

УДК 628.34

М.В. НАЗАРОВкандидат технических наук, доцент кафедры водоснабжения и водоотведения
Уфимский государственный нефтяной технический университет**ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ФИЛЬТРОВАНИЕМ**

NATURAL AND WASTE WATER TREATMENT BY ELECTROCHEMICAL FILTRATION

Установлено, что размещение химических источников тока в теле фильтра приводит к интенсификации очистки природных и сточных вод от органических веществ и уменьшению карбонатной жесткости. На основе измерения параметров химических источников тока оптимизирована их конструкция. Предложены электрохимические фильтры с несколькими источниками тока, в которых наблюдается увеличение эффекта кондиционирования воды.

Ключевые слова: фильтры, химические источники тока, карбонатная жесткость, оптимизация, кондиционирование воды.

В Уфимском государственном нефтяном техническом университете разработан метод электрохимического фильтрования, основанный на создании источника тока в теле фильтра [1].

Анод и катод выполнены из гранул электропроводных материалов с разным значением электродного потенциала и разделены стандартным фильтрующим материалом.

В качестве материала анода применяют *Al* или *Fe*, при растворении которых образуются гидроксиды, являющиеся коагулянтами.

Электрохимические фильтры являются модификацией зернистых многослойных фильтров. Отличительной их особенностью является генерация электрического тока за счет создания в теле фильтра электрохимического источника тока.

Оптимальным вариантом является тип электрохимической системы, когда оба электрода отличаются по химическим и физическим свойствам.

Для получения дополнительных функций фильтра при очистке вод фильтрованием необходимо выполнение следующих условий:

- катод и анод должны иметь разное значение стандартного электродного потенциала;
- катод и анод должны быть пространственно разделены, с тем чтобы разделить окислительные и восстановительные зоны;

Installing chemical power sources in the filter makes the treatment of natural and waste water from organic substances more intense and results in reducing carbonate hardness. The design of the chemical power sources is optimized on the basis of their parameters' measuring. Electrochemical filters with a number of power sources are described in the article. The process of increasing the effect of water conditioning in the filters can be seen.

Keywords: filters, chemical power sources, carbonate hardness, optimization, water conditioning.

- электроды должны иметь высокое значение удельной поверхности, т.е. должны быть пористыми либо гранулированными;
- продукты реакций должны целевым образом использоваться, например, являться коагулянтом.

Сущность метода электрохимического фильтрования заключается в следующем. Фильтр (рис. 1) загружают, как минимум, тремя слоями гранулированных материалов. Материалы слоя 3 и 5 должны быть электропроводны, иметь разные значения стандартного потенциала. Материал слоя 3 должен быть электроотрицательным, способным образовывать нерастворимый гидроксид. Материал слоя 5 должен быть электроположительным. Слои 3 и 5 пространственно разделены слоем 4, состоящим из неэлектропроводного зернистого фильтрующего материала [2].

При пропускании воды сквозь фильтрующую загрузку возникает электродвижущая сила между слоями 3 и 5 и электрохимический ток. Под действием тока растворяется электроотрицательный материал 3, ионы которого образуют коагулянт на зернах загрузки 4.

В слоях 3 и 5 происходят окислительные и восстановительные реакции соответственно, которые существенно влияют на эффект очистки воды при наличии в ней органических загрязнителей, ионов металлов.

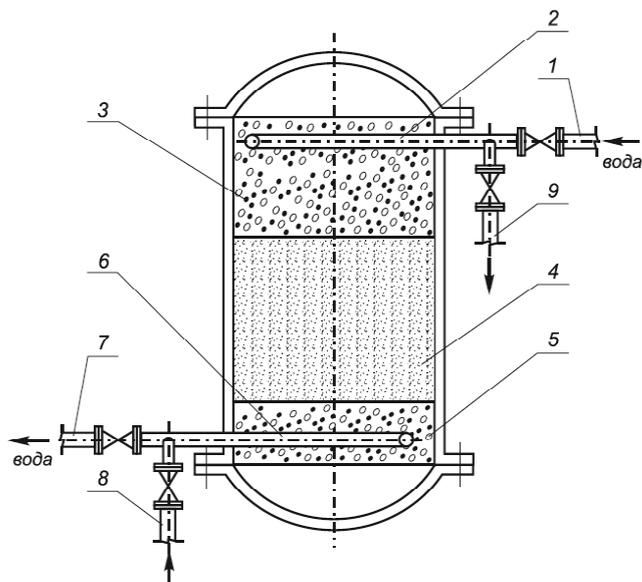


Рис. 1. Электрохимический фильтр:

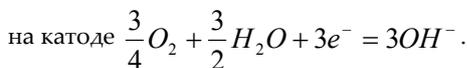
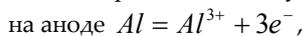
- 1 - подача исходной воды; 2 - распределительная система; 3 - гранулированный алюминий;
- 4 - фильтрующий зернистый материал; 5 - активированный уголь; 6 - сборная система;
- 7 - отвод очищенной воды; 8 - подача промывной воды; 9 - отвод промывной воды

При пропуске воды сквозь фильтрующую загрузку возникает электродвижущая сила между слоями 3 и 5 и электрохимический ток. Под действием тока растворяется электроотрицательный материал 3, ионы которого образуют коагулянт на зернах загрузки 4.

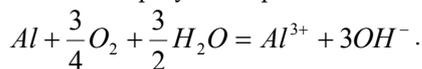
В слоях 3 и 5 происходят окислительные и восстановительные реакции соответственно, которые существенно влияют на эффект очистки воды при наличии в ней органических загрязнителей, ионов металлов.

В слое 5 использован активированный уголь, который выполняет, кроме указанных, функцию сорбента.

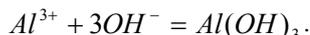
В случае применения алюминиевого электрода возможно протекание следующих реакций:



Общая токообразующая реакция имеет вид:



Результатом этой реакции является образование коагулянта:



Электродвижущая сила такой системы определяется из выражения [1]:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{ZF} \lg \frac{a_A^{v_A} a_B^{v_B} \dots}{a_L^{v_L} a_M^{v_M} \dots},$$

где E^0 – стандартная ЭДС электрохимической системы; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; Z – валентность; F – число Фарадея; $a_{A,B}$ – активность исходных веществ; $a_{L,M}$ – активность продуктов реакции; $\nu_{A,B,L,M}$ – стехиометрические коэффициенты.

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{ZF} \lg \frac{a_{Al} a_{O_2}^{3/4} a_{H_2O}^{3/2}}{a_{Al^{3+}} a_{OH^-}^3}.$$

Активность воды равна единице. Алюминиевый электрод можно рассматривать как элемент концентрационной электрохимической цепи, в которой второй электрод обладает нулевой активностью из-за его отсутствия, поэтому $a_{Al}=1$. Тогда

$$E = E^0 + \frac{b_0}{Z} \lg \frac{a_{O_2}^{3/4}}{a_{Al^{3+}} a_{OH^-}^3},$$

где $b_0 = 2,3 \frac{RT}{F} = 0,06B$ при $t^\circ=25^\circ C / 5/$.

$$E^0 = \varepsilon_{Al^{3+}/Al}^0 + \varepsilon_{OH^-/O_2}^0 = -1.662 + 0.401 = -1.261B,$$

где ε_i^0 – стандартные электродные потенциалы.

В разбавленных растворах активности пропорциональны концентрациям.

Принимаем:

$$C_{O_2} = 10 \text{ мг/л}; C_{Al^{3+}} = 10 \text{ мг/л}; C_{OH^-} = 18 \text{ мг/л}.$$

$$E = -1,261 + \frac{0,06}{3} \lg \frac{10^{3/4}}{10 \cdot 18^3} = -1,341B.$$

Отсюда следует, что ЭДС электрохимической системы определяется потенциалопределяющими реакциями и слабо зависит от концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

Из закона Ома для замкнутой цепи вычисляется ток обмена

$$I = \frac{E}{R+r} = \frac{ES}{\rho l} = \frac{1,341 \cdot 0,785}{0,1 \cdot 1} = 10,5 A,$$

где $R=0$ – сопротивление внешней цепи для короткозамкнутого элемента; $r = \frac{\rho \cdot l}{S}$ – сопротивление

внутренней цепи; $\rho=0,1$ Ом·м – удельное сопротивление воды; $l=1$ м – расстояние между катодом и анодом; $S=0,785$ м² – площадь сечения фильтра диаметром 1 м.

Поверхность гранул алюминия равна 100 м², тогда плотность анодного тока составит

$$j_A = \frac{10,5}{100} = 0,1 A / m^2,$$

а производительность фильтра

$$Q = SV = 0,785 \cdot 5 = 4 \text{ м}^3 / \text{ч},$$

где V – скорость фильтрования, м/ч.

Расход алюминия будет равен

$$q_{Al} = D_{Al} Q = 10 \cdot 4 = 40 \text{ г} / \text{ч} \cong 1 \text{ кг} / \text{сут},$$

где D_{Al} – доза алюминия, г/м³.

При массе алюминия 650 кг срок службы фильтра составит

$$t = \frac{m_{Al}}{q_{Al}} = \frac{650}{1} = 650 \text{ сут} \approx 1,8 \text{ года}.$$

Фильтр испытан на нефте- и фенолсодержащих водах. Скорость фильтрования составляла 5 м/ч. В момент пуска требуется зарядка фильтра коагулянтном. Время зарядки составило 24 часа, после чего фильтр выходил на режим. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таким образом, метод электрохимической фильтрации эффективен при доочистке воды от нефти и нефтепродуктов в том случае, когда требуется глубокая очистка. Важным преимуществом является отсутствие энергозатрат на проведение коагуляции и окислительно-восстановительные процессы, простота аппаратного оформления.

Установки нашли широкое применение в городах Западной Сибири для целей питьевого водоснабжения, а также создания оборотных систем водоснабжения предприятий и бассейнов. Эффективность очистки природных вод от ряда элементов представлена в табл. 2.

Из приведенных результатов следует, что с высоким эффектом из природных вод извлекается же-

Таблица 1

Эффект очистки нефте- и фенолсодержащих вод электрохимическим фильтром

Концентрация нефти, мг/л, в воде:			Концентрация фенола, мг/л, в воде:		
исходной	в фильтрате	ПДК	исходной	в фильтрате	ПДК
0,60	отсутств.	0,05	0,01	0,0008	0,001
0,68	отсутств.	0,05	0,05	0,0017	0,001
1,1	отсутств.	0,05	0,01	0,0009	0,001

Таблица 2

Эффективность очистки воды от ионов тяжелых металлов

Химический знак	Степень очистки, %	Химический знак	Степень очистки, %	Химический знак	Степень очистки, %
Li	27	Mn	Увеличение	Zr	59,6
B	33,3	Fe	94,5	Mo	42,6
Na	52,2	Co	17,6	Pd	59,4
Mg	2,8	Cu	81,3	Sn	78,3
Al	90,4	Ga	88	I	96,0
Si	4,7	Ge	68,1	Cs	40,4
K	30,2	As	46,5	Ni	96,7
Ca	Увеличение	Br	90,9	Ba	83,3
Sc	6,9	Rb	28,6	Ce	50,0
Ti	24,6	Sr	62,3	W	72,6
V	80,7	Y	80,4	U	14,4
Cr	61,7				

лезо и алюминий, присутствующие в любых поверхностных водах, а также ванадий, никель, бром, йод, находящиеся в высоких концентрациях в пластовых водах нефтяных месторождений и представляющие серьезную угрозу для гидросферы в нефтедобывающих регионах РФ.

Объектом исследования явилась электрохимическая ячейка, состоящая из трех слоев гранулированных материалов (рис. 2).

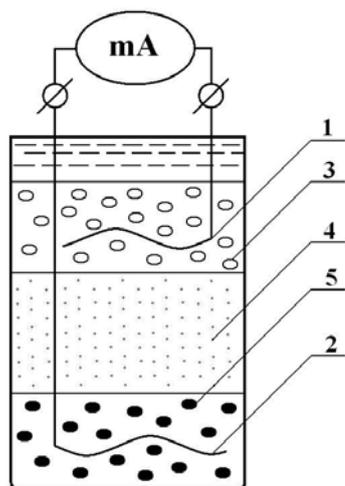


Рис. 2. Электрохимическая ячейка:
1 – анод; 2 – катод; 3 – электроотрицательный металл;
4 – минеральный зернистый материал;
5 – электроположительный материал

При заполнении ячейки водным раствором минеральных солей между катодом и анодом возникает электродвижущая сила, а по замкнутой цепи течет ток. Были проведены опыты по определению тока и

ЭДС в зависимости от концентрации электролита в растворах хлористого кальция (рис. 3, 4) и от межэлектродного расстояния (рис. 5).

Из приведенных результатов следует, что ток, вырабатываемый электрохимическим устройством, увеличивается с ростом концентрации электролита и уменьшается с увеличением межэлектродного расстояния. Абсолютная величина тока имеет высокое значение, что указывает на высокую скорость растворения анодного материала.

Для целей очистки воды электрохимическим устройством высокая скорость растворения анодного материала нежелательна, поэтому межэлектродное расстояние может быть выбрано в диапазоне 0,6...1,0 м, т.е. высота минерального зернистого фильтрующего материала соответствует высоте фильтрующего слоя классических скорых фильтров.

Исследованы комбинации электродных пар с различными промежуточными слоями из фильтрующих, каталитических и сорбционных материалов. Результаты приведены на рис. 6.

Установлено, что материал промежуточного слоя играет существенную роль в процессе генерации электрического тока. Максимальное значение тока получено при использовании активированного угля и пирита в качестве зернистого материала. Однако из-за высокой стоимости этих материалов в промышленных электрохимических фильтрах целесообразно применять стандартные минеральные зернистые фильтрующие материалы. Опытным путем установлено, что наибольшей активностью обладает силицированный кальцит [3].

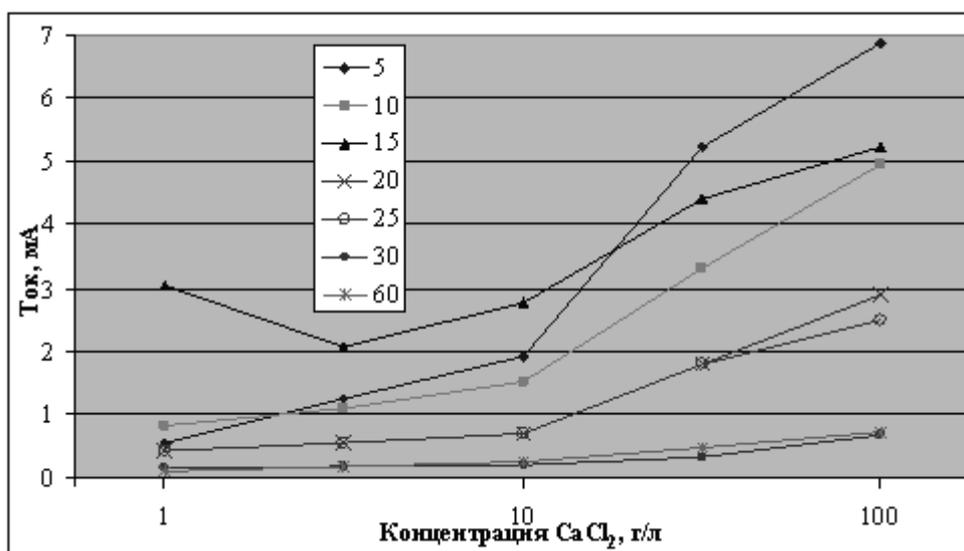


Рис. 3. Зависимость тока от концентрации раствора при разных значениях межэлектродного расстояния, мм

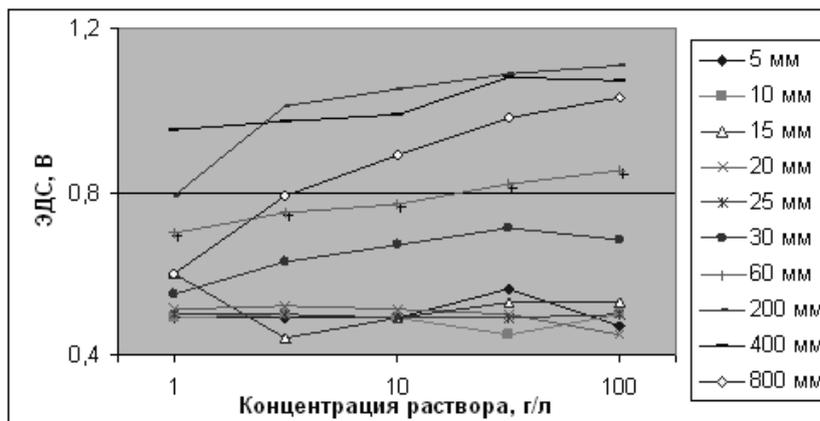


Рис. 4. Зависимость ЭДС от концентрации раствора и межэлектродного расстояния

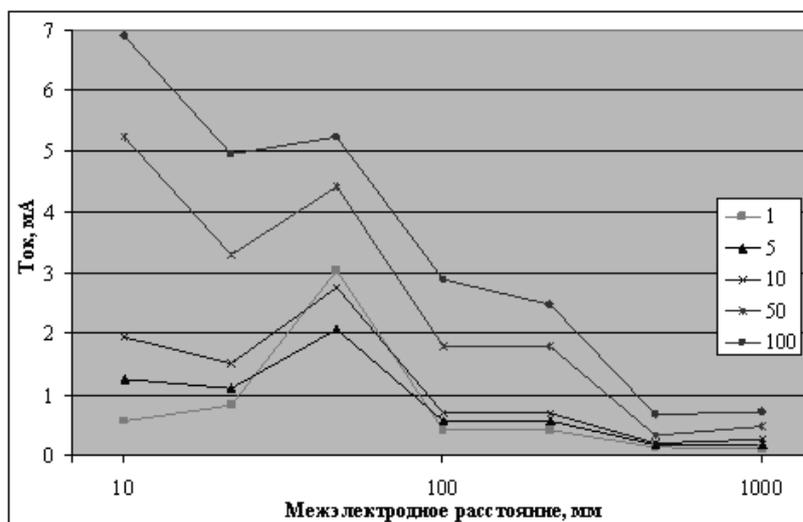


Рис. 5. Зависимость тока от межэлектродного расстояния при разных концентрациях раствора, г/л

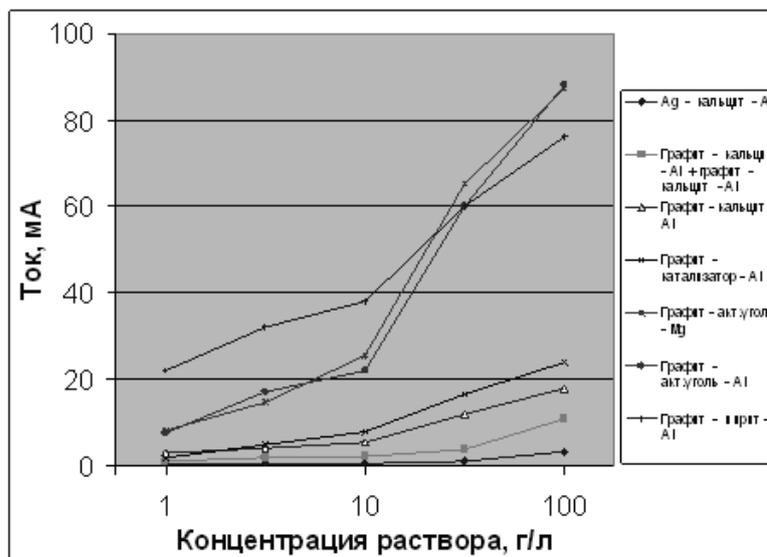


Рис. 6. Зависимость силы тока в электрохимической ячейке от типа электродных пар и концентрации раствора

Изменение удельной массы электрода равно:

$$\frac{\Delta m_{cp}}{S} = \frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{25,1 \cdot 10^{-4}} = 1,67 \text{ г/м}^2\text{ч.}$$

Производительность Q промышленного фильтра диаметром 1 м при скорости фильтрования 4 м/ч равна 12,56 м³/ч, тогда изменение удельной массы электрода фильтра составляет

$$\Delta m_{\phi} = \frac{\Delta m_{cp}}{S} \cdot S_{\phi} = 1,67 \cdot 3,14 = 5,24 \text{ г/ч,}$$

где S_{ϕ} – площадь сечения фильтра, м².

Доза алюминия, растворившегося в процессе работы электрохимического фильтра, равна:

$$D_{Al} = \frac{\Delta m_{\phi}}{Q} = \frac{5,24}{12,56} = 0,41 \text{ г/м}^3 = 0,41 \text{ мг/л,}$$

т.е. доза существенно ниже, чем при использовании реагентного коагулянта.

Следует отметить, что доза алюминия может регулироваться конструкцией электродов и величиной поверхности электродов.

Определена зависимость тока и ЭДС электрохимического фильтра от температуры, результаты приведены на рис. 8.

Из полученных результатов следует, что ЭДС практически постоянна в исследованном диапазоне

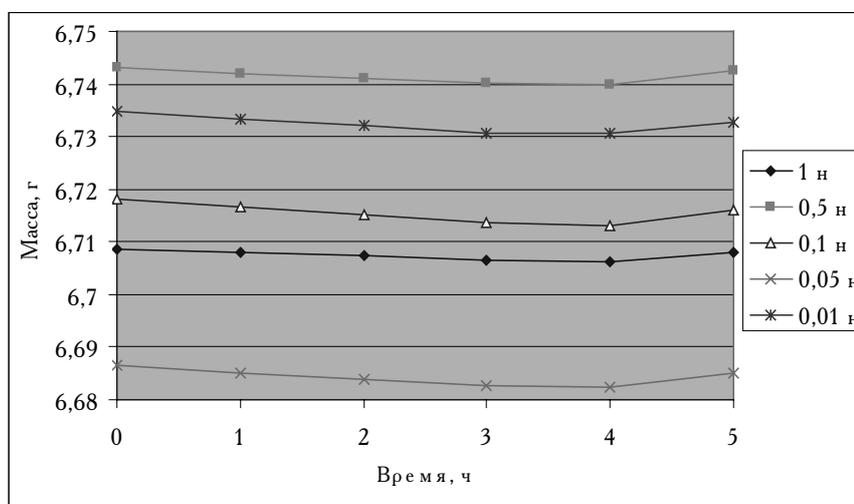


Рис. 7. Кинетика растворение анода в электрохимической ячейке

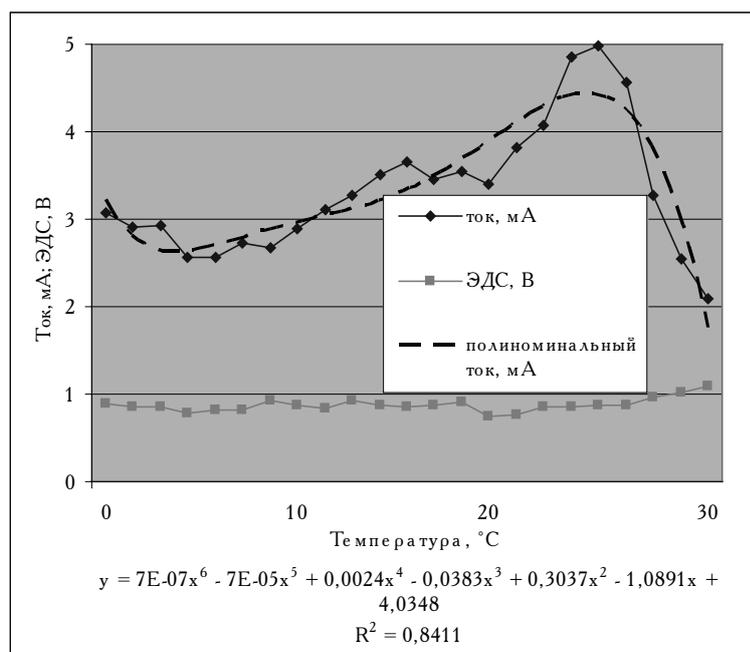


Рис. 8. Зависимость параметров электрохимического фильтра от температуры

температур, а ток имеет экстремальное значение в диапазоне от 22 до 25 °С.

При проведении экспериментов в качестве объекта исследований использована природная вода следующего качества: жесткость – 22,9 мг-экв/л; кальций – 416 мг/л; магний – 26,0 мг/л; рН=7,1; сульфаты – 885 мг/л; хлориды – 14 мг/л; щелочность – 5,3 мг-экв/л.

В фильтре использована электродная пара «алюминий-графит».

Опыт заключался в определении тока и ЭДС электрохимического фильтра при разной толщине разделительного слоя в интервале 5-1000мм. В качестве разделительного слоя использован силицированный кальцит. По результатам определений рассчитана мощность электрохимического фильтра. Результаты приведены на рис. 9.

Как следует из рис. 9, на графике наблюдается два максимальных значения мощности электрохи-

мического фильтра. Расстояние между электродами, соответствующее первому и второму максимуму, определится дифференцированием соответствующих уравнений регрессии (табл. 3).

При концентрации электролита С=100 г/л первый максимум рассчитывается следующим образом:

$y = -0,0353x^2 + 0,9426x - 3,4118$ – уравнение регрессии первого максимума, а условие максимума определится при

$$y' = -2 \cdot 0,0353x + 0,9426 = 0,$$

$$x = \frac{0,9426}{2 \cdot 0,0353} = 13,35.$$

Расстояния между электродами, соответствующие первому и второму максимуму при разной концентрации электролита, приведены в табл. 3.

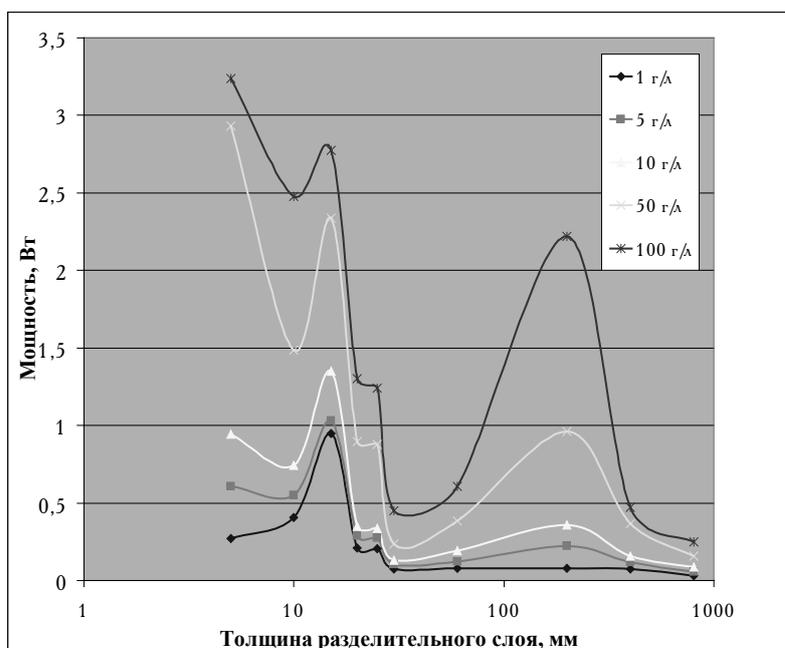


Рис. 9. Зависимость мощности электрохимического фильтра от толщины разделительного слоя

Расстояния между электродами, соответствующие первому и второму максимуму

Таблица 3

С, г/л	Первый максимум			Второй максимум			
	Уравнение	R ²	Расстояние, мм	Уравнение	R ²	Расстояние, мм	
100	$y = -0,0353x^2 + 0,9426x - 3,4118$	1	13,35	$y = -0,00006x^2 + 0,027x + 0,7966$	1	225	
50	$y = -0,0458x^2 + 1,3143x - 7,0771$	1	14,34	$y = -0,00002x^2 + 0,0095x - 0,112$	1	237	
10	$y = -0,0321x^2 + 0,9245x - 5,2906$	1	14,40	$y = -0,000006x^2 + 0,0029x + 0,0428$	1	241	
5	$y = -0,0246x^2 + 0,7107x - 4,0992$	1	14,44	$y = -0,000004x^2 + 0,0016x + 0,0384$	1	200	
1	$y = -0,0257x^2 + 0,7512x - 4,538$	1	14,61	$y = -0,00000008x^2 + 0,00003x + 0,0753$	1	187	
Среднее значение:			14,23	Среднее значение:			218

Из полученных результатов следует, что в широком диапазоне концентраций электролита положение первого и второго максимума изменяется несущественно и может быть определено средним значением межэлектродного расстояния, а именно, 14 и 218 мм. Так как высота фильтрующего слоя должна быть не менее 1 м, то электрохимический фильтр должен быть преобразован в многоэлектродный, а количество источников тока, соответственно, должно равняться 71 и 5 шт. Отсюда следует, что на практике нерационально использовать первый максимум из-за нетехнологичности изготовления фильтров.

Тогда конструкция многоэлектродного электрохимического фильтра будет иметь вид, представленный на рис. 10.

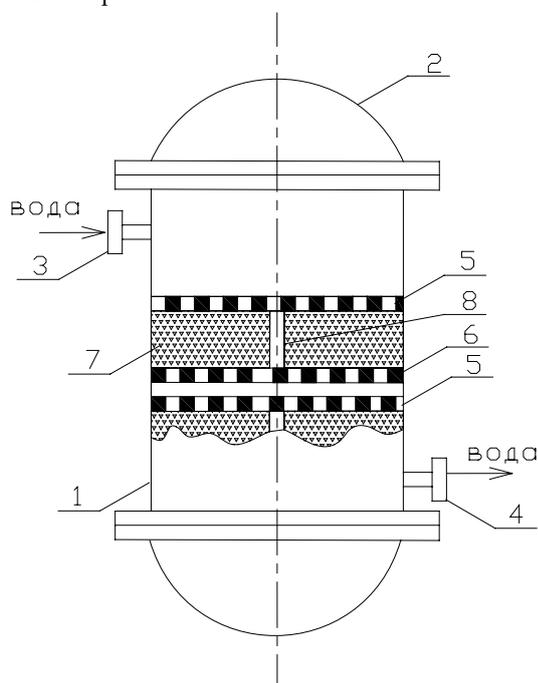


Рис. 10. Многоэлектродный электрохимический фильтр: 1 – корпус; 2 – эллиптическая крышка; 3 – патрубок подвода воды; 4 – патрубок отвода воды; 5 – графитовый катод; 6 – алюминиевый анод; 7 – зернистый материал; 8 – проводник

Фильтр состоит из корпуса 1, эллиптических крышек 2, патрубков с фланцами для подачи 3 и отвода 4 воды, электрохимических источников тока, состоящих из алюминиевого анода 5, графитового катода 6, между которыми находится минеральный зернистый материал 7. Анод и катод соединены проводником 8.

Умягчение воды осуществляется следующим образом. Вода фильтруется в зернистом материале (силицированном кальците) в направлении сверху

вниз. Фильтрующий материал расположен между двумя перфорированными дисками: анодом из алюминия 5 и катодом из графита 6. Анод имеет отрицательный потенциал, катод – положительный, вследствие чего вода фильтруется против направления силовых линий электрического поля (рис. 11). При этом алюминий растворяется, гидролизуется и образует коагулянт $Al(OH)_3$, формирующий хлопья на поверхности зернистой загрузки. Коагулянт и электрическое поле, поляризующее минеральные зерна загрузки, способствуют образованию нерастворимых солей и их закреплению на зернах фильтрующего материала. Образующийся осадок удаляется промывкой. Химанализ осадка показал, что в осадке преобладает основная соль кальция – $[Ca(OH)_2]SO_4$.

В проведенных опытах основным условием являлось постоянство высоты фильтрующего слоя, состоящего из силицированного кальцита, равной 1 м. Количество электрохимических источников тока меняли от 1 до 5. Скорость фильтрования меняли от 0,2 до 3,0 м/ч. Исходное значение жесткости воды составляло 23 мг-экв/л.

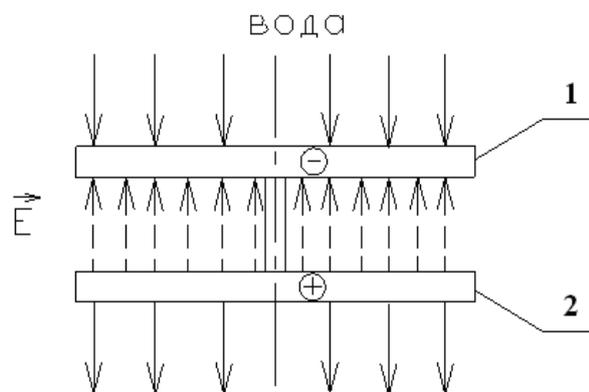


Рис. 11. Направление потока воды и силовых линий электрического поля в электрохимическом фильтре: 1 – анод; 2 – катод

Результаты опытов показаны на рис. 12. Из приведенных результатов следует, что в случае одного электрохимического источника тока достигнут эффект умягчения в 66,0 %, пяти источников тока – 95,6 %.

Из показанных результатов следует возможность создания разнообразных конструкций электрохимических фильтров, позволяющих безреагентным методом умягчать воды с некарбонатной жесткостью.

Проведены опыты по умягчению природных вод фильтрованием в зернистых и электрохимических фильтрах.

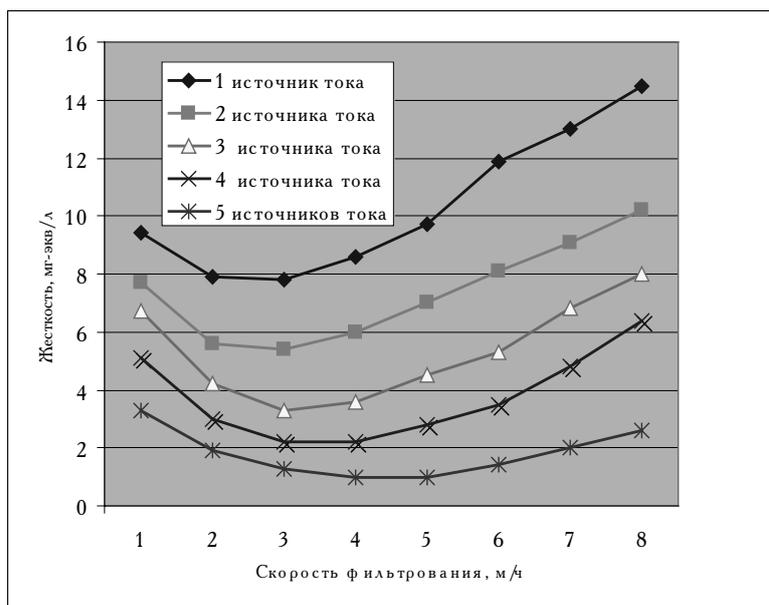


Рис. 12. Результаты умягчения природных вод многоэлектродными электрохимическими фильтрами

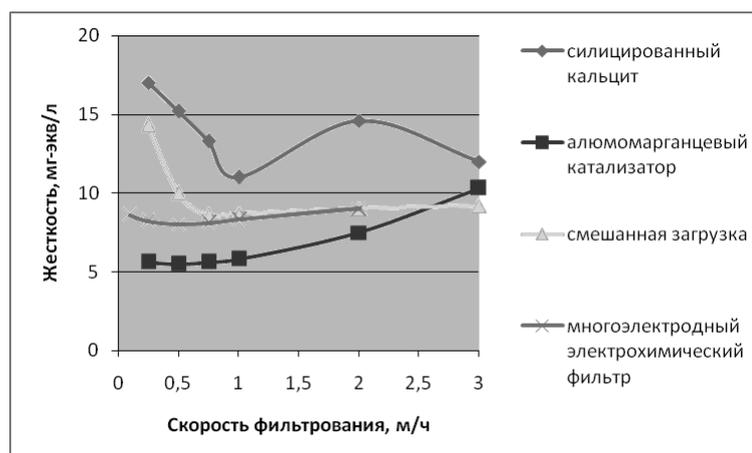


Рис. 13. Умягчение природных вод фильтрованием

В качестве эталонных загрузок использованы силицированный кальцит и алюмомарганцевый катализатор.

В качестве новых объектов испытаны электрохимический фильтр со смешанной загрузкой и многоэлектродный электрохимический фильтр. Результаты испытаний фильтров представлены на рис. 13.

Из приведенных результатов следует, что при скорости фильтрации 1 м/ч достигнуты следующие эффекты умягчения воды:

- фильтр с силицированным кальцитом – 41,5 %;
- фильтр со смешанной электрохимической загрузкой – 53,7 %;

- фильтр электрохимический многоэлектродный – 55,9 %;
- фильтр с каталитической загрузкой 69,1 %.

Три первых фильтра имеют одинаковый тип фильтрующих материалов с одинаковой толщиной фильтрующего слоя. В фильтре со смешанной загрузкой образованы микроэлектрохимические элементы, равномерно распределенные в толще загрузки. Эти элементы оказали положительное влияние на эффект умягчения воды за счет контактной коагуляции. В многоэлектродных электрохимических фильтрах за счет пространственного разделения анода и катода организовано движение электрического тока, что привело к увеличению эффекта умягчения воды.

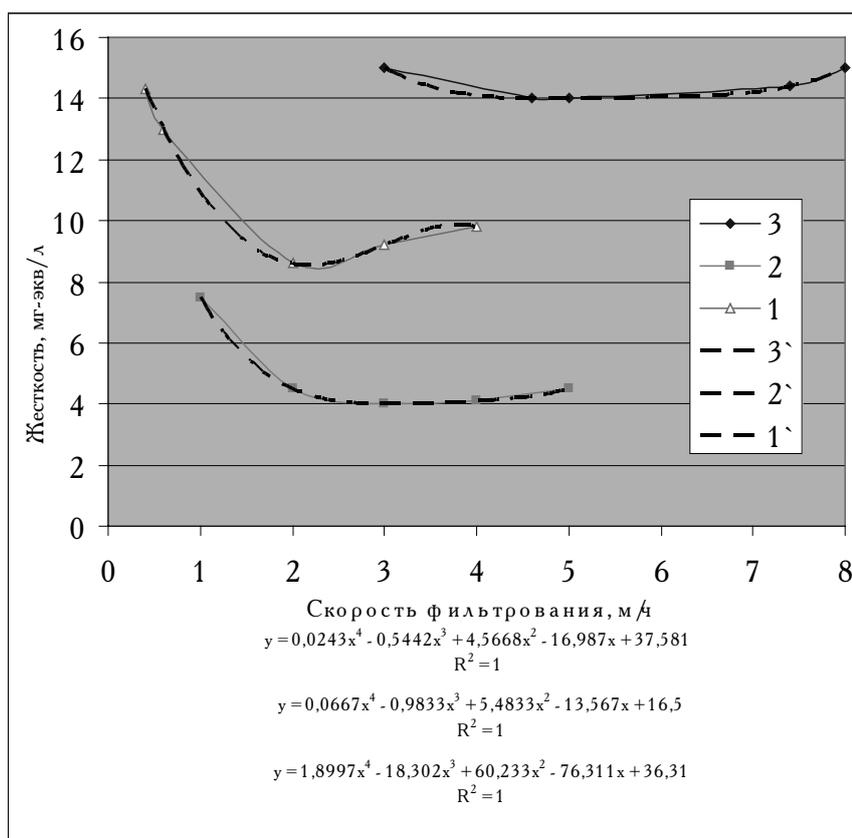


Рис. 14. Умягчение природных вод фильтрованием в электрохимическом фильтре:
 1 – фильтрование в электрохимическом фильтре;
 2 – фильтрование в многоэлектродном фильтре с разомкнутыми электродами;
 3 – фильтрование в многоэлектродном фильтре с замкнутыми электродами

С целью определения оптимальной конструкции многоэлектродных фильтров провели серию экспериментов на той же природной воде. Результаты представлены на рис. 14.

Как видно из графика, наилучший эффект умягчения происходит при фильтровании в многоэлектродном фильтре с разомкнутыми электродами.

Выводы

Размещение химических источников тока в теле фильтра приводит к интенсификации очистки природных и сточных вод от органических веществ и уменьшению карбонатной жесткости.

На основе измерения параметров химических источников тока оптимизирована их конструкция. Предложены электрохимические фильтры с несколькими источниками тока, в которых наблюдается увеличение эффекта кондиционирования воды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Назаров, В.Д. Водоснабжение в нефтедобыче [Текст] / В.Д. Назаров, Л.М. Гурвич, А.А. Русакович. – Уфа: «Виртуал», 2003. – 508 с.
2. Назаров, В.Д. Очистка природных и сточных вод с применением электрохимических методов [Текст] / В.Д. Назаров, М.В. Назаров // Вода и экология. Проблемы и решения. – 2006. - №4. - С. 13-25.
3. Патент РФ на изобретение №2086510. Фильтр для очистки воды [Текст] / Назаров В.Д., Сапунов Г.С.; Оpub. 1997, Б.и. № 22.