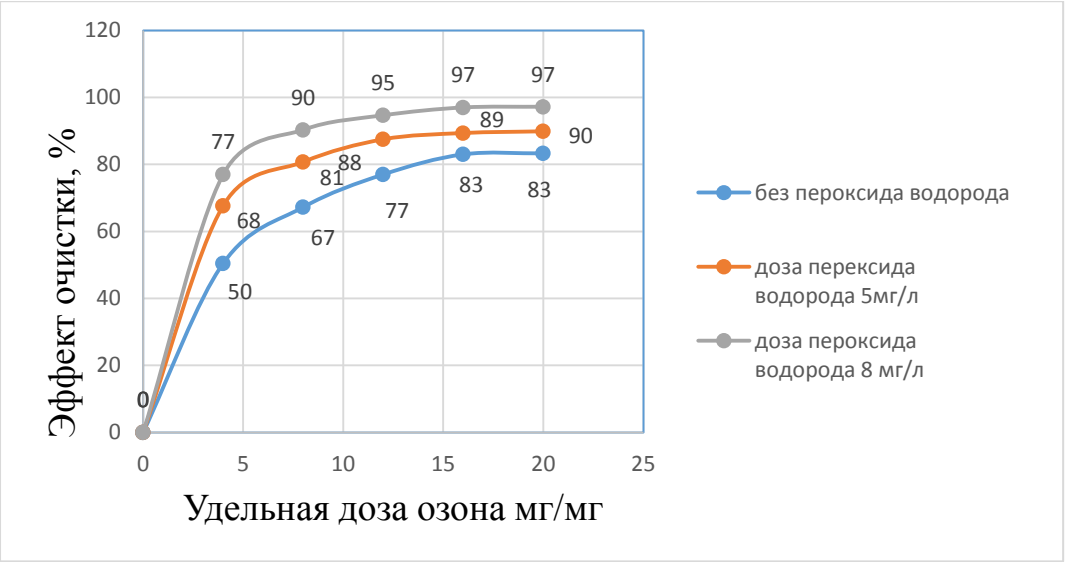


Рисунок 4.5 – Влияние удельной дозы озона на эффект удаления СПАВ, при добавлении пероксида водорода (исходная концентрация СПАВ 45 мг/л)

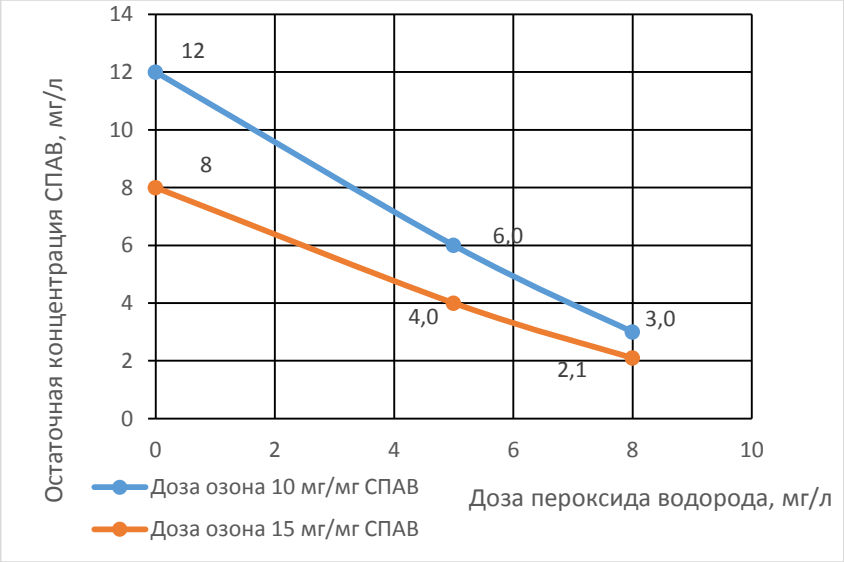


Рисунок 4.6 – Влияние удельной дозы пероксида на остаточную концентрацию СПАВ (исходная концентрация 45 мг/л)

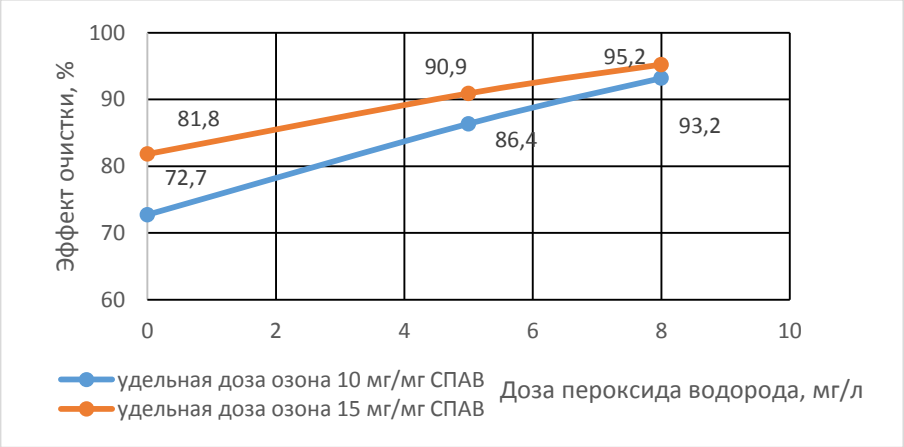


Рисунок 4.7 – Влияние дозы пероксида на эффект удаления СПАВ (исходная концентрация СПАВ 45 мг/л)

Так, введение 5 мг/л пероксида при удельной концентрации озона 4 мг/мг СПАВ снизило остаточное содержание последнего с 45 до 14,22 мг/л против 21,8 мг/л без пероксида (рис. 3.6), т. е. эффект очистки возрастает на 18% (рис. 3.7). Увеличение дозы пероксида до 8 мг/л снизило остаточное содержание СПАВ до 10,12 мг/л, т. е. эффект очистки составил 77%, без введения пероксида водорода такой эффект достигался при удельной концентрации озона 12 мг/мг СПАВ. Таким образом, введение пероксида позволяет снизить расход озона на окисление додецилсульфата натрия (лаурилсульфата натрия) примерно в три раза. Однако впоследствии процесс замедляется, и дальнейшая деструкция СПАВ требует больших удельных затрат озона. При удельном расходе озона 20 мг/мг СПАВ эффект очистки от СПАВ озоном составляет 83%, добавление пероксида в количестве 8 мг/л повышает эффективность до 97 %, т. е. на 14%. На рисунках 3.6 и 3.7 приведены графики отображающие влияние дозы пероксида водорода на остаточное содержание СПАВ с использованием усовершенствованной окислительной технологии при последовательной обработке пероксидом водорода и озоном. Увеличение дозы пероксида свыше 10 мг/л не приводило к положительным результатам. Пероксид водорода может выступать не только как источник дополнительных гидроксильных радикалов, но и как их поглотитель:

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + \bullet HO_2, \quad (4.2)$$

$$\bullet HO_2 + \bullet OH \rightarrow OH^- + \bullet HO_2. \quad (4.3)$$

В этом случае степень воздействия на органические загрязнители снижается за счет поглощения гидроксильных радикалов.

4.3 Краткие литературные сведения по перспективным технологиям очистки воды от красителей усовершенствованными окислительными технологиями

Исследовался процесс очистки СВ текстильного производства [239]. При крашении шерстяных тканей, а также тканей из полиэфирных волокон использовались красители, отличающиеся высокой устойчивостью, величина ХПК этих СВ изменялась от 310 до 560 мг/л. Исследования проводились в лабораторных условиях, применялись такие факторы воздействия на СВ, как УФ-излучение, обработка перекисью водорода и озонирование в следующих комбинациях: H_2O_2+УФ, H_2O_2+O_3 и H_2O_2+УФ+O_3, температура в экспериментах изменялась от 25 до 55°С. Установлено, что наибольшая эффективность очистки СВ обеспечивалась при одновременном воздействии всех трех факторов при температуре 55°С, при этом удаление окрашенности составило 95%, и ХПК около 60%.

В лабораторных условиях [240] исследовался метод деструкции красителя "реактивный голубой" при воздействии следующих факторов: озон (1), озон+перекись водорода (2), озон+УФ-радиация (3), перекись водорода+УФ-радиация (4). Затем производилась оценка токсичности обработанных растворов путем измерения скорости роста бактерий вида E. coli. Установлено, что при обработке с применением (1) и (3) токсичность не обнаружена, в вариантах (2) и (4) обнаружено весьма существенное токсичное влияние.

Публикация [241] является обзором, рассматривается проблема обработки окрашенных СВ текстильного производства, перечисляются различные методы, например, окислительные с использованием озона, УФ-излучения и перекиси водорода. Сообщается также о комбинации биологических и химических процессов, существо технологий состоит в том, что на первой стадии азокрасители подвергаются частичной деструкции путем озонирования, при этом образуются фрагменты, которые далее могут быть разложены, например, в аэробном биологическом процессе, эффективность такой схемы составляет в конкретном примере 93%.

Для текстильных предприятий [242] наиболее эффективно использовать замкнутые системы водооборота, что позволит во многих случаях сократить потребность воды на 80-90%. Исследовался способ очистки озонированием. Как показали результаты измерений, методом озонирования в сочетании с последующей сорбцией можно добиться очистки сточных вод, содержащих органические красители, до кондиции питьевой воды.

Исследовался метод [243] очистки СВ, образующихся при окраске пряжи. Для деструкции красителей применялось комбинированное воздействие озона и перекиси водорода, лабораторный реактор имел внутренний диаметр 66 и рабочую высоту 1500 мм. Генератор озона имел производительность по газу 1500 мл/мин, при этом содержание озона составляло 0,26 ммоль. Соотношение озона и перекиси водорода в эксперименте изменялось от 1:60 до 2:1, при этом эффективность удаления БПК достигала 94 и ХПК 91%. Установлено также, что окрашенность удалялась практически полностью.

Сообщается [244] об очистке СВ от производства текстиля, содержащих азокрасители, которые отличаются весьма высокой устойчивостью. Целью исследований являлось уменьшение сброса СВ в канализацию и возврат СВ в технологический процесс. Исследования показали, что с использованием аэробно-анаэробных методов биоочистки можно достичь лишь частичного обесцвечивания СВ, в связи с чем проводились эксперименты по дополнительной их обработке с применением в качестве окислителей озона и перекиси водорода, а также их смесей. Установлено, что практически полное обесцвечивание может быть достигнуто с использованием только озона в количестве 200 мг/л СВ.

Исследования [245] связаны с тем, что СВ от производства текстиля содержат, как правило, синтетические азокрасители (в данном случае желтый), которые отличаются весьма высокой устойчивостью и на очистных сооружениях почти не удаляются. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции красителя путем обработки модельной СВ озоном (концентрация 9,1 и 18,5 мг/л, длительность обработки 60 и 90 мин), перед этим краситель подвергался гидролизу. Установлено, что в результате величина ХПК уменьшалась на 50%, а соотношение $БПК_5$/ХПК увеличивалось с 0,01 до 0,8, что свидетельствует о том, что образовавшиеся при озонировании продукты обладают высокой способностью к биодеструкции. Контроль процесса велся на волне 400 нм.

Отмечается [246] что в текстильном производстве используются синтетические органические красители, не поддающиеся биоразложению. В лабораторных условиях исследовалась возможность их деструкции с использованием озона в присутствии катализатора. В качестве последнего применялся диоксид

титана, иммобилизованный на ПВ порошкообразного природного минерала, соотношение катализатора и носителя по весу 1:20. В экспериментах содержание красителя составляло 400 мг/л при ХПК около 189 мг/л, доза катализатора (по диоксиду титана) до 0,5 г/л, эффективность удаления красителя, оцениваемая по значению параметра ХПК, 21,5% с использованием только озона, и 73,8% в присутствии катализатора, интенсивность окрашенности уменьшалась на 96,4%.

Указывается [247], что СВ от производства текстиля содержат синтетические красители, которые обладают весьма высокой устойчивостью, методы их обработки с использованием мембран и сорбентов (например, активированного угля) отличаются затратностью и сложностью. В лабораторных условиях исследовались процессы обработки СВ, содержащих реактивный красный краситель, при этом в качестве окислителей использовались озон и пероксид водорода, катализатором являлся диоксид титана, раствор мог облучаться УФ-радиацией, названные факторы комбинировались различным образом. Установлено, что присутствующий в СВ карбонат натрия (в концентрации 867 мг/л) замедляет процесс деструкции красителя, наиболее эффективным является сочетание – озон, пероксид водорода и УФ-радиация.

В лабораторных условиях [248] исследовалась возможность деструкции красителей двух видов, содержащихся в СВ производства текстиля, это краситель реактивный оранжевый (РО) и реактивный голубой (РГ), эксперименты проводились в полупроточном и проточном режимах. Лабораторный реактор имел полезную емкость 7,0 л, скорость вращения мешалки 1500 об/мин, емкость продувалась воздухом, в который подавался газ от генератора озона, в нее также дозировался пероксид водорода, содержание РО и РГ в модельных СВ 200 мг/л, величина ХПК 200 мг/л. Установлено, что в полупроточном режиме оптимальное соотношение H_2O_2/O_3 составляло 1,0. Для проточного режима это соотношение 3,0, максимальная эффективность очистки по ХПК 50-55,8%, эффективность удаления окрашенности до 98%.

Антрахиноновый краситель кислотный голубой 62 [249], названный после синтеза и очистки повторной кристаллизацией ализариновым бриллиантовым небесно-голубым R, обрабатывали озоном, УФ-радиацией, гамма-ионизирующей радиацией, пероксидом водорода и комбинацией некоторых двух перечисленных факторов: озоном с УФ-облучением, озоном с пероксидом водорода, пероксидом водорода с УФ-облучением. Процесс вели в стеклянном реакторе объемом 1,5 $дм^3$, отбирая пробы для анализа через каждые 5 минут. Показано, что разложение и обесцвечивание красителей этого класса происходит за счет свободных радикалов и ионов, являющихся продуктами радиолиза и фотолиза воды, причем доминирующую роль играет радикал гидроксильной группы.

Указывается [250], что при окраске текстиля используются реактивные красители, отличающиеся весьма высокой устойчивостью, а также сопутствующие добавки, например, хлориды, карбонаты и сульфаты, эти загрязнители в условиях очистных сооружений практически не удаляются и должны удаляться на ступенях локальной очистки. Сообщается, что для разрушения данных загрязнителей применяются окислительные методы повышенной эффективности, они основаны на различных принципах, среди них называют процесс Фентона, в том числе модифицированный за счет применения УФ-радиации, при этом образу-

ются гидроксил-радикалы, разлагающие загрязнители. Последние могут быть также деструктированы озонированием, воздействием воды в сверхкритическом состоянии, с использованием катализаторов и т. д. Приводится список комбинаций методов, обеспечивающих синергитический эффект деструкции и др.

Деструкция токсичных загрязнений, таких как биологически стойкие красители [251], в текстильной промышленности требует специальной техники окисления. В проведенном исследовании применяли озон для очистки и гидролиза азо-реактивного красителя, С. I. Красный 120 (I). Результаты исследования показали, скорость обесцвечивания увеличивается с увеличением pH и концентрации озона. Было обнаружено в дальнейшем, что Na_2CO_3 оказывает сильное воздействие на озонирование, в то время как NaCl слабо влияет на обесцвечивание. Исследование токсичности раствора I показало, что при озонировании токсичность его вначале увеличивается, а затем уменьшается ввиду разложения токсичных соединений. Комбинация УФ/O_3/H_2O_2 даже при низкой концентрации H_2O_2 улучшает эффект озонирования.

Указывается [252], что красители широко применяются в различных производствах, как правило, отличаются устойчивостью и в условиях очистных сооружений практически не удаляются. В лабораторных экспериментах исследовались процессы деструкции желтого азокрасителя (ЖК), присутствующего в модельных СВ в концентрации 30 мг/л, при этом использовались озон, пероксид водорода, УФ-радиация и гамма-излучение по отдельности и в различных комбинациях. При концентрации излучения 25 кГр в присутствии озона эффективность деструкции ЖК составляла 92%, эффективность сочетания H_2O_2+УФ до 99,2%, для комбинации H_2O_2+O_3 это значение достигает 100%, в варианте H_2O_2+O_3+УФ полное удаление красителя наблюдалось при экспозиции 1 ч.

Окрашенные СВ образовывались при окраске шерстяных тканей [253] и их последующей промывке, в экспериментах обрабатывалась смесь этих СВ. Концентрация озона при очистке СВ изменялась в широких пределах, оптимальное значение 18,5 мг/л, озонирование производилось перед ступенью биологической очистки и после. Установлено, что второй вариант более эффективен, при 10 минутах обработки озоном удаление окрашенности составило 92%, при 40 минутах 99% с суммарным потреблением озона 58 мг/л, при этом озонирование не оказывало заметного влияния на эффективность удаления ХПК. Эксперименты сопровождались тестированием на токсичность с использованием биолюминесцентного метода, установлено, что токсичность обработанных СВ находилась в пределах норм.

Исследовано влияние [254] хлорида натрия и сульфата натрия и концентрации этих солей на обесцвечивание сточных вод. Исследования проводились на синтетических сточных водах, содержащих 500 ммол. кислых красителей: красный 14, фиолетовый 12, коричневый 14 и голубой 113, при различных pH. Исследования проводили при концентрации солей 0,5 и 15 г/л и pH 3,7 и 11. Обнаружено, что присутствие солей увеличивает время обесцвечивания, и в нейтральной среде оно больше, чем в кислой и щелочной, причем присутствие Nall влияет сильнее, чем Na_2SO_4. Кислые диазокрасители обесцвечиваются медленнее, чем моноазокрасители, независимо от природы и количества солей и pH сточных вод.

Изучена эффективность [255] обесцвечивания озоном сточных вод, содержащих кислотные красители, в зависимости от химического состава красителей, концентрации соли (NaCl, Na_2SO_4), pH среды и продолжительности обработки. Кислотные красители, имеющие в своем составе только нафталиновые кольца, обесцвечиваются быстрее по сравнению с красителями, содержащими также бензольное кольцо. Диазокрасители обесцвечиваются медленнее моноазокрасителей. Красители с большим содержанием сульфогрупп подвергаются более быстрому обесцвечиванию. Независимо от pH увеличенное содержание соли приводит к более эффективному озонированию. Однако озон менее эффективен в нейтральной среде, чем в кислой или щелочной. Установлено, что озон способствует понижению содержания общего органического углерода в сточных водах.

Исследована [256] обработка озоном сточных вод для удаления цветности, токсичности с повторным использованием этих сточных вод на фабриках окрашивания шелковых тканей. Исследования проводились с красителями красный 88, кислотный оранжевый 7, кислотный оранжевый 10 и кислотный красный 73. Токсичность обработанных озоном сточных вод возрастала с увеличением времени. Краситель, имеющий в своей структуре большое количество кислых сульфониевых групп, проявлял высокую токсичность. Сточные воды, содержащие красители кислотный красный 88 и кислотный красный 73, после очистки можно было использовать дважды на фабриках окраски шелка, а сточные воды, содержание кислотный красный 18 и кислотный оранжевый 10, после очистки можно использовать только один раз.

Проведено озонирование азокрасителя катионного красного X-GRL в барботируемом реакторе колонного типа [257]. Варьировали такие параметры, как скорость тока кислорода, температура, начальная концентрация красителя и pH. Конверсия росла с ростом pH или скорости тока кислорода. Константа скорости реакции и коэффициент объемного массопереноса растут, а равновесная концентрация озона падает с ростом температуры. Минимальная конверсия красителя наблюдалась при 25°C. Рост начальной концентрации красителя приводит к снижению конверсии при увеличении скорости озонирования. Образование интермедиатов, изменение pH и нитратные ионы в процессе озонирования фиксировали с помощью хромато-масс-спектрометрии, газовой хроматографии и ионной хроматографии. Интермедиаты слабых органических кислот вызывали снижение pH раствора. Возможный механизм распада красителя в водном растворе был выбран и рассчитан с помощью метода молекулярных орбиталей. Место циклоприсоединения озона - связь N(12)-C(13). В процессе распада красителя из 6 атомов азота 1 переходит в нитро-группу, 1 – в амино группу, а 4 – в 2 молекулы азота.

Изучена кинетика [258] окисления озоном азокрасителя Schwarz GRS в водных растворах при различных исходных концентрациях (5, 10 и 15 мг/дм^3) и начальных значениях pH (4,5; 6,3; 8,5 и 10). Определены константы скорости реакции озон - азокраситель и рассчитана степень превращения. Проанализирован характер изменения электронных УФ-спектров раствора азокрасителя из значений ХПК и $БПК_5$ при озонировании раствора с исходной концентрацией 150 мг/дм^3 и pH 10.

Проведено [259] окисление красителей в модельных и реальных сточных водах, содержащих кислотный красный краситель и черный 22. Окисление

проводили с использованием УФ/H_2O_2; O_3 и с предварительным озонированием + УФ/H_2O_2. Результаты исследования показали, что при использовании УФ/H_2O_2 разложение протекает медленнее, чем при озонировании, а снижении общего органического углерода значительно эффективнее при озонировании, чем при УФ/H_2O_2. Предварительное озонирование +УФ/H_2O_2 дает лучший эффект – снижение общего углерода и цветности на 90% менее чем за 115 мин.

Изучено [260] озонирование промежуточного кислотного красителя в водном растворе в реакторе периодического действия. Показано, что максимально эффективное удаление цвета и ХПК достигается при pH=11,5. Выявлено, что за 30 мин при концентрации озона 4,33 г/мл удается снизить цвет на 98,7% и ХПК на 87,8%. Показано, что использование системы O_3/Fe^{2+} позволяет повысить эффективность озонирования, в то время как видимого влияния добавления H_2O_2 не отмечено. Реакция озонирования относится к псевдопервому порядку. Обсуждается возможность использования метода в очистке сточных вод.

Результаты [261] проведенных исследований показали, что предварительное озонирование раствора, содержащего краситель в интегрированном процессе в течение 30 мин, позволяет удалить 47% красителя, а без предварительного озонирования – 25%. Наиболее эффективно предварительное озонирование в течение 120 мин, что максимально увеличивает биоразложение и повышает биоразлагаемость (увеличивается соотношение BOD_5/COD).

Сообщается [262], что окрашенные СВ содержали краситель реактивный красный 2, в лабораторных экспериментах исследовались процессы окислительной деструкции этого красителя с использованием различных систем, включая каталитические гомогенные и гетерогенные, в целях окисления использовались также озон и УФ-радиация, применялись следующие системы: УФ/O_3, O_3+MnO_2, УФ/O_3+TiO_2+SnO_2, O_3, УФ/TiO_2+SnO_2, УФ/TiO_2, УФ/SnO_2. Эффективность деструкции красителя увеличивалась с уменьшением pH от 10 до 4, при pH 7 эта эффективность уменьшалась в соответствии с приведенной последовательностью систем.

Сообщается [263], что СВ от текстильного производства содержали азокрасители эрихром черный, метилоранж и конго красный, они отличались высокой устойчивостью. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность их деструкции в окислительных процессах трех типов: 1. Процесс электрохимической деструкции с использованием в качестве анода электрода с покрытием из микрокристаллов искусственных алмазов. 2. Процесс Фентона. 3. Озонирование. Установлено, что во всех случаях процесс окисления включает 2 стадии, на первой происходит разрушение азогрупп (обесцвечивание), на второй деструктируются органические соединения. Установлено, что при низких нагрузках наиболее эффективен (1), при высоких в процессе (2) эффективно удаляются органические загрязнения, окрашенность удаляется недостаточно эффективно, (3) по эффективности аналогичен (1), однако отличается более высокими энергозатратами.

Исследовано [264] влияние H_2O_2 $KMnO_4$, катализатора «Феррал» и озонирования в колонном реакторе на разложение красителей в СВ. Результаты исследования показали, то добавление H_2O_2 при озонировании не оказывало значительного влияния на обесцвечивание СВ. Добавление $KMnO_4$ при озонировании значительно увеличивало обесцвечивание СВ, содержащих различные кра-

сители. Феррал оказывал прекрасное каталитическое воздействие в кислой среде, но его каталитическая активность значительно падала в щелочной среде. Озонирование оказывало также сильное влияние на снижение ХПК сточных вод. Исследовано влияние всех факторов на разложение отдельных красителей.

Вода [265] природных источников, в особенности на урбанизированных территориях, обладает окрашенностью, которая должна удаляться при водоподготовке. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод удаления окрашенности такой воды, в качестве модельного загрязнителя использовался краситель метиленовый голубой, в воду также дозировался хлорированный гексадецилпиридин. Установлено, что при этом формировались коллоидные агрегаты, в состав которых входил краситель. На следующей стадии раствор фильтровали через волокна хлопка, при этом они сорбировали данные агрегаты.

Разработан процесс [266] озонирования красителя кислотного розового, содержащегося в сточных водах, с последующей очисткой в биофильтре. Оптимальными условиями обработки являются: отношение массы озона к массе красителя (4:5), температура 18-25°С, продолжительность реакции (3 часа) и отношение объема газа к объему жидкости (4:1). Результаты экспериментов показывают высокую эффективность процесса обесцвечивания, способного улучшить биоразложение сточных вод. Соотношение БПК/ХПК при озонировании увеличивается от 0,18 до 0,36, вследствие чего последующая очистка в биофильтре может быть более эффективна для дальнейшего снижения величины ХПК и концентрации взвешенных веществ, особенно для сточных вод с низким значением обоих показателей. Указано, что после обработки СВ по этому методу значения ХПК и взвешенных веществ уменьшились до 40 и 50 мг/л соответственно, а показатель цветности достиг величины менее 20 градусов.

Сообщается [267], что СВ от окрашивания текстиля содержали азокраситель метилоранж. Обработка этих СВ производилась в процессе озонирования, одновременно СВ подвергались воздействию ультразвукового излучения (УЗИ). Установлена возможность эффективного обесцвечивания СВ, при этом совместное воздействие озонирования и УЗИ носило синергистический характер, при исключении одного из факторов деструкция красителя практически прекращалась. Также установлено, что деструктирующими агентами являлись ОН-радикалы, генерировавшиеся при воздействии УЗИ на O_3. Колебания величины pH и концентрации карбонатов натрия незначительно влияли на эффективность процесса.

Сообщается [268], что СВ от окрашивания текстиля содержали раствор кислого красителя (КК), обладавшего высокой устойчивостью. В лабораторных экспериментах модельные СВ, содержавшие КК, обрабатывались в проточной колонне, в которую через диспергатор подавался озонсодержащий газ. Установлено, что применение озона в оптимальных условиях обеспечивает эффективную деструкцию КК, но мало влияет на удаление общего органического углерода. С увеличением дозы озона эффективность удаления окрашенности СВ увеличивалась с 76 до 100%, увеличение солесодержания СВ снижало эффективность удаления окрашенности.

В лабораторных условиях [269] разрабатывался метод очистки окрашенных СВ от производства текстиля, они содержали краситель (КР) кислый желтый 17. Обработка СВ производилась в колонке в полупроточном режиме, содержание

КР в модельных СВ, а также количество озона, расходуемого при этом, изменялось в широких пределах. Установлено, что в зависимости от величины pH СВ, их температуры и др. доза O_3, необходимая для практически полной деструкции КР, составляла от 2 до 15 мг/мг удаленного КР. Приводятся кинетические параметры процесса и т. д.

Проведено озонирование азокрасителей (I) [270] в реакторе для оценки молекулярного и радикального воздействия озона на разлагаемые I. На основании двух массовых балансов уравнения реакции определен одновременный массовый перенос озона, его параметры, а также степень разложения и растворимость I. Результатами изучения кинетики показано, что процесс разложения I представляет собой реакцию псевдопервого порядка. Математическим анализом обеспечено определение соотношения молекулярного и радикального воздействия на озонирование азокрасителей.

Сообщается [271], что на фабрике, производящей хлопковый текстиль, для его окрашивания применялись реактивные красители красный 5MP и золотой желтый MP. Поскольку производство отличалось большим водопотреблением при высокой стоимости воды, был разработан метод обесцвечивания СВ в процессе озонирования, при этом стал возможным возврат ее в рецикл и один объем воды использовался до пяти раз. Приводятся константы скорости процесса и т. д.

В работе [272] сообщается, что СВ от производства текстиля содержали краситель оранжевый кислый 7 (ОК), отличавшийся высокой устойчивостью. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод деструкции ОК в комбинированном процессе, при котором модельные СВ, содержащие ОК, озонировались и, кроме того, подвергались воздействию ультразвукового излучения (УЗИ) на частоте 20 кГц, которая являлась оптимальной. Установлено, что существуют различные механизмы деструкции ОК, это деструкция прямая при воздействии УЗИ и O_3, и механизм деструкции опосредованной при воздействии гидроксил-радикалов и др. окислительных агентов, которые генерируются в данных процессах. Сообщается, что в оптимальных условиях происходит полное обесцвечивание СВ, при этом воздействие обоих факторов является синергитическим.

Исследованы [273] обесцвечивание и разложение хлорсодержащего красителя прямого красного 23 (I) - возможного канцерогена в комбинированном процессе озонирования и сонолиза. В ходе исследований определено влияние таких параметров, как концентрация I, pH, доза озона и плотность ультразвука. Найдено, что комбинация озонирования и сонолиза приводит к высокой эффективности обесцвечивания при оптимальном значении pH, равном 8,0; а при низких и высоких значениях pH скорость обесцвечивания уменьшается. Влияние дозы озона на степень обесцвечивания I сильнее, чем фактора сонолиза. Методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии было доказано образование в ходе процесса некоторых промежуточных соединений, таких как, нафталин-2-сульфоновая кислота, 1-нафтол, карбамид, ацетамид, а методом ионной хроматографии - муравьиной, уксусной и щавелевой кислот, а также нитрат- и сульфат-ионов.

Указывается [274], что краситель метиленовый голубой (МГ) является распространенным загрязнителем промышленных СВ, удаляется преимущественно в физхимпроцессах. В лабораторных экспериментах исследовалась возмож-

ность увеличения эффективности деструкции МГ в процессе озонирования путем предварительной обработки озона в магнитном поле напряженностью от 309 до 441 мТл, расход озона 1167 мг/л·ч, оптимальное значение pH 10, начальное содержание МГ 50 мг/л. Установлено, что при воздействии магнитного поля время удаления МГ уменьшается примерно на 10%, что объясняется предположительно увеличением количества гидроксил-радикалов, деструктирующих МГ.

Сообщается [275], что СВ от производства текстиля содержали азокраситель реактивной желтый 84 (РЖ), который отличался высокой устойчивостью и в биологических процессах не деструктировался, в модельных СВ содержался 100 мг/л. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод деструкции РЖ в комбинации процессов озонирования и воздействия ультразвукового излучения (УЗИ), доза O_3 4,5 г/ч, плотность УЗИ 176 Вт/л, метода анализа газовая хроматография-масспектрометрия, оптимальное значение pH 10. Установлено, что метод O_3 УЗИ является синергетическим с максимальным удалением РЖ, с использованием только O_3 или только УЗИ эффективность деструкции РЖ существенно уменьшалась. Представлены промежуточные продукты деструкции и т. д.

4.3.1 Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от красителей.

4.3.1.1 Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от красителей совместным окислением озоном и пероксидом водорода

Исследования проводились на модельном растворе красителя прямой алый светопрочный. Максимум светопоглощения для этого красителя находится в видимой области спектра в диапазоне 440 нм, что соответствует светофильтру №4 ФЭК -56М. График зависимости оптической плотности от концентрации красителя (светофильтр №4) приведен на рисунке 4.8.

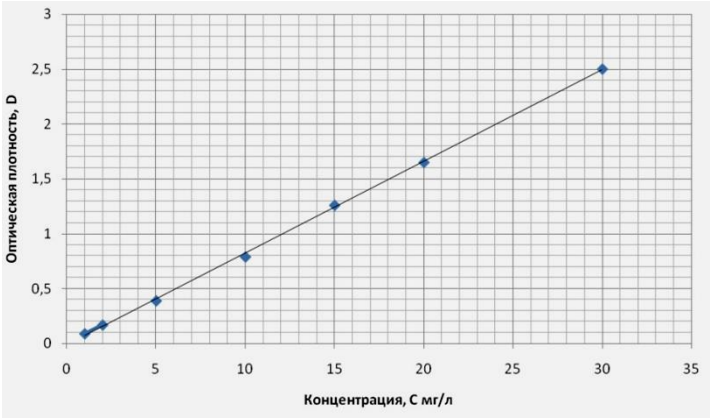


Рисунок 4.8 – График зависимости оптической плотности раствора красителя прямой алый светопрочный от концентрации (светофильтр № 4)

В качестве обрабатываемой воды был принят модельный раствор красителя прямой алый светопрочный, с концентрацией 15 мг /л.

В ходе экспериментов в контактную колонку заливали 1 литр обрабатываемой воды, затем производили озонирование различными дозами и определяли степень снижения интенсивности окраски красителя на фотоэлектроколориметре. Были опробованы различные дозы озона при постоянной исходной концентрации красителя в воде 15 мг/л. Результаты обработки без пероксида водорода и в присутствии перокида водорода представлены на рисунке 4.7.

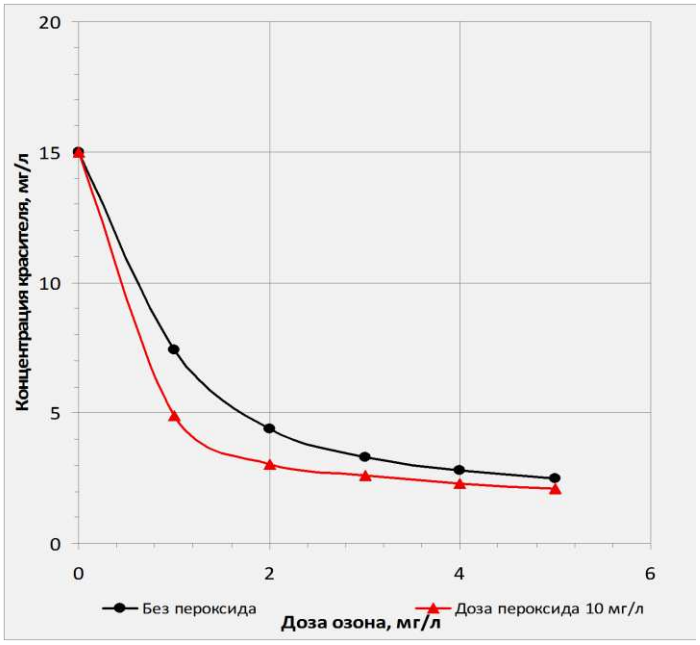


Рисунок 4.9 – Остаточная концентрация красителя в зависимости от дозы озона

На основе полученных данных был получен график зависимости эффекта очистки от красителя в зависимости от дозы озона без пероксида водорода и в присутствии пероксида водорода.

Из результатов эксперимента следует: доза озона 1 мг/л позволяет снизить концентрацию красителя на 50%, а в присутствии пероксида водорода примерно на 70%, т. е. эффект увеличивается примерно на 20%. При концентрации озона 5 мг/л эффект очистки от красителя составил 83%, а при той же концентрации озона, но в присутствии пероксида эффект очистки 85%. Таким образом, добавление пероксида водорода при обработке раствора красителя озоном, значительно повышает эффект очистки на начальном этапе, а при дальнейшем увеличении дозы озона эффективность уменьшается.

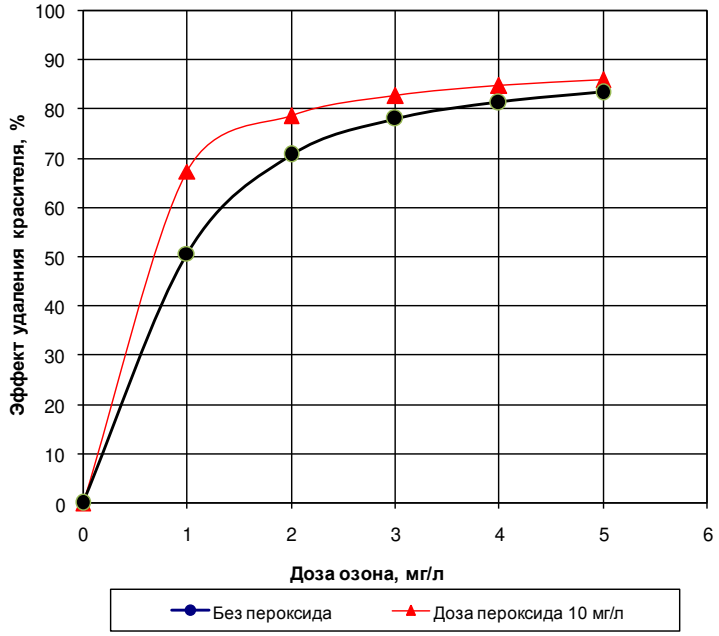


Рисунок 4.10 – Эффект очистки от красителя в зависимости от дозы озона

После удаления 75-80% красителя из модельного раствора скорость окисления оставшегося красителя падает, что необходимо учитывать при выборе дозы озона и пероксида водорода для удаления красителя.

4.3.1.2 Экспериментальные исследования по интенсификации очистки воды от красителей электрокоагуляцией

Растворение алюминиевого электрода можно представить в виде трех стадий:

- электрохимическая реакция с участием электронов;

$Al^0 - 3e^- = Al^{3+}$;

- разрушение кристаллической решетки с переходом ионов алюминия в раствор;
- химические реакции с образованием вначале гидроксокомлексов, затем гидролиз с образованием гидроксида алюминия [276, 277].

Процесс растворения алюминиевого анода в значительной степени зависит от анионного состава обрабатываемой воды. Исследовалось влияние хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов на процесс растворения алюминиевого анода. Электрод зачищался наждачной бумагой, обезжиривался, затем проводили электролиз в растворах хрорида, сульфата и гидрокарбоната натрия.

На рисунке 4.11 представлена фотография поверхности электрода после растворения в хлоридных средах, из рисунка видно, что электрод растворяется равномерно по всей площади.

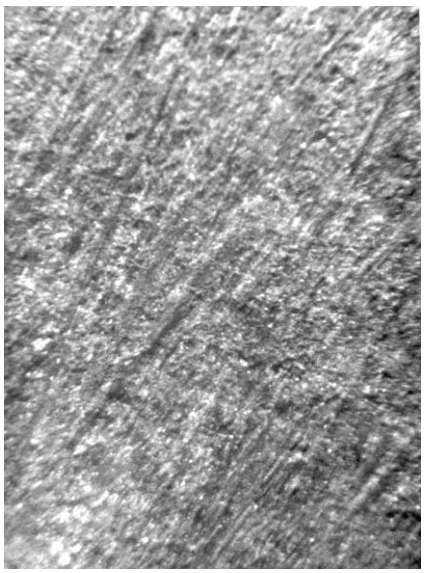


Рисунок 4.11 – Поверхность электрода после электролиза в растворе, содержащем 300 мг/л хлоридов (увеличено в 100 раз)

Иное воздействие оказывают гидрокарбонат-ионы. Увеличение их концентрации приводит к образованию на поверхности плотных, обладающих высокими изоляционными свойствами, оксидных пленок, препятствующих растворению металла. На рисунке 4.12 представлена микрофотография поверхности алюминиевого анода после электролиза в растворе гидрокарбонатов. Преобладающая часть поверхности металла не растворяется (параллельные полосы на фотографии - следы после зачистки электрода). Лишь в отдельных местах наблюдается пробой пленки, приводящий к увеличению плотности тока в локальных областях, обильному газовыделению и частичному разрушению анода. Большая часть электрода находится в пассивном состоянии.

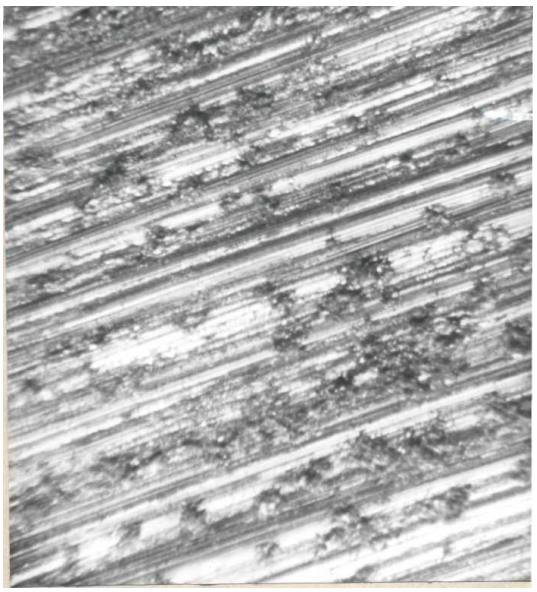


Рисунок 4.12 – Поверхность электрода после электролиза в растворе, содержащем 300 мг/л гидрокарбонатов (увеличено в 100 раз)

Сульфат-ионы занимают промежуточное положение между хлоридами и гидрокарбонатами по своему воздействию на алюминиевый анод, изменение их концентрации не оказывает столь значительного влияния, как рассмотренные выше анионы. Однако в сульфатных средах алюминиевый анод растворяется плохо, и процесс разрушения кристаллической решетки весьма напоминает, как и в гидрокарбонатных средах, питтинговую коррозию. В присутствии сульфатов площадь коррозионных язв несколько больше (рис. 4.13).

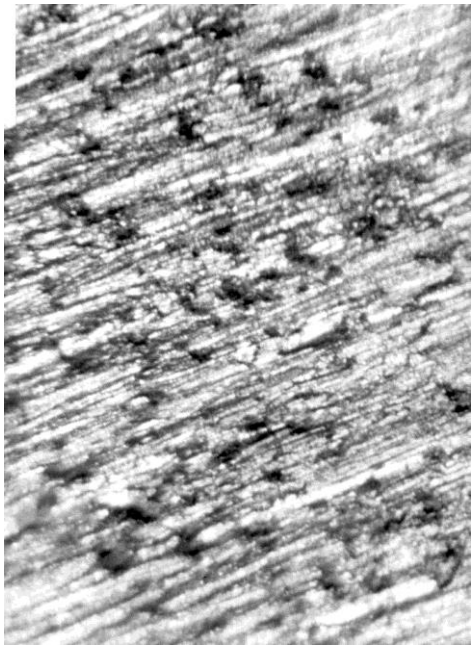


Рисунок 4.13 – Поверхность электрода после электролиза в растворе, содержащем 300 мг/л сульфатов (увеличено в 100 раз)

Таким образом, процесс электрокоагуляции наиболее эффективен в среде с преобладанием хлоридионов. В качестве объекта исследований для обесцвечивания производственных сточных вод электрокоагуляцией использовался раствор красителя, моделирующий по цветности реальные производственные сточные воды, поступающие на очистные сооружения ОАО «Брестский чулочный комбинат». По данным этого предприятия на локальные очистные сооружения поступают сточные воды с цветностью 1:250 (по кратности разбавления). Допускаемая цветность сточных вод к сбросу в коммунальную канализацию

составляет 1:20 (по кратности разбавления). Также учитывалась концентрация хлоридов (400-500 мг/л) в сточных водах предприятия. В соответствии с этими данными был приготовлен раствор красителя прямой алый светопрочный с концентрацией 15 мг/л, содержащий также 500 мг/л хлорида натрия.

Оптическая плотность данного раствора красителя составляла 1,2 (что соответствовало цветности по кратности разбавления 1:250). Цветность по кратности разбавления 1:20 (допустимая к сбросу в коммунальную канализацию) соответствовала оптической плотности 0,09. Выбор данного класса красителей определен тем, что значительную часть красителей, используемых на ОАО «Брестский чулочный комбинат», составляют именно прямые красители, используемые для крашения пряжи и изделий из хлопчатобумажных и искусственных волокон.

Установка для осуществления метода электрокоагуляции представляла собой стеклянный сосуд, в котором плоскопараллельно расположены четыре пластины из листового алюминия толщиной 1 мм, длиной погруженной части электрода 108 мм, шириной 30 мм. Общая площадь межэлектродного пространства составляла 97,2 $см^2$. Установка подключена к источнику постоянного напряжения величиной 14 вольт, сила тока измерялась прибором ТЛ – 4М. Объём раствора красителя подвергаемого электрокоагуляции, составлял 700 $см^3$. Количество электричества, затраченного в ходе эксперимента, регулировалось продолжительностью опыта.

Для удаления нерастворимых примесей, в основном хлопьев гидроксида с адсорбированным красителем, использовались керамические фильтры Шотта. Фильтрование осуществлялось под вакуумом (рис. 4.14).

Рисунок 4.14 – Общий вид установки для фильтрования под вакуумом

В выполненных экспериментах исследовалось влияние количества электричества на единицу объёма обрабатываемого раствора с постоянной исходной концентрацией красителя 15 мг/л. Продолжительность опытов составляла от 1 до 20 минут, что соответствовало количеству электричества, пропущенного через раствор 15-300 Кл на 700 $см^3$ раствора. При этом количество алюминия, перешедшего в раствор, согласно первому закону Фарадея составило 1,41 - 28,2 мг, что соответствовало концентрации металла 2,0 -40,3 мг/л . В пересчете на $1м^3$: 21,4 - 428,6 $кКл/м^3$ и 2,0 - 40,3 $г/ м^3$.

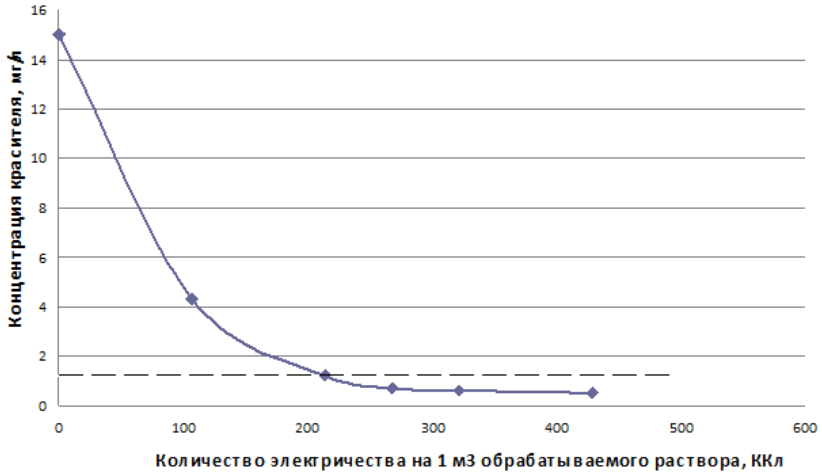


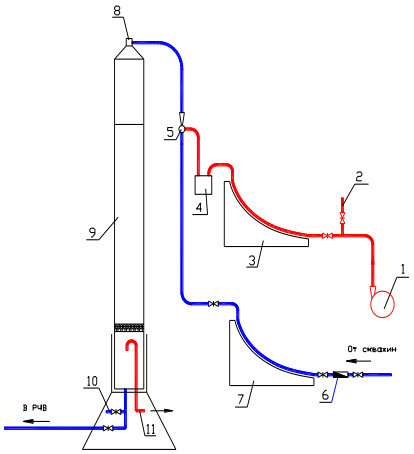
Рисунок 4.15 – Зависимость концентрации красителя от удельного количества электричества

Из результатов экспериментов, представленных на рисунке 4.15, видно, что с увеличением удельного количества электричества концентрация красителя в обработанном растворе вначале быстро уменьшается, но после достижения значения около 1,2 мг/л процесс замедляется. Это свидетельствует о том, что применение метода электрокоагуляции наиболее эффективно для обесцвечивания сточных вод с высоким содержанием красителя. При затратах электричества порядка 220 кКл на 1 м^3, при концентрации металла 20,7 г/ м^3 и затратах электроэнергии 0,5 КВт – ч/ м^3 концентрация красителя в обрабатываемом растворе снижается до 1 мг/л (что соответствует цветности по кратности разбавления 1:20) [278].

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ УЛУЧШЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ВОД

5.1 Экспериментальные исследования по интенсификации обезжелезивания воды окислением Fe^{2+} избытком кислорода на «сухом» фильтре, загруженном модифицированным вспененным полистиролом

Исследования по интенсификации обезжелезивания подземных вод для питьевого водоснабжения усовершенствованной окислительной технологией - окислением Fe^{2+} избытком кислорода – выполнялись на экспериментальной установке, схема которой приведена на рисунке 5.1, общий вид показан на рисунках 5.2 – 5.4. Эксперименты проводились на водозаборе № 5 (Южный) города Бреста, источник – альб-сеноманский водоносный горизонт.



1 – воздуходувка
2 – воздушный дренаж;
3 – расходомер воздуха;
4 – газовый счетчик;
5 – смеситель;
6 – счетчик воды;
7 – расходомер воды;
8 – разбрызгивающая насадка;
9 – фильтровальная колонна;
10 – пробоотборник;
11 – выпуск воздуха

Рисунок 5.1 – Схема экспериментальной установки обезжелезивания воды на вспененной загрузке с окислением Fe^{2+} избытком кислорода

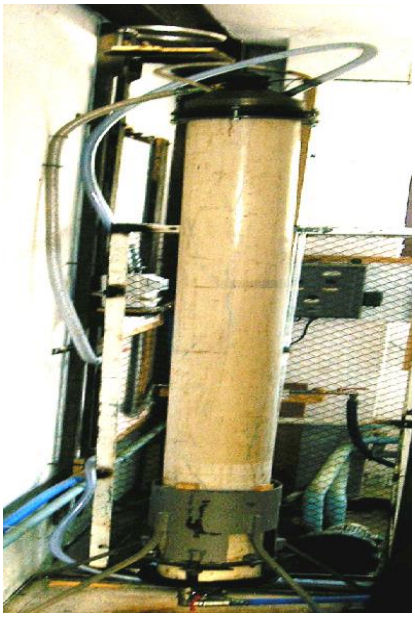


Рисунок 5.2 – Общий вид установки

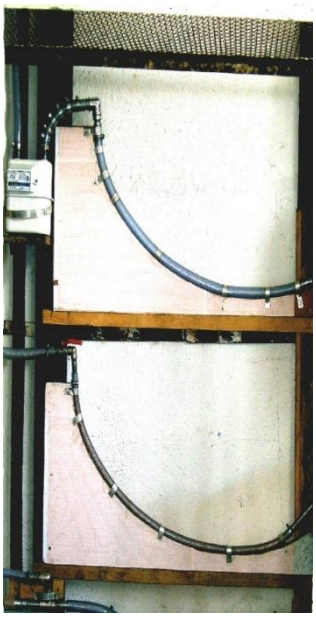


Рисунок 5.3 – Расходомеры воздуха и воды

Рисунок 5.4 – Узел подачи воздуха

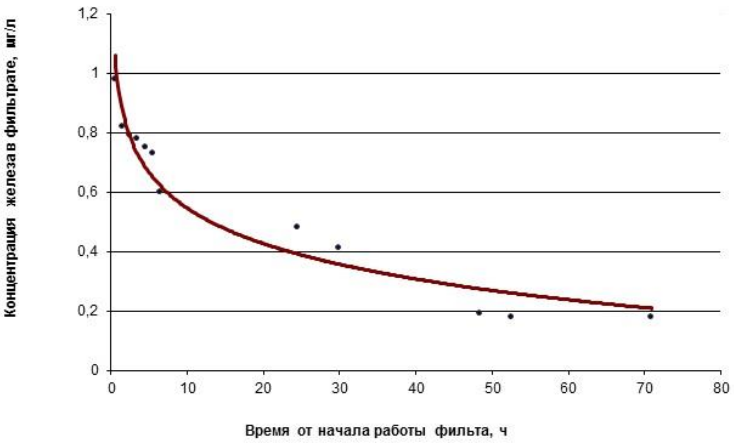


Рисунок 5.5 – Динамика «зарядки» загрузки из вспененного полистирола

Рисунок 5.6 – Вспененная загрузка, покрытая оксидами железа

Рисунок 5.7 – Общий вид загрузки после непрерывной работы в течение 40 часов

Фильтрующая загрузка из вспененного полистирола имела параметры: d_{50}=1,6 мм, коэффициент неоднородности $K_{н.}$=2,75 и эквивалентный диаметр $d_{экв.}$=2,8 мм. При скорости фильтрования 8 м/ч достигался стабильный эффект обезжелезивания воды до требований СанПиН 10-124 РБ 99.

При водовоздушном соотношении 1:3 остаточное содержание железа составляло не более 0,2 мг/л, а продолжительность фильтроцикла достигала – 20 суток. Вместе с тем, возникли трудности с «зарядкой» вспененного полистирола, продолжительность которой составила около 40 часов (рис. 5.5). Гранулированный полистирол вспенивался традиционным термическим методом – горячей водой. При этом зерна вспененного материала имели очень малую шероховатость, чем можно объяснить низкую адгезию оксидов железа (рис.5.8). Для устранения этого недостатка был предложен новый способ получения

вспененного полистирола – вспенивание в среде горячего зернистого материала (рис. 5.9). При термической обработке зерен полистирола в среде горячего зернистого материала протекают два процесса – вспенивание полистирола и спекание зерен среды с гранулами. Регулируя температуру, продолжительность процесса, а также крупность и материал зернистой среды, можно получать вспененный полистирол с различными физическими свойствами.

Рисунок 5.8 – Зерна полистирола, вспененного горячей водой

Рисунок 5.9 – Зерна полистирола, вспененного в среде горячего зернистого материала

Полученный таким способом вспененный полистирол имеет высокую шероховатость, адгезия оксидов железа значительно увеличилась, скорость зарядки загрузки увеличилась на порядок (рис. 5.10).

Рисунок 5.10 – Зерна полистирола, вспененного в среде горячего зернистого материала и горячей воде

5.2 Конструкция, основы расчета и проектирования новой станции обезжелезивания, совмещенной с водонапорной башней

Основным источником большинства сельскохозяйственных систем водоснабжения являются подземные воды, которые зачастую содержат повышенные концентрации железа и марганца по отношению к требованиям СанПин [279]. Для условий Республики Беларусь содержание железа в питьевой воде не

должно превышать 0,3 мг/л, а марганца - 0,1 мг/л. Основными элементами данных систем являются водозаборная скважина, водонапорная башня и водопроводная сеть, в большинстве которых отсутствуют соответствующие сооружения водоподготовки – станции обезжелезивания. При этом широкое распространение получили цельнометаллические водонапорные башни Рожновского.

Как известно, железо в подземных водах присутствует чаще в двухвалентной форме преимущественно в виде гидрокарбоната, который устойчив только при наличии большого количества углекислоты и при отсутствии растворенного кислорода [280]. При уменьшении концентрации углекислоты и, следовательно, при повышении pH и обогащении воды растворенным кислородом происходит процесс гидролиза железа с образованием его гидроксида:

$$Fe^{2+} + 2HCO_3^- + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H_2CO_3 \,. \qquad (5.1)$$

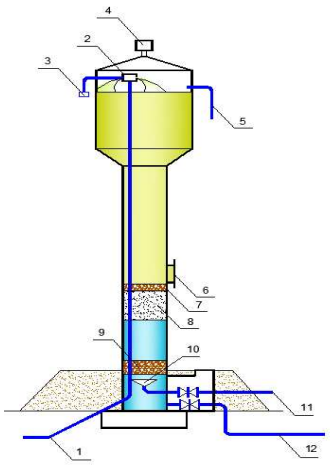
При этом образуется ряд промежуточных соединений, и в воде одновременно присутствуют как недиссоциированные молекулы, так и ионы двухвалентного железа: $Fe(HCO_3)_2$, $Fe(OH)_2$, Fe^{2+}, $Fe(OH)^+$. Затем гидроксид двухвалентого железа окисляется в гидроксид трехвалентного железа по уравнению:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 4Fe(OH)_3. \qquad (5.2)$$

Образующийся гидроксид трехвалентного железа нерастворим в воде и удаляется в сооружениях водоподготовки.

Упрощенная аэрация с последующим фильтрованием эффективна, если соблюдаются ограничения:

- содержание железа (общего) – до 10 мг/л, в том числе двухвалентного (Fe2+) – не менее 70 %;
- pH – не менее 6,8;
- окислительно-восстановительный потенциал – более 100 мВ;
- щелочность – более 2 ммоль/л;
- содержание сероводорода – не более 0,5 мг/л;
- содержание аммония – до 1,5 мг/л;
- содержание метана – до 0,5 мг/л.



1 – трубопровод исходной воды;
2 – многосопельный аэратор;
3 – воздушный фильтр;
4 – воздушный фильтр;
5 – переливной трубопровод;
6 – технологический люк;
7 – верхняя решетка, нагруженная щебнем;
8 – вспененный модифицированный полистирол (плавающая загрузка);
9 – нижняя решетка, нагруженная щебнем;
10 – приемная воронка;
11 – отвод промывной воды;
12 – очищенная вода потребителям

Рисунок 5.11 – Станция обезжелезивания, совмещенная с водонапорной башней
Пат. 3431 BY, МПК C02F 3/10 . Гос. реестр полезн. моделей, опубл. 15.12.2006 г.

На основе указанных условий и ограничений была разработана технологическая схема обезжелезивания (рис. 5.11), в которой водонапорная башня одновременно выполняет функции запасно-регулирующей емкости и удаления железа из воды предварительным ее аэрированием с последующим фильтрованием через плавающую загрузку [282]. В процессе отбора воды из водонапорной башни происходит накопление соединений железа в порах загрузки, что приводит к увеличению её гидравлического сопротивления и снижению давления на выходе из башни и соответственно в водопроводной сети, что является сигналом о необходимости промывки фильтра. Промывка фильтрующей загрузки осуществляется «сырой» водой, подаваемой непосредственно из скважины. Промывная вода отводится через воронку 10 по трубопроводу 11.

Диаметры ствола типовых стальных водонапорных башен составляют 1000 и 2000 мм, а в башнях -колоннах емкостью 160 м^3 – 3000 мм.

Расход воды, отбираемой из башни с диаметром ствола 1000 мм, для нормальной работы фильтра с плавающей загрузкой не должен превышать:

$$Q_{б1000} = F \cdot V_ф = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot V_ф = \frac{3{,}14 \cdot 1{,}0^2}{4} \cdot 5 = 4 м^3/ч\,, \qquad (5.3)$$

при диаметре ствола 2000 мм:

$$Q_{б2000} = F \cdot V_ф = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot V_ф = \frac{3{,}14 \cdot 2{,}0^2}{4} \cdot 5 = 15{,}7 м^3/ч, \qquad (5.4)$$

при диаметре ствола 3000 мм:

$$Q_{б3000} = F \cdot V_ф = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot V_ф = \frac{3{,}14 \cdot 3{,}0^2}{4} \cdot 5 = 35{,}3 м^3/ч. \qquad (5.5)$$

Расходы воды при промывке составят соответственно для башен с диаметрами опор 1000, 2000, 3000 мм: ,

$$Q_{пр1000} = F \cdot V_ф = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot V_{пр} = \frac{3{,}14 \cdot 1{,}0^2}{4} \cdot 40 = 31{,}4 м^3/ч = 0{,}52 м^3/мин. \qquad (5.6)$$

$$Q_{пр2000} = F \cdot V_ф = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot V_{пр} = \frac{3{,}14 \cdot 2{,}0^2}{4} \cdot 40 = 125{,}6 м^3/ч = 2{,}09 м^3/мин. \qquad (5.7)$$

$$Q_{пр3000} = F \cdot V_ф = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot V_{пр} = \frac{3{,}14 \cdot 3{,}0^2}{4} \cdot 40 = 282{,}6 м^3/ч = 4{,}71 м^3/мин. \qquad (5.8)$$

Объемы промывной воды составят соответственно для башен с диаметрами опор 1000, 2000, 3000 мм:

$$W_{пр1000} = Q_{пр1000} \cdot t_{пр} = 0{,}52 \cdot 4 = 2{,}08 м^3; \qquad (5.9)$$

$$W_{пр2000} = Q_{пр2000} \cdot t_{пр} = 2{,}09 \cdot 4 = 8{,}36 м^3; \qquad (5.10)$$

$$W_{пр3000} = Q_{пр3000} \cdot t_{пр} = 4{,}71 \cdot 4 = 18{,}8 м^3. \qquad (5.11)$$

При модернизации водонапорной башни в комплексе с устройством обезжелезивания следует принимать параметры фильтров в соответствии с таблицей 1.

Верхний и нижний поддерживающие слои – щебень крупностью 10-30 мм, с высотой 300 мм, фильтрующий слой – вспененный полистирол.

Таблица 5.1 – Рекомендуемые параметры работы фильтров с плавающей загрузкой (ФПЗ)

Характеристика фильтрующего слоя			Скорость фильтрования, м/ч, в режимах		Параметры промывки		
Тип загрузки	Диаметр гранул, мм	Толщина слоя, м	нормальном	форсированном	Скорость при промывке, м/ч	Продолжительность промывки, мин	Относительное расширение загрузки, %
Однослойная	0,5–0,8	1,2–1,5	3–4	4–5	30-50	3-5	20-30

5.3 Обезжелезивание воды, содержащей железоорганические комплексы.

5.3.1 Обезжелезивание воды, содержащей железоорганические комплексы, реагентным методом

Наличие железа в природных водах связано с широким распространением этого элемента. Железо составляет 4,56 % массы всей земной коры. Именно поэтому избыточное железо присутствует повсеместно, охватывая почти все источники водоснабжения. Даже такие низкие концентрации, как 0,3-0,4 мг/дм^3, могут вызвать появление пятен на сантехнике и ткани, брак в производстве. Более высокие концентрации придают воде характерный металлический привкус. При движении воды по трубам соединения железа осаждаются на стенках, что приводит к снижению площади живого сечения, увеличению гидравлического сопротивления и уменьшению срока эксплуатации. Железоорганические комплексы (ЖОК) усложняют процессы подготовки воды для производственного водоснабжения. Одной из причин, обусловливающих сложность решения этой проблемы, является многообразие форм существования соединений железа в природной воде. На территории Брестского региона расположены пять наиболее крупных болот и большие площади заболоченны, а болота являются основными источниками гуминовых веществ. В подземных водах, имеющих подпитку из лесных озер и болот, металлы, в том числе и железо, могут находиться в составе прочных комплексов с ГК и ФКами.

При использовании традиционных технологических схем обезжелезивания – упрощенная (глубокая) аэрация – фильтрование, находящиеся в воде ионы железа могут окисляться до Fe^{3+}, однако процессу гидролиза во многом мешают гуминовые кислоты, образующие с Fe^{3+} стабильную систему Fe-ГК, что делает данные методы обезжелезивания малоэффективными.

Анализ работ [283, 284, 285] показал, что соединения железа с гуминовыми веществами обладают низкой коагуляционной способностью из-за защитного действия органических веществ. Окисление такой воды кислородом и озоном приводит к окислению железа до трехвалентного.

Рисунок 5.12 – Карта крупнейших болот Республики Беларусь

В результате оно не коагулирует и остается в растворе. Только при повышении pH начинается процесс коагуляции комплексов железа с гуминовыми веществами, что связано со снижением защитного действия органических веществ. В качестве объекта исследования была выбрана вода из р. Мухавец, величина перманганатной окисляемости (12,8 мг O_2/дм^3) и концентрации железа (2,6 мг/дм^3) в которой указывают на наличие ЖОК. Исследовалось влияние массовой концентрации (МК) коагулянта $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, флокулянта ПАА и величины активной реакции среды на удаление гуматов и фульватов железа. Для сокращения количества экспериментов использовался метод ротатабельного центрального композиционного планирования. Основные характеристики плана приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Основные характеристики плана эксперимента

Факторы	МК алюминия X1, мг/дм^3	МК ПАА X2, мг/дм^3	Активная реакция, pH, X3
Основной уровень	10	1,5	7
Интервал варьирования	5	0,5	1
Верхний уровень	15	2	8
Нижний уровень	5	1	6

МК алюминия и ПАА изменялась путем введения коагулянта $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, флокулянта. Активная реакция среды регулировалась введением 0,1Н растворов NaOH и HCl. МК железа определялась, после 30 минут отстаивания по стандартной методике ГОСТ 4011-72 «Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа» с применением сульфосалициловой кислоты. В качестве функции отклика принята остаточная МК железа, связанного в органические комплексы, которая определялась по методике [286].

Процесс обезжелезивания исследовался с использованием спектрофотометра СФ-830 с кварцевой кюветой (с длиной оптического пути 10 мм). Анализировались спектры исследуемой воды до и после обработки с длиной волны 430 нм. По результатам спектрофотометрических исследований оценивался эффект снижения общей МК железа и МК железа, связанного в органические комплексы.

После проведение трехфакторного рототабельного эксперимента и обработки его результатов было получено уравнение регрессии второго порядка, которое является экспериментально-статистической моделью процесса, все коэффициенты регрессии являются значимыми:

$$У=0,263+0,214\cdot X1+0,089\cdot X2+0,035\cdot X3+0,033\cdot X1\cdot X2+0,121\cdot X1\cdot X3+0,088\cdot X2\cdot X3+$$
$$+0,109\cdot X1^2+0,059\cdot X2^2+0,084\cdot X3^2, \quad (5.12)$$

где У – остаточная массовая концентрация железо-органических комплексов, мг/дм^3;

X1 – массовая концентрация алюминия, мг/дм^3;

X2 – массовая концентрация ПАА, мг/дм^3;

X3 – активная реакция среды pH.

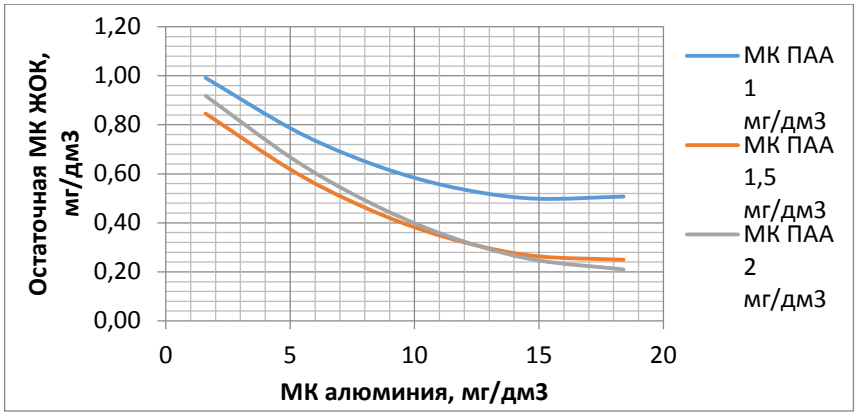


Рисунок 5.13 – Влияние МК алюминия на удаление ЖОК при различных МК ПАА и активной реакции среды, равной pH=6

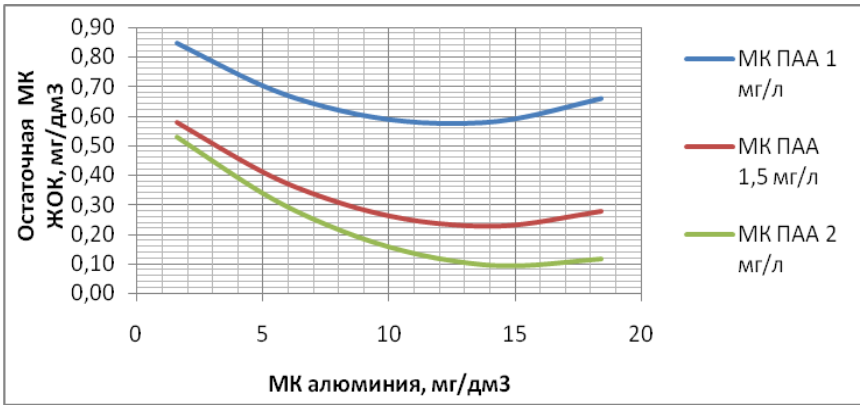


Рисунок 5.14 – Влияние МК алюминия на удаление ЖОК при различных МК ПАА и активной реакции среды, равной 7

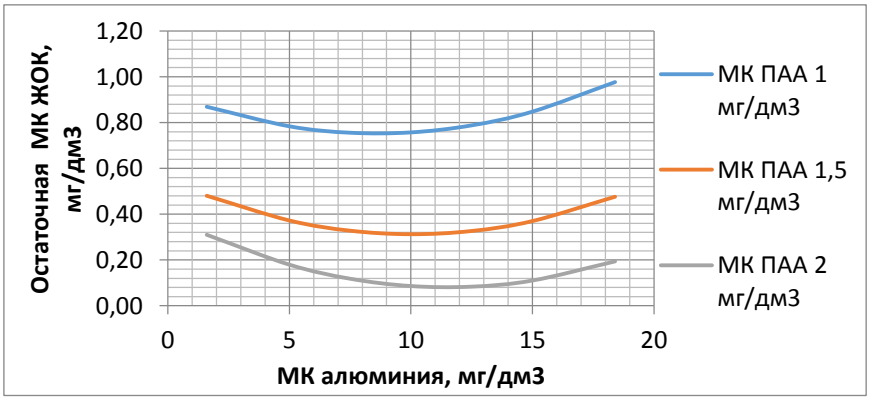


Рисунок 5.15 – Влияние МК алюминия на удаление ЖОК при различных МК ПАА и активной реакции среды, равной 8

Из рис. 5.13- 5.15 видно, что МК алюминия в пределах от 1,6 мг/дм^3 до 12 мг/дм^3 наиболее интенсивно снижает остаточную МК ЖОК в воде р. Муха-

вец. Так, остаточная МК железа 0,3 мг/дм^3, соответствующая требованиям СанПиН 10-124 РБ 99, достигается:

– при pH=6 МК алюминия, равной 13 мг/дм^3 и МК ПАА – 1,5-2 мг/дм^3;

– при pH=7 указанная величина достигается МК алюминия, равной 8 мг/дм^3 и МК ПАА – 1,5 мг/дм^3 или МК алюминия 6 мг/дм^3 и МК ПАА – 2 мг/дм^3. Наибольшая эффективность удаления ЖОК достигается при МК алюминия 15 мг/дм^3 и МК ПАА – 2 мг/дм^3 и составила 0,1 мг/дм^3;

– при pH=8 усилилось влияние МК ПАА на эффект удаления ЖОК. Так, при МК алюминия, равной 10 мг/дм^3, и МК ПАА 1; 1,5 и 2 мг/мд^3 остаточная МК ЖОК составила 0,76; 0,32 и 0,08 мг/дм^3 соответственно.

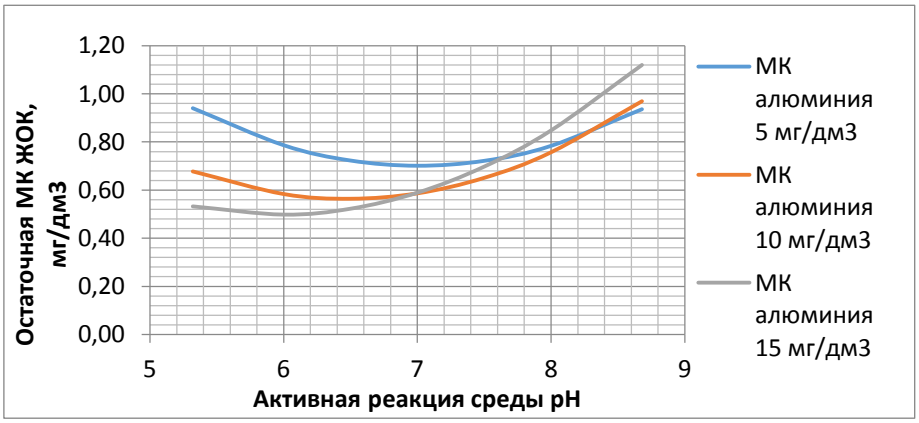


Рисунок 5.16 – Влияние активной реакции среды на удаление ЖОК при различных МК алюминия и МК ПАА 1 мг/дм^3

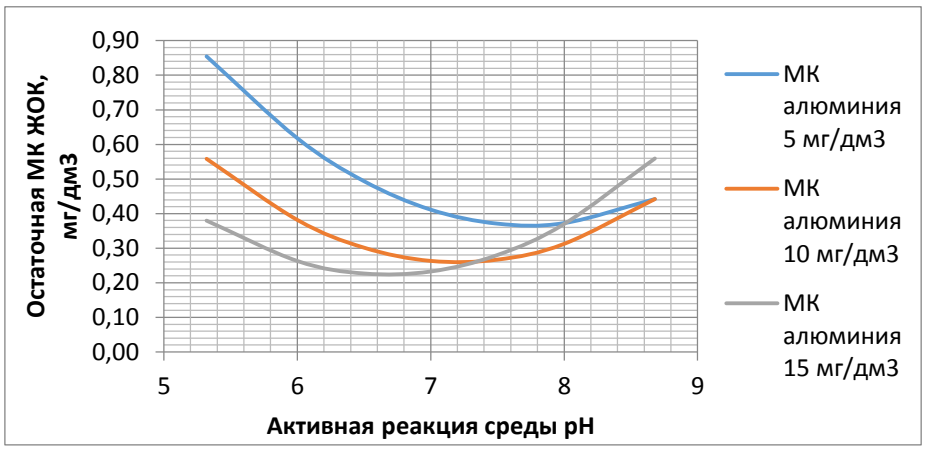


Рисунок 5.17 – Влияние активной реакции среды на удаление ЖОК при различных МК алюминия и МК ПАА 1,5 мг/дм^3

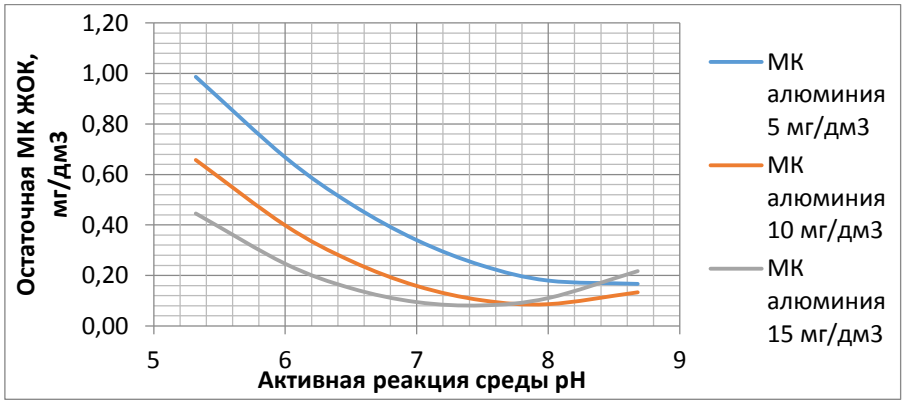


Рисунок 5.18 – Влияние активной реакции среды на удаление ЖОК при различных МК алюминия и МК ПАА 2 мг/дм^3

Активная реакция среды оказывает значительное влияние на процесс удаления ЖОК. Из рис. 5.16 – 5.18 видно, при достижении значения pH 7,5, процесс замедляется, остаточная МК снижается менее интенсивно:

– при МК ПАА, равной 1 мг/дм^3, наименьшая остаточная МК ЖОК, равная 0,5 мг/дм^3, достигается при МК алюминия 15 мг/дм^3 и величине активной реакции среды 6;

– при МК ПАА, равной 1,5 мг/дм^3, остаточная МК железа 0,3 мг/дм^3, соответствующая требованиям СанПиН10-124 РБ 99, достигается при МК алюминия 10 и 15 мг/дм^3 и активной реакции среды, равной 6,5 и 5,8, соответственно. Наибольшая эффективность удаления ЖОК достигается при МК алюминия 10 мг/дм^3 и 15 мг/дм^3 и составила 0,26 мг/дм^3 и 0,22 мг/дм^3 при pH=7,3 и 6,4 соответственно;

– при МК ПАА, равной 2,0 мг/дм^3 наблюдается интенсивное снижение остаточной МК ЖОК и достигает значения 0,3 мг/дм^3 при МК алюминия 5, 10, 15 мг/дм^3 при pH=7,2; 6,3 и 5,9 соответственно. При МК алюминия 10 и 15 мг/дм^3 и pH=7,6; 8,0 соответственно достигается наименьшая остаточная МК ЖОК, равная 0,08 мг/дм^3[287].

5.3.2 Электрохимическое обезжелезивание подземной воды, содержащей железоорганические комплексы

При наличии в воде органических примесей процесс обезжелезивания замедляется в результате [284]:

- блокирования поверхности фильтрующей загрузки органической пленкой, при перманганатной окисляемости (ПО)>3 мг O_2/л;
- при проникновении гуминовых кислот (ГК), ФК (ФК) в подземные воды снижается окислительно-восстановительный потенциал, вследствие того, что растворимость кислорода ниже, чем растворимость диоксида углерода;
- при снижении окислительно-восстановительного потенциала железо окисленное (Fe^{3+}) присутствует в растворимой форме, что затрудняет его извлечение;
- окисленное железо легко образует железоорганические комплексы: гуматы, фульваты;
- при увеличении концентрации ФК в воде образуются устойчивые комплексы $FeФR(OH)_2$, для деструкции которых требуется обработка окислителями либо подщелачивание.

Ramune Albrektiene, Mindaugas Rimeika , Ernesta Lubyte исследовали процесс удаления железоорганических примесей из подземных вод реагентным методом. В качестве коагулянта использовался полиалюминий гидрохлорид : ($Al_2(OH)_5Cl$), авторы отмечают, что дозой (в пересчете на Al^{3+}) 10-15 мг/л удаляются 98-99% железоорганических примесей [284]. Проблема наличия железорганических соединений в воде наиболее актуальна для потребителей систем индивидуального водопользования с забором воды из шахтных колодцев и скважин небольшой глубины. Применение реагентных методов очистки в этом случае затруднено, поскольку требуются: реагентное хозяйство, устройства дозирования реагентов отстойники или фильтры. Наиболее приемлемым является электрохимическая очистка с использованием растворимых алюминиевых электродов.

Объектом исследования являлась вода, отобранная из водозаборной скважины глубиной 13 метров. Основные показатели качества исходной воды приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Основные показатели качества исходной воды

№ п/п	Показатель качества	Единицы измерения	Величина показателя
1	Цветность	градусы	35 - 40
2	Содержание железа, общ.	мг/л	0,6 – 0,7
3	pH	единицы pH	6,5 – 6,8
4	Температура	град. по Цельсию	10 - 12
5	Содержание нитратов	мг/л	0,5 – 1,0

Эксперименты по обесцвечиванию и обезжелезиванию подземных вод, содержащих органические примеси, проводились в два этапа, на первом исследовалась возможность использования традиционных методов:

- упрощенной аэрацей с последующим фильтрованием;
- глубокой аэрацией с последующим фильтрованием.

Вода подвергалась аэрированию путем многократного излива в течение времени до 12 минут, периодически выполнялись анализы после фильтрования на цветность и содержание железа. Результаты экспериментов приведены на рисунке 5.19.

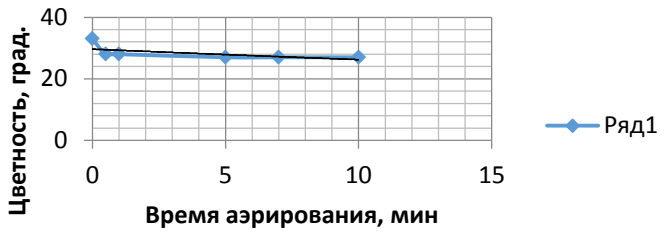


Рисунок 5.19 – Динамика снижения цветности подземной воды в процессе глубокой аэрации

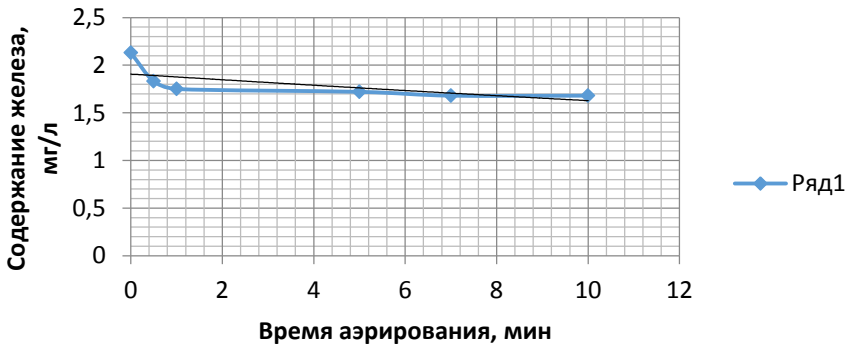


Рисунок 5.20 – Динамика обезжелезивания подземных вод, содержащих органические примеси, методом глубокой аэрации

На втором этапе были проведены эксперименты по реагентной обработке воды с использование в качестве реагента гидроксида алюминия, $Al(OH)_3$, полученного электрохимическим методом. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 5.21. Опыты проводились в статических условиях. В качестве электродов (анодов и катодов) использовался алюминий АД с химиче-

ским составом по ГОСТу 4784, предназначенного для изготовления изделий пищевого назначения с массовой долей свинца не более 0,15 %, мышьяка – не более 0,015 %, цинка – не более 0,3 %, бериллия – не более 0,0005%.

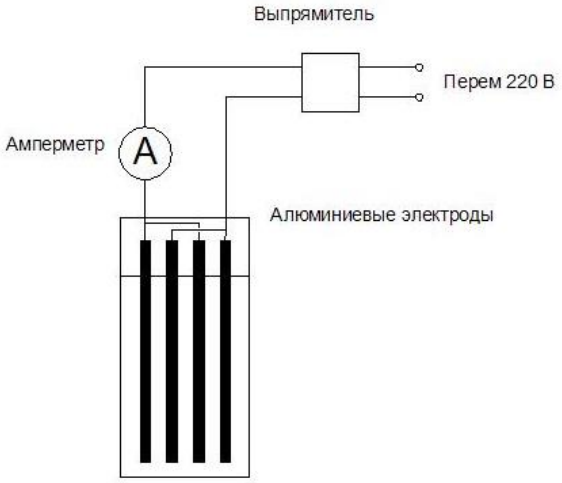


Рисунок 5.21 – Схема экспериментальной установки

Процесс электролиза, при котором осуществляется очистка воды от загрязнений, можно представить в виде двух фаз: ионизация металла (переход ионов металла в раствор) и образование нерастворимых гидроксидов или гидроксокомплексов, сорбирующих загрязнения. Метод очистки воды в электролизере с растворимым анодом известен в литературе под названием "электрокоагуляция". При электрокоагуляции основная часть затрачиваемой энергии расходуется на первую фазу, которая в сложных электролитах, какими являются природные воды, сопровождается рядом побочных процессов: электрофлотация, электрофорез, электроокисление, выделение газов, образование пассивирующих пленок и т. д. [105]. Побочные явления, протекающие при анодном растворении алюминия, являются нежелательными, так как на них расходуется определенная часть энергии. При неблагоприятно выбранных электрических параметрах алюминиевый электрод способен переходить в пассивное состояние и тогда большая часть затрачиваемого электричества может расходоваться на образование пассивирующей пленки и выделение газов, а процесс ионизации затормаживается или совсем прекращается. И наоборот, при благоприятных параметрах электролиза на аноде будет превалировать процесс растворения металла, т. е. такой режим электролиза позволит получать гидроксид при минимальных затратах электроэнергии. Следовательно, основным путем для снижения электрических затрат при электрокоагуляции является оптимизация электрических параметров. В данной серии опытов плотность тока на электродах составляла до 3 мА/см^2 [105, 106]. Доза алюминия регулировалась путем изменения продолжительности обработки. После электрохимической обработки вода фильтровалась через бумажный фильтр и анализировалась на цветность и массовое содержание железа общего. В результате упрощенной аэрации в течение 25 секунд цветность снизилась с 34 до 28 градусов, или на 18 %. В процессе аэрации продолжительностью до 5 минут цветность обрабатываемой воды составила 27 градусов, дальнейшая аэрация не дала положительных результатов (рис. 5.19). Снижение цветности в начале эксперимента можно объяснить тем,

что органические примеси подземных вод полидисперсные по фазово-дисперсному состоянию, представлены взвесями, коллоидными и молекулярными растворами [288], при фильтровании удаляются наиболее крупные частицы.

Таким образом, в результате продолжительной аэрации удалось достичь цветности воды 27 градусов, что не соответствует требованиям [279].

Аналогичные результаты были получены при исследовании динамики обезжелезивания подземных вод глубокой аэрацией (рис. 5.20). После аэрирования воды в течение 10 минут остаточная массовая концентрация железа составила 1,7 мг/л, при норме 0,3 мг/л [279].

Таким образом, безреагентная обработка подземных вод, содержащих органические примеси, не позволяет достичь качества в соответствии с требованиями [279].

На втором этапе были проведены эксперименты по реагентной обработке воды с использование в качестве реагента гидроксида алюминия, $Al(OH)_3$, полученного электрохимическим методом (рис.5.21). Как видно из рисунка 5.22, дозой алюминия 3 мг/л цветность воды снижается с 38 градусов до 20, а при введении металла в количестве 15 мг/л остаточная цветность составляет всего 3 градуса.

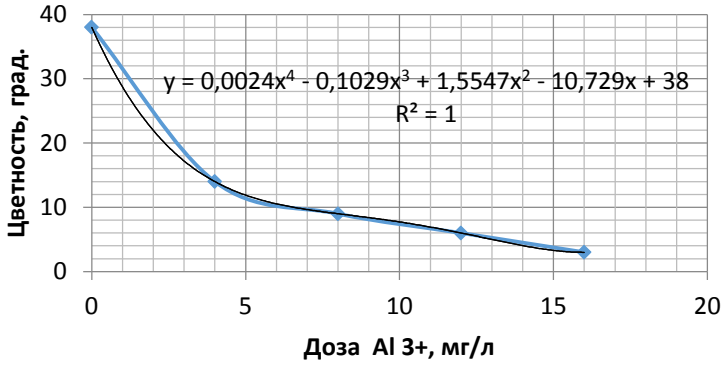


Рисунок 5.22 – Динамика обесцвечивания подземных вод, содержащих органические примеси, методом электрокоагуляции

Динамика обесцвечивания подземных вод, содержащих органические примеси методом электрокоагуляции описывается полиномом:

$$Y = 0{,}0024x^4 - 0{,}1029x^3 + 1{,}5547x^2 - 10{,}729x + 38, \qquad (5.13)$$

где Y – остаточная цветность воды;

x – доза введённого алюминия Al^{3+} , мг/л.

Электрокоагуляцией эффективно удаляются железоорганические комплексы: гуматы и фульваты (рис. 5.23). Так, введение дозы 3 мг/л позволяет снизить массовую концентрацию железа с 0,65 до 0,3 мг/л. Дозой 12 мг/л извлекается 97% соединений железа - остаточная массовая концентрация 0,02 мг/л. Динамика обезжелезивания подземных вод, содержащих органические примеси методом электрокоагуляции описывается полиномом:

$$Y = 3E\text{-}05x^4 - 0{,}0015x^3 + 0{,}0247x^2 - 0{,}1936x + 0{,}645, \qquad (5.14)$$

где Y – остаточная массовая концентрация железа, мг/л;

x – доза введённого алюминия Al^{3+} , мг/л.

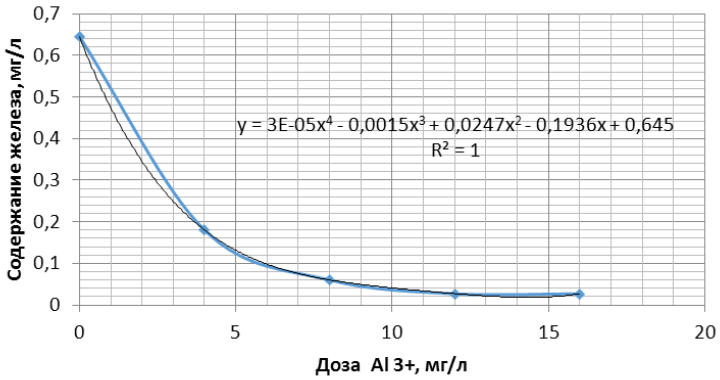


Рисунок 5.23 – Динамика обезжелезивания подземных вод, содержащих органические примеси, методом электрокоагуляции

На основании выполненных исследований предлагается технология очистки воды для систем индивидуального водоснабжения (рис.5.24). В качестве источников водоснабжения могут быть шахтный колодец или скважина. Если отметка статического уровня воды в колодце или скважине ниже отметки насоса не более чем на 8 метров, то в качестве водоподъемника целесообразно использовать насос с пневмобаком. Подача воды на хозяйственные нужды (полив зеленых насаждений, мойка тротуарной плитки, автомобилей и т. п.) осуществляется без очистки. Для питьевых целей предусматривается двухступенчатая очистка: на первой ступени электрокоагуляция с последующим фильтрованием на веревочном картридже, на второй – сорбционная очистка на активированном угле с обеззараживанием УФ-облучением. В качестве электродов следует использовать «пищевой» алюминий марки АД, растворение алюминиевого анода происходит под действием постоянного электрического тока от выпрямителя. Напряжение подается только при открытии крана для разбора питьевой воды в результате срабатывания микровключателя. Гидроксид алюминия задерживается на веревочном фильтре, который периодически подлежит замене. Доочистка воды от органических примесей осуществляется на фильтре с угольным картриджем. При необходимости можно осуществлять отбор предварительно очищенной воды на первой ступени для хозяйственных нужд (стирка белья, посудомоечная машина, душевые нужды, пользование туалетом и т. п.). Для этого после веревочного фильтра следует предусмотреть кран с микровключателем, обеспечивающим подачу напряжения на электроды при разборе воды [289].

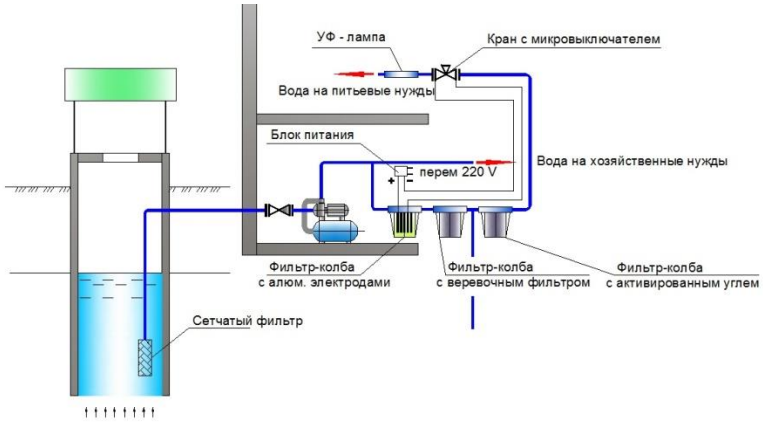


Рисунок 5.24 – Технологическая схема обесцвечивания и обезжелезивания подземных вод, содержащих органические примеси, методом электрокоагуляции для питьевого водоснабжения

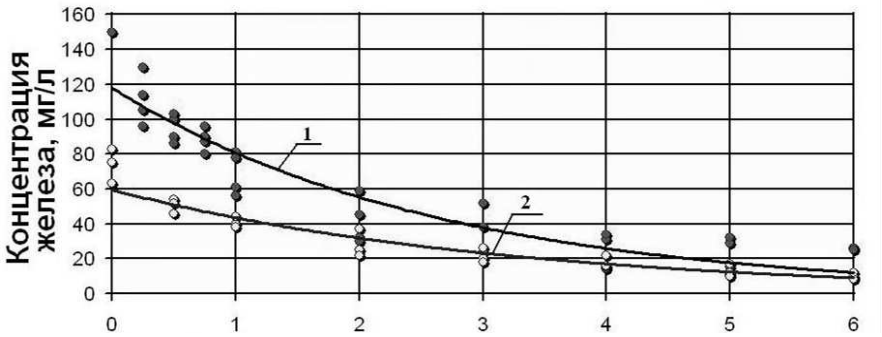
5.4 Разработка усовершенствованной технологии обработки промывных вод и образующихся осадков, станций обезжелезивания коммунальных систем водоснабжения Республики Беларусь

Для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения Республики Беларусь в основном используется вода подземных источников, которая обладает стабильным составом, имеет несколько повышенную, по сравнению с поверхностными водами, минерализацию, высокие бактериологические показатели. Наряду с этим в подземной воде наблюдается повышенное содержание железа (от 1,0…5,0 мг/л до 15,0 мг/л), марганца и аммиака, которые ухудшают органолептические показатели и потребительские свойства. Всемирная Организация Здравоохранения, технические нормативно-правовые акты Республики Беларусь регламентируют содержание железа в питьевой воде не более 0,2 мг/л и 0,3 мг/л соответственно.

В Республике Беларусь наиболее распространенным методом обезжелезивания воды является фильтрование через зернистую загрузку с предварительной глубокой либо упрощенной аэрацией. Регенерация фильтров осуществляется водовоздушной либо водяной промывкой. Доля воды, расходуемой для промывки, достаточно велика и, в зависимости от качества исходной воды и типа фильтра, может достигать от 2% до 10% от общего расхода очищаемой воды. Промывные воды, образующиеся в процессе регенерации, характеризуются высоким содержанием железа, концентрация которого колеблется от 100 мг/л до 300 мг/л.

В соответствии с действующими техническими нормативно-правовыми актами Республики Беларусь промывные воды должны использоваться повторно. Как показал опыт эксплуатации станций обезжелезивания городов и поселков, сооружения по обработке промывных вод работают неэффективно. Остаточная концентрация железа в воде, осветленной отстаиванием, составляет 20-40 мг/л. Возврат такой воды для последующей обработки с исходной приводит к неудовлетворительной работе станции обезжелезивания: к повышению содержания железа в фильтрате, уменьшению фильтроцикла, перерасходу воды на собственные нужды станции.

Это является основной причиной того, что предприятия водопроводно-канализационного хозяйства отказываются от применения сооружений по обработке промывных вод и их повторного использования. В настоящее время высококонцентрированные железосодержащие промывные воды сбрасываются в канализацию либо в прилегающие водоемы или на рельеф местности, что приводит к нерациональному использованию высококачественной подземной воды и загрязнению окружающей среды соединениями железа. Так, в системе водопроводно-канализационного хозяйства Республики Беларусь имеется 124 станции обезжелезивания общей мощностью более 1,8 млн $м^3$/сут., в результате их эксплуатации ежегодно безвозвратно теряется около 20 млн $м^3$ воды и выбрасывается около 4000 тонн загрязнений в виде соединений железа [290]. Экспериментально подтверждено (рис. 5.25), что безреагентное гравитационное осветление промывных вод неэффективно.



Продолжительность отстаивания, ч
1 – водовоздушная промывка, 2 – водяная промывка
Рисунок 5.25 – Зависимость остаточной концентрации железа от времени отстаивания при безреагентном осветлении промывных вод

При 4-часовом отстаивании остаточное содержание железа составляет 20…30 мг/л, гидравлическая крупность частиц не превышает 0,04 мм/с.

Для осаждения коллоидного железа обработку воды целесообразно осуществлять реагентами (коагулянтами), нейтрализующими поверхностный заряд частиц, в результате чего уменьшается двойной электрический слой и примеси декантируют. Установлено, что при обработке промывных вод реагентом фосфатом натрия Na_3PO_4 и коагулянтом сульфатом алюминия $Al_2(SO_4)_3$ интенсифицируется процесс осаждения соединений железа. В результате реакции обмена образуются коллоидные частицы $FePO_4$, обладающие очень низкой растворимостью, которые эффективно удаляются коагуляцией.

На основании экспериментальных данных построены гистограммы зависимости остаточной концентрации железа от доз фосфата натрия и сульфата алюминия (рис. 5.25) после 2-часового отстаивания.

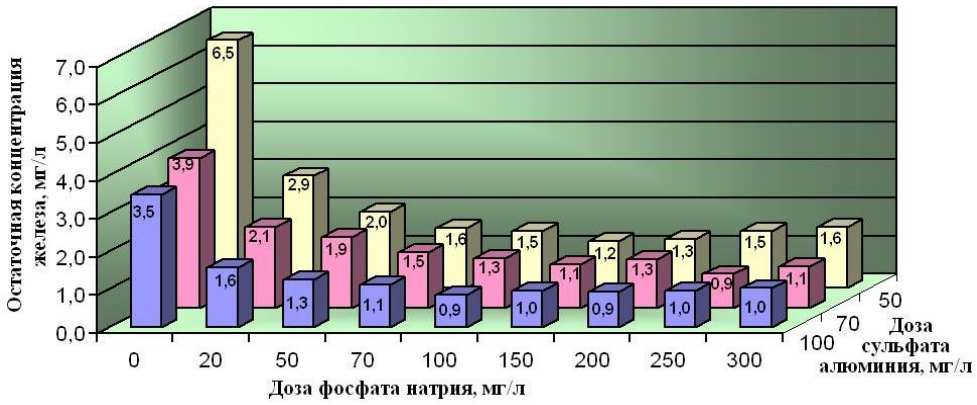
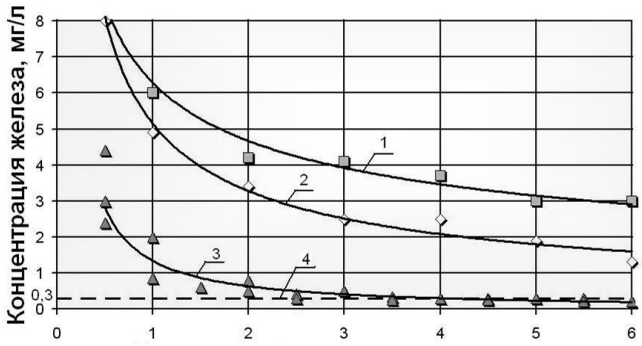


Рисунок 5.26 – Гистограммы зависимости остаточной концентрации железа при обработке промывной воды фосфатом натрия и сульфатом алюминия

Максимальный эффект очистки достигается при введении в промывную воду фосфата натрия дозами 50, 70 и 100 мг/л и составляет 98,66; 98,75;99,00 % при дозах $Al_2(SO_4)_3$ – 50, 70, 100 мг/л соответственно.

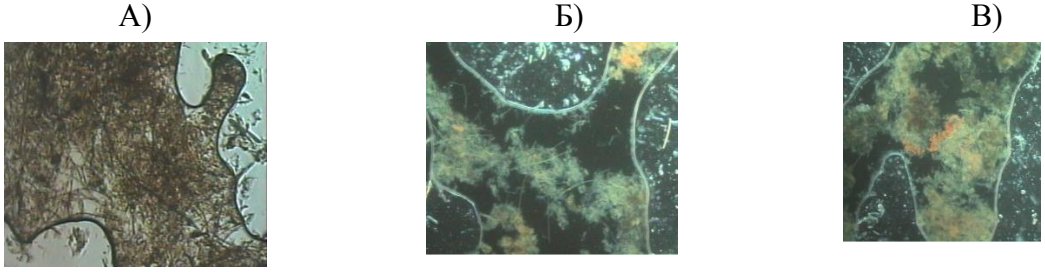
Зависимость остаточной концентрации железа от продолжительности отстаивания при концентрации фосфата натрия 50 мг/л и концентрации сульфата алюминия 70 мг/л отражает рисунок 5.25.



Продолжительность отстаивания, ч
1 – доза фосфата натрия 70 мг/л; 2 – доза сульфата алюминия 100 мг/л;
3 – доза $Al_2(SO_4)_3$ 70 мг/л, доза Na_3PO_4 50 мг/л; 4 – норма СанПиН

Рисунок 5.27 – Зависимость остаточной концентрации железа в промывной воде от времени отстаивания при обработке Na_3PO_4 и $Al_2(SO_4)_3$

Микроскопические исследования показали, что осадки, обработанные реагентами Na_3PO_4 и $Al_2(SO_4)_3$ в процессе осаждения железа из промывных вод, имеют крупные агрегаты, состоят из хорошо видимых отдельных частиц и имеют зернистую структуру (рис. 5.28).



А – свежий осадок, Б, В – осадок промывных вод, обработанных реагентами Na_3PO_4 и $Al_2(SO_4)_3$

Рисунок 5.28 – Изменение структуры осадка промывных вод после обработки реагентами Na_3PO_4 и $Al_2(SO_4)_3$

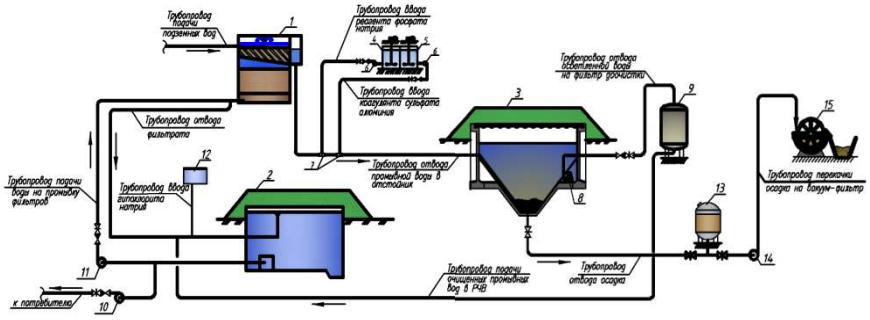
На снимках Б и В прослеживается четкая граница раздела фаз “твердое вещество-жидкость”. Образующиеся соединения фосфатов препятствует защемлению воды гидроксидными ионами, что улучшает способность осадков к обезвоживанию.

Установлено, что у осадков, образующихся при очистке промывных вод коагулированием в присутствии фосфатов, улучшается влагоотдача. В частности, влажность обезвоженного осадка при центрифугировании уменьшилась с 99,0% до 82% при индексе центрифугирования I=4. Выявлена высокая способность таких осадков к обезвоживанию на вакуум-фильтре. Осадок имел удельное сопротивление $14 \cdot 10^{10}$ см/г, влажность осадка составила 74,4%.

Обезвоженный осадок промывных вод станций обезжелезивания, содержащий соединения железа, алюминия и фосфаты, рекомендуется утилизировать с последующим использованием в различных областях промышленности и строительства (в качестве наполнителей при производстве бетонов, цемента, для получения железосодержащих пигментов), это позволит полностью решить проблему накопления железосодержащих осадков.

На основании выполненных исследований предложена улучшенная технология очистки промывных вод станций обезжелезивания коагулированием в присутствии фосфатов, состоящей из отстойников промывных вод, насосной станции отвода осветленной воды и перекачки осадка, сооружений обезвоживания осадка, а также включающее сооружения реагентного хозяйства фосфата натрия и коагулянта, например, сернокислого алюминия, сужающие устройства для смешения растворов с обрабатываемой водой, барьерный механический фильтр (рис. 5.29).

Расчет экономической эффективности технологии очистки промывных вод станций обезжелезивания коагулированием в присутствии фосфатов выполнен по объекту внедрения в проекте №07.094 “Реконструкция станции обезжелезивания (ст. Брест). Технологическая часть”.



1 – фильтр обезжелезивания; 2 – резервуар чистой воды; 3 – отстойник промывных вод; 4, 5 – сооружения реагентного хозяйства реагента фосфата натрия и коагулянта сульфата алюминия соответственно; 6 – насосы-дозаторы; 7 – сужающие устройства; 8 – насос отвода осветленной воды на фильтр доочистки; 9 – напорный механический фильтр доочистки; 10 – насос подачи воды потребителю (2-го подъема); 11 – промывной насос; 12 – сооружения реагентного хозяйства гипохлорита натрия; 13 – резервуар осадка; 14 – насос перекачки осадка на вакуум-фильтр; 15 – вакуум-фильтр [291]

Рисунок 5.29 – Технологическая схема очистки промывных вод станции обезжелезивания коагулированием в присутствии фосфатов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана модернизированная окислительная технология очистки воды коагулированием с предварительной обработкой пероксидом водорода в присутствии металлов переменной валентности, интенсифицирующая процесс обесцвечивания природных вод. Введение 45 мг/л пероксида водорода позволяет снизить дозу алюминий гидроксид хлорида с 20 до 10 мг/л для достижения остаточной цветности 20 градусов, а введение 17 мг/л сульфата железа (II) позволяет уменьшить остаточную цветность с 30 до 15 градусов при дозе алюминий гидроксид хлорида 10 мг/л. Эффект обесцвечивания увеличивается в два раза при той же дозе коагулянта.

2. Обесцвечивание воды окислительной технологией двухступенчатым озонированием с последующей коагуляцией повышает эффективность коагуляции на 30-40 % за счет предварительного введения озона с дозой 5-15 мг/л и разрушения стабилизирующих гидратных оболочек, а также позволяет снизить остаточную после коагулирования цветность на 40-60% за счет озонирования на второй ступени с дозой 5-15 мг/л.

3. Эффективность обесцвечивания поверхностных вод достигается 95-100% путём применения технологии напорной реагентной флотации при 10%-м соотношении расходов обрабатываемой воды и водовоздушного раствора с концентрацией воздуха 90-110 мг/л за 8-10 минут, что позволяет отказаться от осветлителей и отстойников.

4. При обесцвечивании воды электрохимическими методами электрокоагуляцией с дозой алюминия 3 мг/л извлекается до 92% гуминовых кислот, до 88,5% гуминовых и 82% апокреновых кислот на нерастворимых электродах при продолжительности обработки 7-10 минут, плотности тока 16,5-22,0 мА/см2 и pH 5-7.

5. Разработанный метод удаления гуминовых кислот, фульвокислот и металлоорганических комплексов модернизированной электроокислительной технологией с последующей электрокоагуляцией в процессе полупроизводственных испытаний, обеспечил очистку воды на Брестской ТЭЦ до нормативных требований при плотности тока на нерастворимых электродах 15-25 мА/см^2, продолжительности обработки 8-10 мин и дозе алюминия 1,5-4,0 мг/л.

6. Экспериментальные исследования очистки воды от фармацевтических препаратов методами модернизированных окислительных технологий на примере диклофенака натрия показали, что при обработке озоном с удельной дозой 1 мг озона на 1 мг диклофенака остаточное содержание его снижается с 10 до 1 мг/л, т. е. эффект окисления составляет порядка 90 %.

7. Теоретические и экспериментальные исследования очистки воды от пестицидов разработанными окислительными технологиями на примере имидаклоприда (ИМД) показали, что при обработкие УФ-излучением в течение - 90 с. эффект деструкции ИМД составил 97%, при обработке озоном с удельной дозой 1 мг/мг продолжительности контакта 300 секунд концентрация ИМД уменьшилась на 40%. Пероксид без катализаторов ИМД не разрушает.

8. Разработаны модернизированные технологии очистки подземной воды от нитратов методом ионного обмена, высокоосновные аниониты: «Purolite NRW-600(OH)», «LewatitMonoPlus® SR 7», «АВ-17-8чС» обладают высокой эффективностью удаления нитратов из подземных вод. Предложены технологические схемы реализации технологий.

9. Озонирование позволяет достигнуть практически полного окисления СПАВ додецилсульфата натрия (лаурилсульфата натрия). Наиболее эффективно процесс протекает в начальной стадии. Так, удельной дозой озона 2-2,5 мг на 1 мг СПАВ разрушается около 60% последнего. В дальнейшем процесс замедляется, и, например, для полной деструкции СПАВ ($С_{исх}$ = 20 мг/л) требуется 20 мг $О_3$ на 1 мг СПАВ. Введение пероксида позволяет снизить расход озона на окисление додецилсульфата натрия (лаурилсульфата натрия) примерно в три раза при небольших концентрациях СПАВ. Совместное окисление СПАВ озоном и пероксидом водорода наиболее эффективно при небольших концентрациях и может быть использовано как вторая ступень очистки.

10. Предложена технология электрохимической очистки сточной воды от красителей. Индигазоль чёрный (полициклический кубовый краситель), метиленовый - синий (теазиновый краситель), прямой желтый светопрочный «О» (прямой азовый краситель) дозой алюминия 5 мг/л удаляется от 70 до 98% красителей. Тяжелее извлекаются электрокоагуляцией теазиновые красители. Эффективность усовершенствованной окислительной технологии, основанной на электрохимической деструкции красителей, зависит от концентрации NaCl и количества затраченного электричества. Так, при затратах электричества до 13500 Кл(кулон) концентрация красителя ланазин черный снижается с 150 мг/л до 24 мг/л. Эффект удаления составляет 84% .

11. Предложена усовершенствованная технология получения вспененного полистирола – вспенивание в среде горячего зернистого материала. При термической обработке зерен полистирола в среде горячего зернистого материала протекают два процесса – вспенивание полистирола и спекание зерен среды с гранулами. Регулируя температуру, продолжительность процесса, а также крупность и материал зернистой среды, можно получать вспененный полистирол с различными физическими свойствами. Полученный таким способом вспененный полистирол имеет высокую шероховатость, адгезия оксидов железа значительно увеличивается, скорость зарядки загрузки увеличивается на порядок. Исследования по обезжелезиванию воды окислением при избытке кислорода на вспененном полистироле показали, что при водовоздушном соотношении 1:3 остаточное содержание железа составляет не более 0,2 мг/л, продолжительность фильтроцикла до 20 суток.

12. Разработана оригинальная конструкция станции обезжелезивания, совмещенной с водонапорной башней. Благодаря интенсивной аэрации происходит отдувка растворенных газов, насыщение воды кислородом и окисление железа. Осветленная на фильтре с плавающей загрузкой вода поступает потребителям. При необходимости башня может быть оснащена УФ–лампами для обеззараживания воды.

13. Предложена усовершенствованная технология подготовки воды, содержащей примеси в виде железоорганических комплексов, для системы индивидуального водоснабжения. Разработана технологическая схема подготовки питьевой воды.

14. Разработанная усовершенствованная технология очистки промывных вод станций обезжелезивания подземных вод коагулированием в присутствии фосфатов позволяет при введении в промывную воду фосфата натрия дозами 50, 70 и 100 мг/л и дозах $Al_2(SO_4)_3$ – 50, 70, 100 мг/л соответственно.достигнуть эффекта очистки по содержанию железа общего 98,66; 98,75;99,00 % .

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние природной среды РБ // Экол. бюл. 2003 -2015 гг. / Под ред. В.Ф. Логинова. – Минск: Минсктиппроект, 2004 - 2016.
2. Перминова, И. Гуминовые вещества [Электронный ресурс] / И. Перминова // Элементы – 2008. – Режим доступа: http://elementy.ru/lib/430559. - Дата доступа: 10.10.2010.
3. Перминова, И. В. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии / И. В. Перминова, Д. М. Жилин, В. В. Лунин, П. Тундо, Е. С. Локтева // Зеленая химия в России. Том В. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – С. 146-162.
4. Перминова, И. В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века / И. В. Перминова // Химия и жизнь. – М., 2008. – №1. – С. 143-150.
5. Weber, J. Properties of humic substances (tutorial materials) [Electronic resourse] // Agricultural University of Wroclaw. / J. Weber – 2009. – Mode of access: http://karnet.up.wroc.pl. – Date of access: 29.08.2010.
6. Славинская, Г. В. Физико-химическое обоснование и реализация процессов удаления гумусовых кислот из водных растворов методом препаративной хроматографии: дис… докт. хим. наук: 05.11.11/ Г. В. Славинская. – Воронеж, 2003. – 350 л.
7. McGuire, M. J. Adsorption of organics from domestic water supples / M. J. McGuire // J. Amer. Water Works Assoc. – 1978. – Vol. 70, № 11. – P. 621-636.
8. Гуминовые вещества природных вод – источник токсичных веществ при водоподготовке / Н. Н. Чернышова, Л. Д. Свинцова, Т. М. Гиндуллина [и др.] // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 6. – С. 601-608.
9. Kohont, R. Ultrapure water and rewerse osmosis technology / R. Kohont // Solid State Technology. – 1974. – № 6. – P. 44-48.
10. Технологические характеристики ионитов, применяемых в фильтрах смешанного действия / Е. В. Замбровская, Т. К. Бруцкус, Г. К. Салдадзе [и др.] // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8, № 4. – С. 59-62.
11. Обратный осмос – новый эффективный метод обработки добавочных и сточных вод на электростанциях / О. И. Мартынова, А. С. Копылов, В. А. Мамет [и др.] // Теплоэнергетика. – 1975. – № 7. – С. 87-89.
12. Nakong, Jang. Suido kyokai zasshi / Jang Nakong, Watanabe Yoshimasa, Ozawa Genzou // J. Jap. Water Works Assoc. – 2002. – 71, N 2. – С. 2-14.
13. Мищук, Н. А. Моделирование деструкции органических примесей в воде при воздействии озона и ультрафиолетового излучения / Н. А. Мищук, В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко, В. В. Кулик // Химия и технол. воды. – 2003. – 25, N 4. – С. 305-319.
14. Nishijima, W. DOC removal by multi-stage ozonation-biological treatment. / W. Nishijima, T. Mukaidani, M. Okada. // Water Res. – 2003. – 37, N 1. – С. 150-154.
15. Xie, Chang-wu. Zhongguo jishui paishui / Xie Chang-wu, Wang Yi-li, Liu Nan, Wu Yu-ying, Xie Ming-shu // China Water and Wastewater. – 2004. – 20, N 7. – С. 37-39.
16. Brugger, Manfred. Aufbereitung huminstoffhaltiger Wasser mit Ozon-Biofiltration / Manfred Brugger // DVGW Energ. Wasser-Prax. – 2006. – 57, N 4. – С. 40-43.

17. Славинская, Г. В. ФК природных вод / Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2001. – 165 с.

18. Славинская, Г. В. Влияние озона на ФК природных вод / Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев. // Ж. прикл. химии. – 2003. – 76, N 9. – С. 1511-1514.

19. Гончарук, В. В. Влияние режимов УФ-облучения на кинетику и степень разложения гуминовых и ФК озоном / В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко, А. Н. Сова, Л. М. Олейник, Ю. О. Швадчина // Химия и технол. воды – 2003. – 25, N 5. – С. 407-427.

20. Thomson, James. Depolymerization of chromophoric natural organic matter / James Thomson, Adele Parkinson, Felicity A. Roddick // Environ. Sci. and Technol. – 2004. – 38, N 12. – С. 3360-3369.

21. Kasprzyk-Hordern, B. The application of the perfluorinated bonded alumina phase for natural organic matter catalytic ozonation. / B. Kasprzyk-Hordern, A. Dabrowska, J. Swietlik, J. Nawrocki // J. Environ. Engineer. and Sci. – 2004. – 3, N 1. – С. 41-50.

22. Смирнов, М. И. Обоснование необходимости изучения диоксинов в питьевых, сточных и поверхностных водах Республики Беларусь как фактора трансграничного переноса / М. И. Смирнов // Вода. – 2005. – N 2. – С. 4-5.

23. Uyguner, Ceyda Senem. Оценка характеристик адсоРбции и коагуляции гуминовых кислот, подвергнутых обработке с использованием передовых окислительных технологий / Ceyda Senem Uyguner, Serif Altan Suphandag, Aslihan Kerc, Miray Bekbolet // Вода и экол.: пробл. и решения. – 2007. – N 1. – С. 39-51, 84-85.

24. Perchuc, Malgorzata. Badania skutecznosci wybranych procesow technologisznych w oczyszczaniu wody o duzej intensywnosci barwy / Malgorzata Perchuc, Malgorzata Jaroszewska // Ochr. srod. – 2007. – N 3. – С. 29-33.

25. Kim, Hyun-Chul. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water / Hyun-Chul Kim, Myong-Jin Yu J. // Hazardous Mater. – 2007. – 143, N 1-2. – С. 486-493.

26. Seredynska-Sobecka, Bozena. Uzdatnianie wody powierzchniowej metoda ozonowania i filtracji przez biologicznie aktywne wegle / Bozena Seredynska-Sobecka, Agata Markowska, Maria U. Tomaszewska // Przem. chem. – 2008. – 87, N 5. – С. 573-576.

27. Alsheyab, Mohammad A. Comparative study of ozone and MnO2/O3 effects on the elimination of TOC and COD of raw water at the Valmayor station / Mohammad A. Alsheyab, Aurelio H. Munoz // Desalination – 2007. – 207, N 1-3. – С. 179-183.

28. Кофман, В.Я. Напорная флотация в водоподготовке (обзор зарубежных изданий) / В.Я. Кофман // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. –№ 5. – С. 44-48.

29. Технический справочник по обработке воды: в 2т. – СПб.: Новый журнал, 2007. – Т.2: пер. с фр.

30. Технический справочник по обработке воды: в 2т.– СПб.: Новый журнал, 2007. – Т.1: пер. с фр.

31. Технические указания на проектирование монтаж и эксплуатацию флотационных установок для осветления природных вод // Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова. – М., 1979. – 27 с.

32. Szpyrkowicx, Lidia. Removal of cyanides by electrooxidation / Lidia Szpyrkowicx, Francesco Ricci, Salvatore Daniele // Ann. chim. – 2003. – 93, N 9-10. – С. 833-840.

33. Ye, Yun-fen. Ziran kexue ban / Yun-fen Ye, Wei-jun Xi // J. Fudan Univ. Natur. Sci. – 2003. – 42, N 6. – С. 1010-1014.

34. Парахин, Ю. А. Проблемы решения вопросов очистки промышленных сточных вод / Ю. А. Парахин, С. А. Майоров, Ю. А. Седов // Экологическая безопасность региона: опыт, проблемы, пути решения: сборник научных статей по материалам Научно-практического семинара, Орел, 2 июля, 2004. – Орел: Типогр. "Труд", – 2004. – С. 101-107.

35. Canizares, P. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes. Pt II. Influence of waste characteristics and operating conditions / P.Canizares, J.Garcia-Gomez, C. Saez, M. A. Rodrigo // J. Appl. Electrochem. – 2004. – 34, N 1. – С. 87-94.

36. Szpyrkowicz, Lidia. Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process / Lidia Szpyrkowicz, Santosh N. Kaul, Rao N. Neti // J. Appl. Electrochem. – 2005. – 35, N 4. – С. 381-390.

37. Casado, Juan. Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted electro-fenton technology in a pilot reactor / Juan Casado, Jordi Fornaguera, Maria Isabel Galan // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 6. – С. 1843-1847.

38. Inactivation of Microcystis aeruginosa by continuous electrochemical cycling process in tube using Ti/RuO_2 electrodes // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 12. – С. 4633-4639.

39. Li, X. Z. Development of an E-H_2O_2/TiO_2 photoelectrocatalytic oxidation system for water and wastewater treatment / X. Z. Li, H. S. Liu // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 12. – С. 4614-4620.

40. Ikehata, Keisuke. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: A review / Keisuke Ikehata, Gamal Mohamed El-Din // J. Environ. Eng. and Sci. – 2006. – 5, N 2. – С. 81-135.

41. Sires, Ignasi. Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes / Ignasi Sires, Lluis Cabot Pere, Francesc Centellas, Jose Antonio Garrido, Rosa Maria Rodriguez, Conchita Arias, Enric Brillas // Electrochim. acta. – 2006. – 52, N 1. – С. 75-85.

42. Carneiro, Patricia A. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution / Patricia A. Carneiro, Marly E.Osugi, Ceciilio S. Fugivara, Nivaldo Boralle, Maysa Furlan, Maria Valnice B. Zanoni // Chemosphere. – 2005. – 59, N 3. – С. 431-439.

43. Paz, Yaron. Preferential photodegradation - why and how? / Yaron Paz // C. r. Chim. Acad. sci. – Paris, 2006. – 9, N 5-6. – С. 774-787.

44. Faouzi, M. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes / M. Faouzi, P. Canizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, R. Paz, M. A. Rodrigo, C. Saez // Electrochim. acta. – 2006. – 52, N 1. – С. 325-331.

45. Rajkumar, D. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds / D. Rajkumar, Byung Joo Song, Jong Guk Kim // Dyes and Pigm. – 2007. – 72, N 1. – С. 1-7.

46. Comninellis, C. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment / C. Comninellis // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 4.

47. Денисов, С. Г. Пути решения проблемы негативного влияния промышленных сточных вод на окружающую среду / С. Г. Денисов // Вестн. Рос. акад. естеств. наук. – 2006. – 6, N 2. – С. 72-77.

48. Nowack, Norbert. Elektrochemische Oxidation von Cyaniden in galvanotechnischen Abwassern mittels Festbettelektrolyse / Norbert Nowack, Klaus Heger, Angela Rheindorf, Dirk Korneli, Boris Licker // Galvanotechnik. – 2006. – 97, N 8. – С. 1999-2009.

49. Бубнов, А. Г. Экологические технологии: выбор метода очистки воды от органических поллютантов / А. Г. Бубнов, В. И. Гриневич, А. А. Гущин // Инж. экол. – 2006. – N 2. – С. 3-7, 61.

50. Brown, N. W. Treatment of low concentrations of aqueous organics by adsorption and oxidative electrochemical treatment / N. W. Brown, E. P. L. Roberts, A. A. Garforth // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 146.

51. Chen, Peiyi. Gongyeshui chuli / Peiyi Chen, Yanxu Li, Yinghuang Sun, Lijuan Li // Ind. Water Treat. – 2005. – 25, N 12. – С. 13-17.

52. Алиев, З. М. Фактор давления в электрохимических процессах. Электрохимия органических соединений: Тезисы докладов 16 Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений "ЭХОС-2006", Новочеркасск, 2006 / З. М. Алиев, Т. А. Харламова, А. П. Томилов. – Новочеркасск: ТЕМП, 2006. – С. 169-171.

53. Gu, L. Multi-phase electro-chemical catalytic oxidation of wastewater / L. Gu, B. Wang, H. Ma, W. Kong // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2006. – 81, N 10. – С. 1697-1704.

54. Fryda, M. Industrial water treatment applications with an electrochemical advanced oxidation process / M. Fryda, B. Behrendt-Fryda, Th. Matthee // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts – Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 143.

55. Двойченкова, Г. П. Электрохимическая технология интенсификации процесса утилизации сточных вод рудника "Интернациональный" / Г. П. Двойченкова, В. Г. Миненко, А. И. Каплин, Е. Г. Коваленко, В. В. Лобанов // Плаксинские чтения 2006 "Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов": материалы Международного совещания, Красноярск, 2-8 окт., 2006. – Красноярск: Типогр. "ТехПол", 2006. – С. 219-221.

56. Zhou, Rong-feng. Tongji daxue xuebao. Ziran kexue ban / Rong-feng Zhou, Jian-ping Liu, Ting-yao Gao // J. Tongji Univ. Natur. Sci. – 2005. – 33, N 8. – С. 1069-1073.

57. Canizares, P. Electrochemical treatment of the pollutants generated in an ink-manufacturing process / P. Canizares, B. Louhichi, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, R. Paz, M. A. Rodrigo, C. Saez // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. – Chania: Techn. Univ. Crete, 2006. – С. 156.

58. Kong, Xiangjin. Gongyeshui chuli / Xiangjin Kong, Zhanchang Pan, Huanhua Zhang, Chumin Xiao // Ind. Water Treat. – 2005. – 25, N 12. – C. 24-26.

59. Efficient disinfection with an electrochemical advanced oxidation process // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. – Chania: Techn. Univ. Crete, 2006. – C. 230.

60. Pauwels, B. Electrolytic removal of 17-ethinylestradiol (EE2) in water streams / B. Pauwels, S. Deconinck, W. Verstraete // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2006. – 81, N 8. – C. 1338-1342.

61. Szpyrkowicz, L. Application of electrochemical oxidation for treatment of industrial wastewater - The influence of reactor hydrodynamics on direct and mediated processes / L. Szpyrkowicz // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2006. – 81, N 8. – C. 1375-1383.

62. Zeng, Ci-yuan. Fudan xuebao. Ziran kexue ban / Ci-yuan Zeng, Liang Li, Xin-yue Zhao, Yan Liu // J. Fudan Univ. Natur. Sci. – 2006. – 45, N 3. – C. 348-352.

63. Canizares, P. Treatment of Fenton-refractory olive oil mill wastes by electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes / P. Canizares, L. Martinez, R. Paz, C. Saez, J. Lobato, M. A. Rodrigo // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2006. – 81, N 8. – C. 1331-1337.

64. Liu, Fu-da. Zhongguo jishui paishui / Fu-da Liu, Yan-qing He, Jun-liang Liu, Wei-pu Xu, Fang Ma, Bin Li // China Water and Wastewater. – 2006. – 22, N 9. – C. 56-58.

65. Onder, Ebru. An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation / Ebru Onder, Ali Savas Koparal, Ulker Bakir Ogutveren // Separ. and Purif. Technol. – 2007. – 52, N 3. – C. 527-532.

66. Kim, G.-Y. Degradation of red water by the combination of anodic oxidation with boron doped diamond (BDD) electrode and electroenzymatic process / G.-Y. Kim, D. T. Hanh, S.-H. Moon // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. – Chania: Techn. Univ. Crete, 2006. – C. 303.

67. Verfahren zur elektrochemischen Entfarben von Prozesslosungen und Abwassern der Farbstoff- und Textilindustrie. Заявка 102004040353 Германия, МПК 8 C 02 F 1/467. Erfinder wird spater genannt werden. N 102004040353.8; Заявл. 20.08.2004; Опубл. 23.02.2006.

68. Yavuz, Yusuf. EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater / Yusuf Yavuz // Separ. and Purif. Technol. – 2007. – 53, N 1. – C. 135-140.

69. Jitaru, M. Electrochemical oxidation of azo bond - a modern method for azodyes removal from wastewaters // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. – Chania: Techn. Univ. Crete, 2006. – C. 150.

70. Sun, Yong-qiang. Zhejiang gongye daxue xuebao / Yong-qiang Sun, Jia-de Wang, Xia Chen, Jian-meng Chen // J. Zhejiang Univ. Technol. – 2006. – 34, N 5. – C. 495-497, 520.

71. Hammud, H. H. Electrochemical decomposition of some azo dyes using Pt electrodes. Thermodynamic parameters for methyl red / H. H. Hammud, A. Ghannoum, A. T. Habbani // Bull. Electrochem. – 2006. – 22, N 2. – C. 81-96.

72. Завьялов, В. С. Совершенствование электрохимической очистки сточных вод / В. С. Завьялов. – Владивосток: Дальнаука. – 2006. – 32 с.

73. Alexandru, Carmen. L'etude de mineralisation en milieu aqueux du cristal violet par procedes electrochimiques et electro-photochimiques d'oxydation avancee / Carmen Alexandru, Ilie Siminiceanu, Enric Brillas // Actes du 4 Colloque franco-roumain de chimie appliquee (COFrRoCA - 2006), Clermont-Ferrand, 28 juin-2 juill., 2006. Bacau: Alma Mater. – 2006. – С. 177-178.

74. Lu, Ping. Huanan shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban / Ping Lu, Bao-qiang Zeng, Shai-ye Wu, Feng-ling Zhu, Hua-yun Zang // J. S. China Norm. Univ. Natur. Sci. – 2006. – N 3. – С. 87-91.

75. Vijayaraghavan, Krishnan. Electrolytic treatment of beer brewery wastewater / Krishnan Vijayaraghavan, Desa Ahmad, Renny Lesa // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2006. – 45, N 20. – С. 6854-6859.

76. Cabeza, A. Definition of a clean process for the treatment of landfill leachates. Integration of electrooxidation and ion exchange technologies / A. Cabeza, A. Urtiaga, I. Ortiz // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 291.

77. Назаров, В. Д. Очистка природных и сточных вод с применением электрохимических методов / В. Д. Назаров, М. В. Назаров // Вода и экол.: пробл. и решения – 2006. – N 4. – С. 13-25, 75.

78. Matthee, Th. DIACHEM electrodes for wastewater treatment - a new type of electrochemical AOP / Th. Matthee, B. Behrendt-Fryda, M. Fryda // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 157.

79. Zhang, Fang. Huaxue xuebao / Fang Zhang, Guang-Ming Li, Yi Sheng, Hui-Kang Hu, Hua Wang // Acta chim. sin. – 2006. – 64, N 3. – С. 235-239.

80. Dortsiou, M. Electrochemical oxidation of ammonia under constant and pulsing potential / M. Dortsiou, C. Polatides, G. Kyriacou // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 158.

81. Decomposition apparatus and decomposition method: пат. 7169287 США, МПК 7 C 02 F 1/461 / K. K. Canon, Miura Toshihiko, Kubo Hiroshi, Kato Kinya, Kawaguchi Masahiro, Kuriyama Akira. N 10/296697; Заявл. 26.07.2002; Опубл. 30.01.2007; НПК 205/688.

82. Chen, Wu. Treatment of wastewater containing polyacrylamide using three dimensional electrodes / Chen Wu, Yang Changzhu, Mei Ping, Yin Xianqing // Wuhan Univ. J. Natur. Sci. – 2007. – 12, N 2. – С. 353-360.

83. Rudiger, Andreas. Verfahren zur Abwasseraufbereitung: заявка 102004058552 Германия, МПК 7 C 02 F 9/14, C 02 F 9/12. Aqua Biotec GmbH. N 102004058552.0; Заявл. 03.12.2004; Опубл. 08.06.2006.

84. Berrak, Abderrazak. Process and apparatus for treating sludge: заявка 1642868 ЕПВ, МПК 8 C 02 F 11/12. Les Technologies Elcotech Inc. Sherbrooke. N 04023167.2; Заявл. 29.09.2004; Опубл. 05.04.2006.

85. Badellino, Carla. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid / Badellino Carla, Rodrigues Christiane Arruda, Bertazzoli Rodnei. // J. Hazardous Mater. – 2006. – 137, N 2. – C. 856-864.

86. Юнусов, Х. Б. Методика получения тонкопленочных электродов и результаты некоторых испытаний для электрохимической очистки воды от органических примесей // Вестн. Моск. гос. обл. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2007. – С. 111-118.

87. Юнусов, Х. Б. Анодные материалы в прикладной электрохимии и их использование при электрохимической очистки воды от растворенных органических соединений // Вестн. Моск. гос. обл. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2007. – С. 124-129.

88. Song, Xiao-rui. Zhongguo jishui paishui / Song Xiao-rui, Zhang Ai-li, Jia Bao-jun, Liu Wei-li, Wan Ying, Zhu Qun-li, Zhou Ji-ti // China Water and Wastewater. – 2006. – 22, N 15. – C. 100-104.

89. Li, Haiyan. Gongyeshui chuli / Li Haiyan, Huang Yan, An Lichao // Ind. Water Treat. – 2006. – 26, N 7. – C. 40-43.

90. Yang, Yun-zhe. Dalian ligong daxue xuebao / Yang Yun-zhe, Yang Wei-shen, Yang Feng-lin, Zhang Xing-wen. // J. Dalian Univ. Technol. – 2006. – 46, N 6. – C. 813-818.

91. Canizares, P. Electrochemical treatment of the effluent of a fine chemical manufacturing plant / Canizares P., Paz R., Lobato J., Saez C., Rodrigo M. A. // J. Hazardous Mater. – 2006. – 138, N 1. – C. 173-181.

92. Osugi Marli E. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products / Osugi Marli E., Umbuzeiro Gisela A., De Castro Francisco J. V., Zanoni Maria Valnice B. // J. Hazardous Mater. – 2006. – 137, N 2. – C. 871-877.

93.. Canizares, P. Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater / Canizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M. A., Saez C. // Chemosphere. – 2007. – 67, N 4. – C. 832-838.

94. Martinez-Huitle, Carlos A. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes / Martinez-Huitle Carlos A., Ferro Sergio // Chem. Soc. Rev. – 2006. – 35, N 12. – C. 1324-1340.

95. Li, Guiying. Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions / Li Guiying, An Taicheng, Chen Jianxin, Sheng Guoying, Fu Jiamo, Chen Fanzhong, Zhang Shanqing, Zhao Huijun // J. Hazardous Mater. – 2006. – 138, N 2. – C. 392-400.

96. Fan, Li. Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF / Fan Li, Zhou Yanwei, Yang Weishen, Chen Guohua, Yang Fenglin // J. Hazardous Mater. – 2006. – 137, N 2. – C. 1182-1188.

97. Chatzisymeon, Efthalia. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents / Chatzisymeon Efthalia, Xekoukoulotakis Nikolaos P., Coz Alberto, Kalogerakis Nicolas, Mantzavinos Dionissios // J. Hazardous Mater. – 2006. – 137, N 2. – C. 998-1007.

98. Shen, Z. M. Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater / Z. M. Shen, D. Wu, J. Yang, T. Yuan, W. H. Wang, J. P. Jia // J. Hazardous Mater. – 2006. – 131, N 1-3. – С. 90-97.

99. Raghu, S. Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow reactor. A pilot plant study / S. Raghu, Ahmed Basha C. // J. Hazardous Mater. – 2007. – 139, N 2. – С. 381-390.

100. Vanlangendonck, Y. Electro-catalytic destruction of nitrate and nitrite ions during wastewater treatment of powerplants / Y. Vanlangendonck, L. Pede, R. Santoro, J. Proost, A. Van Lierde // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 149.

101. Arevalo, E. Electrochemical treatment of waste waters contaminated with organotin compounds / E. Arevalo, W. Calmano // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 141.

102. Szpyrkowicz, L. Electrochemical reactor for treatment of industrial wastewater composed of a spent textile bath / L. Szpyrkowicz, M. Radaelli, S. Daniele // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 144.

103. Бейгельдруд, Г. М.. Сточные воды пищевой промышленности. – Тула: Тул. край. – 2007. – 32 с.

104. Wormcke, Hans. Verhafren zur oxidativen Behandlung von wassrigen Flussigkeiten: заявка 102005040367 Германия, МПК 8 С 02 F 1/461. EVAC GmbH. N 102005040367.0; Заявл. 26.08.2005; Опубл. 01.03.2007.

105. Кульский, Л. А. Поведение алюминиевых анодов при обесцвечивании природных вод / Л. А. Кульский, П. П. Строкач, Б .Н. Житенёв // Химия и технология воды. – 1984. – Т.6, №4.

106. Кульский, Л. А. Влияние солевого состава воды на анодное окисление алюминия / Л. А. Кульский, П. П. Строкач, Б .Н. Житенёв // Химия и технология воды. – 1984. – Т.6, №3.

107. Кофман, В. Я. Очистка воды и сточных вод от соединений с гормональной активностью (обзор) // Водоснабжение и санитарная техника – М., 2012. – № 6. – С. 17.

108. Basile, T. Re- 3. view of endocrine-disrupting compound removal technology in water and wastewater treatment plants: An EU perspective / T. Basile, A. Petrella, M. Petrella [et al.] // Industrial & Engineering Che mistry Research. – 2011. – № 50.

109. Escher, Beate I. In vitro assessment of models of toxic action of pharmaceuticals in Aquatic life. Environ / Escher Beate I, Bramaz Nadine, Eggen Rik I. L, Richter Manuela // Sci. and Technol. – 2005. – 39, № 9. – С. 3090-3100.

110. Heberer, Thomas. Contribution of effluents from hospital and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents-modeling versus measurements / Heberer Thomas, Feldmann Dirk // J. Hazardous Mater. – 2005. – 122, № 3. – С. 211-218.

111. Huber, Marc M. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes / Huber Marc M, Canonica Silvio, Park Gun-Young, Von Gunten Urs // Environ. Sci. and Technol. – 2003. – 37, № 5. – С. 1016-1024.

112. Latch, Douglas E. Фотохимическая деструкция фармацевтических препаратов в природных водах / Latch Douglas E, Packer Jennifer L. // Sci. and Technol. – 2003. – № 15. – С. 563.

113. Pinkston, Karen E. Обеззараживание сточных вод, содержаших фармпрепараты, хлорированием / Pinkston Karen E, Sedlak David L. // Sci. and Technol. – 2004. – № 14. – 4025 с.

114. Potera Carol. Лекарственные препараты в питьевой воде // Health Perspect. – 2000. – № 10. – 446 с.

115. Vieno, Niina M. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water / Vieno Niina M, Tuhkanen Tuula, Kronberg Leif // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, № 21. – С. 8220-8226.

116. Vogna, D. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H2O2 and ozone / D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. d'Ischia // Water Res. – 2004. – 38, № 2. – С. 414-422.

117. Zwiener, C. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water / C. Zwiener, F. H. Frimmel // Water Res. – 2000. – 34, № 6. – С. 1881-1885.

118. Ternes, Thomas A. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment / Ternes Thomas A., Meisenheimer Martin, McDowell Derec, Sacher Frank, Brauch Heinz-Jurgen, Haist-Gulde Brigitte, Preuss Gudrun, Wilme Uwe, Zulei-Seibert Ninette // Environ. Sci. and Technol. – 2002. – 36, N 17. – С. 3855-3863.

119. Wang, Da-shan. Ziran kexue ban / Da-shan Wang // J. Xinyang Norm. Univ. Natur. Sci. Ed. – 2003. – 16, N 3. – С. 369-372.

120. Klopp, Ralf. Xenobiotika - Vorkommen, Bewertung, Entfernung // KA - Abwasser, Abfall. – 2003. – 50, N 12. – С. 1520-1522.

121. Стрикаленко, Т. В. Некоторые проблемы токсикологии сточных вод // 4 Международный конгресс по управлению отходами (ВэйстТэк-2005), Москва, 31 мая-3 июня, 2005: сборник докладов. – М.: СИБИКО Инт. – 2005. – С. 647-648.

122. Balcioglu, I. Akmehmet. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O3 and O3/H2O2 processes / Balcioglu I. Akmehmet, Otker M. // Chemosphere. – 2003. – 50, N 1. – С. 85-95.

123. Dep Kampf gegen PPCP // WWT: Wasserwirt. Wassertechn. – 2004. – N 1-2. – С. 28-29.

124. Ternes, Th. A. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? / Th. A. Ternes, J. Stuber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser // Water Res. – 2003. – 37, N 8. – С. 1976-1982.

125. Andreozzi, R. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H2O2/UV system / R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, D. Vogna // Water Res. – 2003. – 37, N 5. – С. 993-1004.

126. Tong, S.-P. Characteristics of MnO2 catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water / S.-P. Tong, W.-P. Liu, W.-H. Leng, Q.-Q. Zhang // Chemosphere. – 2003. – 50, N 10. – С. 1359-1364.

127. Huber, Marc M. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17-ethinylestradiol / Huber Marc M., Ternes Thomas A., Von Gunten Urs // Environ. Sci. and Technol. – 2004. – 38, N 19. – С. 5177-5186.

128. Arslan-Alaton Idil. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes / Arslan-Alaton Idil, Dogruel Serdar // J. Hazardous Mater. – 2004. – 112, N 1-2. – С. 105-113.

129. Huber, Marc M. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study / Huber Marc M., Gobel Anke, Joss Adrian, Hermann Nadine, Loffler Dirk, Mcardell Christa S., Ried Achim, Siegrist Hansruedi, Ternes Thomas A., Gunten Urs Von // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 11. – С. 4290-4299.

130. Thaler, Sabine. Anthropogene Spurenstoffe im Wasser // KA - Abwasser, Abfall. – 2007. – 54, N 3. – С. 231-238.

131. Geissen, Sven-Uwe. Anthropogene Spurenstoffe im Wasser // WWT: Wasserwirt. Wassertechn. – 2007. – N 3. – С. 55-59.

132. Bahr, Carsten. Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Spurenstoffentfernung und Desinfektion / Bahr Carsten, Ernst Mathias, Heinzmann Bernd, Jekel Martin, Luck Francis, Ried Achim // KA - Abwasser, Abfall. – 2007. – 54, N 9 – С. 902-908.

133. Vieno, Niina M. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. Environ/ Vieno Niina M., Harkki Heli, Tuhkanen Tuula, Kronberg Leif. // Sci. and Technol. – 2007. – 41, N 14. – С. 5077-5084.

134. Al-Rifai, Jawad H. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia / Al-Rifai Jawad H., Gabelish Candace L. Schafer Andrea I. // Chemosphere. – 2007. – 69, N 5. – С. 803-815.

135. Billenkamp, Elmar. Oxidation durch Ozon / Billenkamp Elmar, Straub Jurg, Studer Martin // Pharma + Food. – 2008. – 11, N 3. – С. 68-70.

136. Billenkamp, Elmar. Elimination von Arzneimitteln / Billenkamp Elmar, Straub Jurg, Studer Martin, Turk Jochen // WWT: Wasserwirt. Wassertechn. – 2008. – N 9. – С. 29-31.

137. Deborde Marie. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors / Deborde Marie, Rabouan Sylvie, Duguet Jean-Pierre, Legube Bernard // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 16. – С. 6086-6092.

138. McDowell, Derek C. Ozonation of carbamazepine in drinking water: identification and kinetic study of major oxidation products / McDowell Derek C., Huber Marc M., Wagner Manfred, Von Gunten Urs, Ternes Thomas A. // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 20. – С. 8014-8022.

139. Билленкамп Э. Эффективное расщепление медикаментов посредством озонирования / Э. Билленкамп, Ю. Штауб, М. Штудер, Й. Тюрк // Водоочистка. Водоподгот. Водоснабж. – 2008, N 3. – С. 54-56.

140. Machado, E. L. Secondary hospital wastewater detoxification and desinfection by advanced oxidation process / Machado E. L., Albrecht C., Kist L. T., Schneider R. de. C. S., Schmidt R., Hoeltz J. M., Dalberto D., Alcayaga E. A. L. // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 227.

141. Seitz, W. Formation of oxidation by-products during ozonation of iodinated X-ray contrast media / Seitz W., Jiang J.-Q., Weber W. H., Maier D., Maier M., Lloyd B. J. // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 121.

142. Mizier, Marie-Odile. Eau potable Surveiller, alerter, traiter pour garantir la qualite. Eau, ind., nuisances. – 2006. – N 293. – С. 37-39.

143. Солдатенков, А. Т. Основы органической химии лекарственных веществ / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, И. В. Шендрик. – Москва “Химия” – 2001. – 192 с.

144. Гуринович, А. Д. Очистка природных вод от фармацевтических препаратов методом окисления / А. Д. Гуринович, Б. Н. Житенев, Н. В. Воронович // Вестник БрГТУ. – 2012. – № 2 / Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 20-25.

145. Шевченко, М. А. Очистка природных и сточных вод от пестицидов / М. А. Шевченко, П. Н. Таран, В. В. Гончарук – Л.: Химия, 1989. – 184 с.

146. Сотов, М. И. Бытовой фильтр на основе трековых мембран для доочистки питьевой воды / М. И. Сотов, В. П. Тимохович // Всероссийская научная конференция "Мембраны - 2001", Москва, 2-5 окт., 2001: программа. Тезисы докладов. – М.: Б. и. – 2001. – С. 85.

147. Матвеевич, В. А. Электрохимические методы очистки природных и сточных вод / В. А. Матвеевич // Электрон. обраб. матер. – 2000. – N 5. – С. 103-114, 115.

148. Lin, Y. J. Photodegradation of the herbicides butachlor and ronstar using natural sunlight and diethylamine / Y. J. Lin, C. Lin, K. J. Yeh, A. Lee // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. – 2000. – 64, N 6. – С. 780-785.

149. Topalov, Andjelka. Photomineralization of the herbicide mecoprop dissolved in water sensitized by TiO2 / Topalov Andjelka, Molnar-Gabor Dora, Kosanic Miroslaw, Abramovic Biljana // Water Res. – 2000. – 34, N 5. – С. 1473-1478.

150. Recelj tadej. Membrane processes in preparation of purified water from municipal water / Recelj tadej, Golob Janvit, Miksic Vesna // Acta chim. sloven. – 2001. – 48, N 4. – С. 613-624.

151. Ивасенко, В. Л. Способ окислительного жидкофазного обезвреживания пестицидов металлоорганического ряда / В. Л. Ивасенко, В. Е. Катюхин, Т. Н. Волгина // пат. 2173194 Россия, МПК 7 A 62 D 3/00. Томск. политехн. ун-т. N 99126600/12; Заявл. 14.12.1999; Опубл. 10.09.2001.

152. Yuan, S. Y. Microbial dechlorination on hexachlorobenzene in anaerobic sewage sludge / S. Y. Yuan, C. J. Su, B. V. Chang // Chemosphere. – 1999. – 38, N 5. – С. 1015-1023.

153. Garcia, Portillo. Equipment for purifying residual waters from horticulture and pomology centers and in situ phytosanitary treatment: заявка 1167306 ЕПВ, МПК 7 C 02 F 9/08, B 01 D 36/04. Tecnidex, Tecnicas de Desinfeccion, S. A.. N 00901612.2; Заявл. 03.02.2000; Опубл. 02.01.2002.

154. Remediation of environmental contaminants using a metal and a sulfur-containing compound: пат. 6207073 США, МПК 7 C 02 F 1/00. USA Environmental Protection Agency, Wolfe N. Lee, Copollone Mark G.. N 09/435911; Заявл. 08.11.1999; Опубл. 27.03.2001; НПК 252/175.

155. Барышникова, Т. Н. Использование мембранной технологии для очистки природных и сточных вод: доклады 60 научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов Санкт-Петербургского государственного архитектурно-строительного университета, Санкт-Петербург, 2003. – СПб: Изд-во СПбГАСУ. – 2003. – Ч. 1. – С. 13-15.

156. Breant, Ph. Les unites standardisees, une reponse aux problemes de qualite d'eau les plus courants / Breant Ph., Simon L. // Techn., sci., meth. – 2004. – N 12. – С. 74-80.

157. Баржль Клаус. Активированные угли для очистки воды / Баржль Клаус, Стихт Петер ван // Нов. технол. и оборуд. в водоснабж. и водоотведении. – 2005. – N 5. – С. 45-46.

158. Zhang, Yang. Harbin gongye daxue xuebao / Zhang Yang, Zhang Ying, Chen Guan-xiong, Van der Bruggen Bart, Vandecasteele Carlo // J. Harbin Inst. Technol. – 2005. – 37, N 3. – С. 321-324.

159. Порошкообразные и зерненые активированные угли для водоподготовки и очистки сточных вод // Нов. технол. и оборуд. в водоснабж. и водоотведении. – 2005. – N 5. – С. 38-41.

160. Yu, Bingchuan. Shiyou huagong / Yu Bingchuan, Wu Hongte, Zhang Wanzhong // Petrochem. Technol. – 2005. – 34, N 5. – С. 491-495.

161. Tandonnet Georges Jean Marie Louis. Procede et dispositif pour le traitement dese effluents agricoles ou industriels content des matieres chimique (fongicides, insecticides, phytosanitaires): Заявка 2864952 Франция, МПК 7 C 02 F 9/02, B 08 B 9/08. Einreprise de Conseil en Eau France (Sarl). N 0400152; Заявл. 09.01.2004; Опубл. 15.07.2005. Фр.. FR

162. Верещагина, Л. М. Применение ультрафиолетового излучения для глубокой очистки природных и сточных вод / Л. М. Верещагина, С. А. Байкова, А. Ю. Логунова // 4 Международный конгресс по управлению отходами (ВэйстТэк-2005), Москва, 31 мая-3 июня, 2005: сборник докладов. – М.: СИБИКО Инт. – 2005. – С. 370-371.

163. Lee, Joon-Chui. Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO2 immobilized on the glass-tubes of UV lamps / Lee Joon-Chui, Kim Moon-Sun, Kim Byung-Woo // Water Res. – 2002. – 36, N 7. – С. 1776-1782.

164. Kipopoulou, A. M. The fate of lindane in the conventional activated sludge treatment process / A. M. Kipopoulou, A. Zouboulis, C. Samara, Th. Kouimtzis // Chemosphere. – 2004. – 55, N 1. – С. 81-91.

165. Mulder, Jan Willem. MBR for domestic wastewater: view from dutch water authorities / Mulder Jan Willem, Korte Kees, Ellenbroek Hans, Schyns Philip, Piron Dennis // Int. Desal. and Water Reuse Quart. – 2005. – 15, N 2. – С. 40-43.

166. Тихонова І. Хлорорганічні сполуки в питній воді // Ринок інсталяцій. – 2005. – N 4. – С. 26.

167. Alam, J. B. Evaluation of thermodynamic properties of sorption of 2,4-D and atrazine by tire rubber granules / J. B. Alam, A. K. Dikshit, M. Bandyopadhayay // Separ. and Purif. Technol. – 2005. – 42, N 1. – С. 85-90.

168. Deborde, Marie. Aqueous chlorination kinetics of some eindocrine disruptors. Environ / Deborde Marie, Rabouan Sylvie, Gallard Herve, Leqube Bernard // Sci. and Technol. – 2004. – 38, N 21. – С. 5577-5583.

169. Kosutic, K. Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes / Kosutic K., Furac L., Sipos L., Kunst B. // Separ. and Purif. Technol. – 2005. – 42, N 2. – C. 137-144.

170. Cristal au Paus basque. Hydroplus. – 2005. – 16, N 155. – C. 56-57.

171. Нижник, Т. Ю. Полигуанидины как реагенты комплексного действия / Т. Ю. Нижник, А. И. Баранова, Ю. В. Нижник, В. Ф. Мариевский, В. В. Нижник // 4 Международный конгресс по управлению отходами (ВэйстТэк-2005), Москва, 31 мая-3 июня, 2005: сборник докладов. – М.: СИБИКО Инт. – 2005. – С. 367, 602.

172. Aggarwal, Vaneet. Triazine adsorption by saponite and beidellite clay minerals / Aggarwal Vaneet, Li Hui, Teppen Brian J. // Environ. Toxicol. and Chem. – 2006. – 25, N 2. – C. 392-399.

173. Ayranci, Erol. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth / Ayranci Erol, Hoda Numan // Chemosphere. – 2004. – 57, N 8. – C. 755-762.

174. Derbalah, Aly S. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction / Derbalah Aly S., Nakatani Nobutake, Sakugawa Hiroshi // Chemosphere – 2004. – 57, N 7. – C. 635-644.

175. Katsumata, Hideyuki. Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction / Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi, Suzuki Tohru, Ohta Kiyohisa, Yobiko Yoshihiro // Chem. Eng. J. – 2005. – 108, N 3. – C. 269-276.

176. Wang, Yong-guang. Zhongguo jishui paishui / Wang Yong-guang, Yang Jian-feng, Ding Chun-mei // China Water and Wastewater. – 2005. – 21, N 3. – C. 83-85.

177. Li Tao. Henan keji daxue xuebao. Ziran kexue ban / Li Tao, Tan Xin, Ren Jun-Ge // J. Henan Univ. Sci. and Technol. Nartur. Sci. – 2005. – 26, N 1. – C. 75-78.

178. Badawy, M. I. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater / Badawy M. I., Ghaly Montaser Y., Gad-Allah Tarek A // Desalination. – 2006. – 194, N 1-3. – C. 166-175.

179. Jung, Yong-Jun. Rejection properties of aromatic pesticides with a hollow-fiber NF membrane / Jung Yong-Jun, Kiso Yoshiaki, Adawih binti Othman Rabi Atul, Ikeda Akira, Nishimura Kazuyuki, Min Kyung-Sok, Kumano Atsuo, Ariji Akihiro // Desalination. – 2005. – 180, N 1-3. – C. 63-71.

180. Devipriya Suja. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water / Devipriya Suja, Yesodharan Suguna // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells – 2005. – 86, N 3. – C. 309-348.

181. Braithwaite John Brian. Water purification system: заявка 2417486 Великобритания, МПК 7 C 02 F 1/00, B 65 B 55/10. Sparkling Services Ltd. N 0418813.2; Заявл. 24.08.2004; Опубл. 01.03.2006; НПК C1C.

182. Zhu Dongqiang. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under Different thermochemical conditions / Zhu Dongqiang, Kwon Seokioon, Pignatello Joseph J. // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 11. – C. 3990-3998.

183. Verfahren zur Behandlung von Flussigkeiten: заявка 102004031273 Германия, МПК 8 C 02 F 1/36, C 02 F 1/32. Buttner Klaus. N 102004031273.7; Заявл. 28.06.2004; Опубл. 12.01.2006.

184. Deborde, Marie. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors / Deborde Marie, Rabouan Sylvie, Duguet Jean-Pierre, Legube Bernard // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 16. – С. 6086-6092.

185. Wu, Xiang-wei. Nongye huanjing kexue xuebao / Wu Xiang-wei, Hua Rimao, Tang Feng, Li Xue-de, Cao Hai-qun // J. Agro-Environ. Sci. – 2006. – 25, N 2. – С. 486-489.

186. Oncescu, Tatiana. Degradation photocatalytique du dichlorvos en solution aqueuse diluee en presence de TiO2 / Oncescu Tatiana, Oancea Petruta // Actes du 4 Colloque franco-roumain de chimie appliquee (COFrRoCA - 2006), Clermont-Ferrand, 28 juin-2 juill., 2006. Bacau: Alma Mater. – 2006. – С. 241-242.

187. Suzuki, Takuya. Suido kyokai zasshi / Suzuki Takuya, Fukushi Ken-ichi // J. Jap. Water Works Assoc. – 2005. – 74, N 12. – С. 2-11.

188. Cheng, Zhongqi. Removal of methylated arsenic in groundwater with iron filings / Cheng Zhongqi, Van Geen Alexander, Louis Roseline, Nikolaidis Nikolaos, Bailey Richard // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 19. – С. 7662-7666.

189. Martijn, A. J. Application of advanced oxidation for organic contaminant control at PWN's surface water treatment plants Andijk and Heemskerk / Martijn A. J., Kruithof J. C., Stefan M. // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 115.

190. Perot, J. Le procede Carboplus, un nouveau concept de traitement au charbon actif fluidise / Perot J., Fleury S., Nauleau F. // Application a l'elimination des solvants chlores. Techn., sci., meth. – 2006, N 2. – С. 49-54.

191. Zhang, Bao. Jiangxi nongye daxue xuebao / Zhang Bao, Ouyang Tao, Huang Zhao-dong, Li Han-guang // Acta agr. univ. Jiangxiensis – 2006. – 28, N 5. – С. 800-803.

192. Cong, Yan-qing. Zhejiang daxue xuebao. Gongxue ban / Cong Yan-qing, Ma Xiang-juan, Li Yu-qiong, Wu Zu-cheng // J. Zhejiang Univ. Eng. Sci. – 2006. – 40, N 4. – С. 647-651.

193. Hou, Yan-jun. Degradation of benzophenone in aqueous solution by Mn-Fe-K modified ceramic honeycomb-catalyzed ozonation / Hou Yan-jun, Ma Jun, Sun Zhizhong, Yu Ying-hui, Zhao Lei // J. Environ. Sci. – 2006. – 18, N 6. – С. 1065-1072.

194. De Oliveira Maurilio Fernandes. Spectroscopic study of carbaryl sorption on smectite from aqueous suspension / De Oliveira Maurilio Fernandes, Johnston Cliff T., Bremachandra G. S., Teppen Brian J., Li Hui, Laird David A., Zhu Dongqiang, Boyd Stephen A. // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – 39, N 23. – С. 9123-9129.

195. Турянский, И. П. Разработка предложений по глубокой очистке питьевой воды на водопроводах юга России / И. П. Турянский, В. А. Лысов // Технологии очистки воды "ТЕХНОВОД-2006": материалы 3 Международной научно-практической конференции, посвященной 10-летию промышленного производства и использования оксихлоридного коагулянта "ОХА" в России, Кисловодск, 2-5 окт., 2006. Новочеркасск: ТЕМП. – 2006. – С. 93-95.

196. Drinking water filter used with tap water and other water sources: пат. 7156994 США, МПК B 01 D 27/02 (2006.01). ARcher Virgil L.. N 11/241153; Заявл. 30.09.2005; Опубл. 02.01.2007; НПК 210/266.

197. Badellino, Carla. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid / Badellino Carla, Rodrigues Christiane Arruda, Bertazzoli Rodnei // J. Hazardous Mater – 2006. – 137, N 2. – С. 856-864.

198. Oller, I. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale / Oller I., Gernjak W., Maldonado M. I., Perez-Estrada L. A., Sanchez-Perez J. A., Malato S. // J. Hazardous Mater. – 2006. – 138, N 3. – C. 507-517.

199. Ta, Na. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution / Ta Na, Hong Jun, Liu Tingfeng, Sun Cheng // J. Hazardous Mater. – 2006. – 138, N 1. – C. 187-194.

200. Maldonado, M. I. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor / Maldonado M. I., Malato S., Perez-Estrada L. A., Gernjak W., Oller I., Domenech Xavier, Peral Jose. // J. Hazardous Mater. – 2006. – 138, N 2. – C. 363-369.

201. Matamoros, Victor. Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: A preliminary screening / Matamoros Victor, Puigagut Jaume, Garcia Joan, Bayona Josep M. // Chemosphere. – 2007. – 69, N 9. – C. 1374-1380.

202. Duirk, Stephen E. Degradation of chlorpyrifos in aqueous chlorine solutions: Pathways, kinetics, and modeling / Duirk Stephen E., Collette Timothy W. // Environ. Sci. and Technol. – 2006. – 40, N 2. – C. 546-551.

203. Zhao, Bao-xiu. Degradation of 2,4-dichlorophenol with a novel TiO2/Ti-Fe-graphite felt photoelectrocatalytic oxidation process / Zhao Bao-xiu, Li Xiang-zhong, Wang Peng // J. Environ. Sci. – 2007. – 19, N 8. – C. 1020-1024.

204. Al Momani Fares A. Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide / Al Momani Fares A., Shawaqfeh Ahmad T., Shawaqfeh Mo'ayyed S. // Sol. Energy. – 2007. – 81, N 10. – C. 1213-1218.

205. Sawicki, Richard. Evaluation of mesoporous cyclodextrin-silica nanocomposites for the removal of pesticides from aqueous media / Sawicki Richard, Mercier Louis // Environ. Sci. and Technol. – 2006. – 40, N 6. – C. 1978-1983.

206. Romyen, Siraprapa. Distribution of organophosphate insecticides in a Thai biomass-water system / Romyen Siraprapa, Hawker Darryl, Karnchanasest Benjalak // J. Environ. Sci. and Health. B. – 2007. – 42, N 8. – C. 869-875.

207. Badawy, Mohamed I. Combination of photocatalytic and biological processes as an integrated system for treatment and recovery of induxtrial wastewater containing pesticides / Badawy Mohamed I., Gad-Allah Tarek A., Ghaly Montaser Y., Lopez Antonio // Afinidad – 2006. – 63, N 526. – C. 478-487.

208. Garbin, Jose R. Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues / Garbin Jose R., Milori Debora M. B. P., Simoes Marcelo L., da Silva Wilson T. L., Neto Ladislau Martin // Chemosphere. – 2007. – 66, N 9. – C. 1692-1698.

209. Lafi, Walid K. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions / Lafi Walid K., Al-Qodah Z. // J. Hazardous Mater. – 2006. – 137, N 1. – C. 489-497.

210. Торосян, Г. О. Удаление фенола и пестицидов из водных растворов отходами алминотермического восстановления прокатной медной окалины / Г. О. Торосян, В. А. Мартиросян, В. А. Давтян, А. Р. Микаелян, С. А. Арутюнян // 5 Международный конгресс по управлению отходами и природоохранными технологиями (ВэйстТэк-2007), Москва, 29 мая-1 июня, 2007: сборник докладов. – М.: СИБИКО Инт. – 2007. – С. 444-445.

211. Amaya-Chavez, A. Methyl parathion toxicity to and removal efficiency by Typha latifolia in water and artificial sediments / Amaya-Chavez A., Martinez-Tabche L., Lopez-Lopez E., Galar-Martinez M. // Chemosphere. – 2006. – 63, N 7. – С. 1124-1129.

212. Margoum, C. Investigation of various physicochemical and environmental parameter influence on pesticide sorption to ditch bed substratum by means of experimental design / Margoum C., Malessard C., Gouy V. // Chemosphere. – 2006. – 63, N 11. – С. 1835-1841.

213. Mahmoodi Niyaz Mohammad. Nanophotocatalysis using immobilized titanium dioxide nanoparticle Degradation and mineralization of water containing organic pollutant: case study of Butachlor / Mahmoodi Niyaz Mohammad, Arami Mokhtar, Limaee Nargess Yousefi, Gharanjig Kamaladin, Nourmohammadian Farahnaz // Mater. Res. Bull. – 2007. – 42, N 5. – С. 797-806.

214. Mitigation of environmental pollution: пат. 7309438 США, МПК C 02 F 3/00 (2001.01). ShellBond LLC, Filbert Norman V. N 11/463366; Заявл. 09.08.2006; Опубл. 18.12.2007; НПК 210/690.

215. Sanchez-Prado Lucia. Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater / Sanchez-Prado Lucia, Barro Ruth, Garcia-Jares Carmen, Llompart Maria, Lores Marta, Petrakis Christos, Kalogerakis Nicolas, Mantzavinos Dionissios, Psillakis Elefteria // Ultrason. Sonochem. – 2008. – 15, N 5. – С. 689-694.

216. Sarkar Baisali. Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption-nanofiltration approach / Sarkar Baisali, Venkateswralu N., Rao R. Nageswara, Bhattacharjee Chiranjib, Kale Vijay // Desalination – 2007. – 212, N 1-3. – С. 129-140.

217. Sarkar Baisali. Potable water production from pesticide contaminated surface water-A membrane based approach / Sarkar Baisali, Venkateshwarlu N., Rao Nageswara R., Bhattacharjee Chiranjib, Kale Vijay // Desalination. – 2007. – 204, N 1-3. – С. 368-373.

218. Boussahel, R. Degradation of obsolete DDT by Fenton oxidation with zero-valent iron / Boussahel R., Harik D., Mammar M., Lamara-Mohamed S. // Desalination. – 2007. – 206, N 1-3. – С. 369-372.

219. Гуринович, А. Д. Очистка воды от пестицидов усовершенствованными окислительными технологиями / А. Д. Гуринович, Б. Н. Житенёв, Ю. Е. Любчук // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2018. – № 2 (110): Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика, геоэкология. – С.132-134.

220. Качество питьевых подземных вод в сельских населенных пунктах РБ // Информационный бюллетень БелНИЦ «Экология». – Минск, 1997. – № 5(12). – 22 с.

221. Состояние окружающей среды Республики Беларусь: нац. доклад / М-во природ.ресур. и окружающей среды Республики Беларусь, гос. науч. учр-е «Инс-т природопользования нац. Академии наук Рб»; Белтаможсервис. – Минск, 2010. – 150 с.

222. Житенёв, Б. Н. Снижение массовой концентрации нитратов в воде шахтных колодцев для водоснабжения / Б. Н. Житенёв, С. В. Андреюк // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2016. – № 2 (98): Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика, геоэкология. – С. 62-65.

223. Андреюк, С. В. Исследование методов физико-химической очистки природных вод от нитратов / С.В. Андреюк // Сборник научных статей Международной научно-практической конференции, Брест, 6–8 апреля 2016 г.: в 2-х ч. / УО «Брестский гос. технический ун-т.»; под ред. А.А. Волчек [и др.]. – Брест, 2016. – Ч.II. – С. 159–163.

224. Житенёв, Б. Н. Современное состояние проблемы загрязнения подземных вод РБ соединениями азота и пути её решения / Б. Н. Житенёв, С. В. Андреюк // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. – М., 2016. – №4 (100).

225. Житенев, Б. Н. Технологические схемы водоподготовки для удаления нитратов на ионообменных смолах в нецентрализованных системах питьевого водоснабжения / Б. Н. Житенёв, С. В. Андреюк // Вода MAGAZINE. – №5(129) – М. – С.40-4.

226. Филиппов, В. Н. Способы удаления поверхностно-активных веществ из сточных вод производственных объектов органической химии / В. Н. Филиппов, А. П. Зиновьев, Ф. Н. Латыпова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов VIII Всероссийской студенческой научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика И. Я. Постовского, Екаткринбург, 18- 20 марта 1998. – Екатеринбург: Изд-во УрГУ. – 1998. – С. 156-157.

227. Алексеев, С. Е. Озонирование в технологии очистки сточных вод. Озон и другие экологически чистые окислители / С. Е. Алексеев // Наука и технологии: материалы 23 Всероссийского семинара, Москва, 7 июня, 2002. – М.: Изд-во МГУ. – 2002. – С. 38-52.

228. Гончарук, В. В. Роль режимов УФ-облучения в процессе О3/УФ-обработки растворов СПАВ / Гончарук В. В., Вакуленко В. Ф., Сова А. Н., Швадчина Ю. О. // Химия и технол. воды – 2002. – 24, N 4. – С. 299-315.

229. Кацев, А. М. Использование бактериальной биолюминесценции для тестирования токсичности воды при ее очистке от ПАВ / А. М. Кацев, Н. Ф. Стародуб, И. А. Левковец, В. В. Гончарук, Н. А. Клименко, В. Ф. Вакуленко // Химия и технол. воды. – 2003. – 25, N 6. – С. 594-602.

230. Perkowski Jan. Wplyw procesu ozonowania na rozklad i toksycznosc niejonowych substancji powierzchniowo czynnych w roztworach wodnych / Perkowski Jan, Bulska Agnieszka, Ledakowicz Stanislaw, Jamroz Teresa, Sencio Barbara // Ochr. srod. – 2004, N 2. – С. 21-26.

231. Гончарук В. В. Влияние УФ-излучения на кинетику деструкции нонилфенолэтоксилата озоном в воде / В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко, Ю. О. Швадчина, А. Н. Сова, Л. В. Невинная, Ю. В. Сидоренко // Химия и технол. воды. – 2004. – 26, N 4. – С. 329-343.

232. Гончарук, В. В. Выбор режимов окислительной обработки растворов НПАВ с последующей биосорбцией на активном угле / В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко, Н. А. Клименко, Ю. О. Швадчина, Л. С. Самойленко, Ю. В. Сидоренко, Ю. В. Топкин // Химия и технол. воды. – 2005. – 27, N 1. – С. 3-20.

233. Клименко, Н. А. Влияние предварительного окисления ПАВ на эффективность биосорбции на активном угле / Н. А. Клименко, Л. В. Невинная, Ю. В. Сидоренко, О. Г. Швиденко, Ю. О. Швадчина // Химия и технол. воды. – 2007. – 29, N 1. – С. 27-41.

234. Vilve, M. K. The application of ozone in the treatment of nuclear laundry water / Vilve M. K., Tauriainen M. A., Toronen T. M., Sillanpaa M. E. T. // Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts. Chania: Techn. Univ. Crete. – 2006. – С. 129.

235. Полуэктов, П. Т. Интенсификация процесса озонирования сточных вод, содержащих алкилсульфонат натрия / П. Т. Полуэктов, Л. Л. Юркина, В. И. Корчагин, Л. А. Власова // Экол. и пром-сть России. – 2008. – С. 24-25, 56.

236. Гриневич, В. Очистка воды от анионактивных поверхностно-активных веществ при электрохимическом воздействии в сочетании с озонированием / В. Гриневич, А. Гущин, Т. Извекова, Н. Пластинина // Вода Mag. – 2008. – N 7. – С. 20-23.

237. Maraun, Stephan. Verfahren zum Entfernen von PFT aus Wassern / Maraun Stephan // Заявка 102007012977 Германия, МПК C 02 F 1/78 (2006.01), C 02 F 1/58 (2006.01). Fabricius Pro Terra GmbH. N 102007012977.9; Заявл. 14.03.2007; Опубл. 18.09.2008.

238. Морозов, А. Р. Адсорбционно-каталитическая очистка воды от неионогенных ПАВ с применением пероксида водорода и активного угля / А. Р. Морозов, А. И. Родионов, И. Н. Каменчук // Успехи в химии и хим. технол. – 2006. – 20, N 6. – С. 28-32.

239. Kos, Lech. The effect of temperature on advanced oxidation of dyeing wastewater. Fibres and Text / Kos Lech, Perkowski Jan, Ledakowicz Stanislaw // East. Eur. – 2001. – 9, N 2. – С. 66-69, 8, 11.

240. Jamroz, Teresa. Biologiczna ocena skutecznosci odbarwiania roztworow barwnikow w procesie poglebionego utleniania / Jamroz Teresa, Ledakowicz Stanislaw, Zylla Renata, Sencio Barbara // Ochr. srod. – 2001. – N 1. – С. 29-32.

241. Krull, Rainer. Behandlung azofarbstoff enthaltender Abwasser / Krull Rainer // KA - Wasserwirt., Abwasser, Abfall. – 2002. – 49, N 2. – С. 228-232.

242. Сажин, Б. С. Системы очистки сточных вод для текстильных предприятий / Б. С. Сажин, М. П. Тюрин, Д. С. Попов // Международная научно-техническая конференция "Актуальные проблемы переработки льна в современных условиях", Кострома, 18-20 окт., 2000: "Лен - 2000": тезисы докладов. – Кострома: Изд-во Костром. гос. технол. ун-та. – 2000. – С. 160-161.

243. Sugimoto Futoshi. Sen-i gakkaishi / Sugimoto Futoshi, Isono Teizo, Komurasaki Kazuhiko // Fiber – 2002. – 58, N 2. – С. 46-51.

244. Jung T. Advanced Oxidation Process zur Restentfarbung bei der Kreislauffuhrung Farbstoff enthaltender Produktionsabwasser / Jung T., Dopkens E., Krull R. // Chem.-Ing.-Techn. – 2002. – 74, N 5. – С. 628-629.

245. Koch, M. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI) / Koch M., Yediler A., Lienert D., Insel G., Kettrup A. // Chemosphere. – 2002. – 46, N 1. – С. 109-113.

246. Yin Lin. Guisuanyuan xuebao / Yin Lin, Lu Xiancai, Ai Fei // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – 31, N 1. – С. 66-69.

247. Alaton, Idil Arslan. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O3, H2O2/UV-C and TiO2/UV-A processes / Alaton Idil Arslan, Balcioglu Isil Akmehmet, Bahnemann Detlef W. // Water Res. – 2002. – 36, N 5. – С. 1143-1154.

248. Hsu Yung-Chien. Peroxone process for RO-16 and RB-19 dye solutions treatment / Hsu Yung-Chien, Chen Yi-Fu, Chen Jyh-Herng // J. Environ. Sci. and Health. A. – 2003. – 38, N 7. – C. 1361-1376.

249. Perkowski, Jan. Decomposition of anthraquinone dye acid blue 62 by the decoloration of textile wastewater by advanced oxidation process / Perkowski Jan, Kos Lech, Ledakowicz Stanislaw, Zylla Renata // Fibres and Text. East. Eur. – 2003. – 11, N 2. – C. 88-94, 11.

250. Arslan-Alaton, Idil. A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. Colorat. Technol. – 2003. – 119, N 6. – C. 345-353.

251. Zhang, Fei-fang. Jingxi huagong / Zhang Fei-fang, Yediler Ayfer, Zhang Qing, Liang Xin-miao, Kettrup Antonius // Fine Chem. – 2003. – 20, N 11. – C. 682-684, 694.

252. Perkowski, Jan. Decolouration of model dyehouse wastewater with advanced oxidation processes / Perkowski Jan, Kos Lech // Fibres and Text. East. Eur. – 2003. – 11, N 3. – C. 6, 67-71.

253. Baban, A. Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant / Baban A., Yediler A., Lienert D., Kemerdere N., Kettrup A. / Dyes and Pigm. – 2003. – 58, N 2. – C. 93-98.

254. Muthukumar M. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation / Muthukumar M., Selvakumar N. // Dyes and Pigm. – 2004. – 62, N 3. – C. 221-228.

255. Muthukumar, M. Decoloration of acid dye effluent with ozone: effect of pH, salt concentration and treatment time / Muthukumar M., Selvakumar N. // Colorat. Technol. – 2005. – 121, N 1. – C. 7-12.

256. Muthukumar, M. Studies on decolouration, toxicity and the possibility for recycling of acid dye effluents using ozone treatment / Muthukumar M., Sargunamani D., Senthilkumar M., Selvakumar N. // Dyes and Pigm. – 2005. – 64, N 1. – C. 39-44.

257. Zhao, Weirong. Ozonation of Cationic Red X-GRL in aqueous solution: degradation and mechanism / Zhao Weirong, Shi Huixiang, Wang Dahui // Chemosphere. – 2004. – 57, N 9. – C. 1189-1199.

258. Демирев, А. Озонирование водных растворов азокрасителя / А. Демирев, В. Ненов // Химия и технол. воды. – 2005. – 27, N 4. – С. 334-342.

259. Shu, Hung-Yee. Pre-ozonation coupled with UV/H2O2 process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C. I. Direct Black 22 wastewater / Shu Hung-Yee, Chang Ming-Chin // J. Hazardous Mater. – 2005. – 121, N 1-3. – C. 127-133.

260. Swaminathan, K. Decomposition of a dye intermediate, (H-acid) 1 amino-8-naphthol-3,6 disulfonic acid in aqueous solution by ozonation / Swaminathan K., Pachhade K., Sandhya S. // Desalination. – 2005. – 186, N 1-3. – C. 155-164.

261. Gokcen, Fulya. Pre-ozonation of aqueous azo dye (Acid Red-151) followed by activated sludge process / Gokcen Fulya, Ozbelge Tulay A. // Chem. Eng. J. – 2006. – 123, N 3. – C. 109-115.

262. Wu, Chung-Hsin. Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems / Wu Chung-Hsin, Chang Chung-Liang // J. Hazardous Mater. – 2006. – 128, N 2-3. – C. 265-272.

263. Faouzi, M. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes / Faouzi M., Canizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M. A., Saez C. // Electrochim. acta. – 2006. – 52, N 1. – C. 325-331.

264. Hassan, M. M. Decolourisation of dyes and dyehouse effluent in a bubblecolumn reactor by ozonation in the presence of H2O2, KMnO4 or Ferral. / Hassan M. M., Hawkyard C. J., Barratt P. A. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2006. – 81, N 2. – C. 158-166.

265. Moater, Elena Irina. Etude de l'adsorption du chlorure de hexadecilpyridinium en presence de bleu de methylene a l'interface coton/eau / Moater Elena Irina, Radulescu Cristiana, Hossu Ana-Maria, Ionita Ionic. // Actes du 4 Colloque franco-roumain de chimie appliquee (COFrRoCA - 2006), Clermont-Ferrand, 28 juin-2 juill., 2006. Bacau: Alma Mater. – 2006. – C. 229.

266. Wang, Xiaojun. Treatment of acid rose dye containing waatewater by ozonizing - biological aerated filter / Wang Xiaojun, Gu Xiaoyang, Lin Dexian, Dong Fang, Wan Xiaofang // Dyes and Pigm – 2007. – 74, N 3. – C. 736-740.

267. Zhang, Hui. Decolorization of methyl orange by ozonation in combination with ultrasonic irradiation / Zhang Hui, Duan Lijie, Zhang Daobin // J. Hazardous Mater – 2006. – 138, N 1. – C. 53-59.

268. Soares Olivia Salome G. P. Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters / Soares Olivia Salome G. P., Orfao Jose J. M., Portela Dionisia, Vieira Antonio, Pereira Manuel Fernando R.. // J. Hazardous Mater. – 2006. – 137, N 3. – C. 1664-1673.

269. Lackey, Laura W. Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble colum / Lackey Laura W., Mines Richard O. (Jr), McCreanor Philip T. // J. Hazardous Mater. – 2006. – 138, N 2. – C. 357-362.

270. Lopez-Lopez, A. Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: a determination of the molecular and radical contributions / Lopez-Lopez A., Pic J. S., Debellefontaine H. // Chemosphere. – 2007. – 66, N 11 – C. 2120-2126.

271. Senthilkumar, M. Studies on the possibility of recycling reactive dye bath effluent after decolouration using ozone / Senthilkumar M., Muthukumar M. // Dyes and Pigm. – 2007. – 72, N 2. – C. 251-255.

272. Zhang, Hui. Degradation of C. I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced ozonation in a rectangular air-lift reactor / Zhang Hui, Lv Yujuan, Liu Fang, Zhang Daobin // Chem. Eng. J. – 2008. – 138, N 1-3. – C. 231-238.

273. Song, Shuang. Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis / Song Shuang, Ying Haiping, He Zhiqiao, Chen Jianmeng // Chemosphere. – 2007. – 66, N 9. – C. 1782-1788.

274. Xiuguo, Lu. Magnetic-assisted micro-ozone applied to oxidize methylene blue dye simulated wastewater / Xiuguo Lu, Xuemei Liu, Yan Liu // Соврем. технол. сист. анал. моделир. – 2008. – N 2. – C. 49-54, 229.

275. He, Zhiqiao. Mineralization of C. I. Reactive Yellow 84 in aqueous solution by sonolytic ozonation / He Zhiqiao, Song Shuang, Xia Min, Qiu Jianping, Ying Haiping, Lu Bosheng, Jiang Yifeng, Chen Jianmeng // Chemosphere. – 2007. – 69, N 2. – C. 191-199.

276. Кульский, Л. А. Очистка воды электрокоагуляцией / Л. А. Кульский, П. П. Строкач, В. А. Слипченко, Е. И. Сайгак– Киев.: Будзивельник. – 1978. – 112 с.

277. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов - М.: Высшая школа. – 1975. – 586 с.

278. Житенев, Б. Н. Удаление красителей из сточных вод предприятий текстильной промышленности методом электрокоагуляции / Б. Н. Житенев, С. Г. Белов, А. В. Радюк // Вестник Брестского Государственного технического университета – 2009. – №2(56): Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика. – С.71-74.

279. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества: СанПиН 10-124.

280. Сооружения водоподготовки. Обезжелезивание подземных вод. Правила проектирования: ТКП 45-4.01-201-2010.

281. Сооружения водоподготовки. Осветление и обесцвечивание воды. Правила проектирования: ТКП 45-4.01-180-2009.

282. Гуринович, А. Д. Метод обезжелезивания подземных вод в водонапорной башне / А. Д. Гуринович, Б. Н. Житенёв, Е. И. Дмухайло, Е. С. Рыбак // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. – М., 2015. – №2.

283. Сериков, Л. В. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона / Л. В. Сериков, Л. Н. Шиян, Е. А. Тропина // Изв.ТПУ. – Томск, 2006. – № 6. – С. 309.

284. Ramune Albrektiene. The removal of iron-organic complexes from drinking water using coagulation process / Ramune Albrektiene, Mindaugas Rimeika, Ernesta Lubyte // The 8th International Conference. – Vilnius, 2011.

285. Тропина, Е. А. Аппаратурно-технологическая система получения питьевой воды из подземных источников Западно-Сибирского регина / Е. А. Тропина // ТПУ – Томск, 2007.

286. Сериков, Л. В. Способ определения железа в воде: патент 2216019 РФ МКИ7 G01N 31/22, 33/18, 21/78 / Л. В. Сериков, Е. А. Тропина, Л. Н. Шиян // № 2002121705; Заявл 06 08 2002, опубл 10 11 2003; Бюл № 31.

287. Житенёв, Б. Н. Удаление железоорганических комплексов из воды поверхностных источников для водоснабжения / Б. Н. Житенёв, Е. В. Сук // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2016. – № 2 (98): Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика, геоэкология. – С. 65-67.

288. Кульский, Л. А. Технология очистки природных вод / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. – 2-е изд., перераб. и доп. – К.: Вища шк. – 1986. – 352 с.

289. Житенёв, Б. Н. Обесцвечивание и обезжелезивание подземных вод, содержащих органические примеси электрохимическим методом / Б. Н. Житенёв, Е. С. Рыбак // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2017. – № 2 (104): Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика, геоэкология. – С. 98-101.

290. Житенев, Б. Н. Интенсификация очистки промывных вод станций обезжелезивания реагентным осаждением / Б. Н. Житенев, Л. Е. Шеина // Вестник Брестского Государственного технического университета. — 2003. – № 2 (20): Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и экология. – С. 65–69.

291. Житенев, Б. Н. Результаты испытаний технологии обработки промывных вод станций обезжелезивания реагентами осадителями в призводственных условиях / Б. Н Житенев., Л. Е. Науменко // Вестник Брестского Государственного технического университета – 2008. – № 2 (50): Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика. – С.89-91.

Научное издание

Житенёв Борис Николаевич
Гуринович Анатолий Дмитриевич

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

Монография

Ответственный за выпуск: Житенёв Б.Н.
Редактор: Боровикова Е.А.
Научный редактор: Гуринович А.Д.
Компьютерная вёрстка: Соколюк А.П., Колб К.С.
Корректор: Никитчик Е.В.

ISBN 978-985-493-456-3

Издательство БрГТУ.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/235 от 24.03.2014 г., № 3/1569 от 16.10.2017 г. Подписано в печать 02.04.2019 г. Гарнитура «Times New Roman». Формат 60×84 $^{1}/_{16}$. Бумага «Performer». Уч. изд. л. 11,25. Усл. печ. л. 10,46. Заказ № 410. Тираж 100 экз. Отпечатано на ризографе Учреждения образования "Брестский государственный технический университет". 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.