



Ежемесячный научно-технический и производственный журнал
Издается с 1913 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

В. Н. ШВЕЦОВ,
главный редактор, доктор технических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ,
Москва, Россия

О. Н. ЮДАКОВА,
заместитель главного редактора,
Москва, Россия

В. С. АЛЕКСЕЕВ,
доктор технических наук, профессор,
АО «НИИ ВОДГЕО», Москва, Россия

СИЛЬВИЯ БЭЙГ,
инженер-химик, доктор Национальной высшей школы
химии Национального политехнического института
Тулузы, руководитель департамента научных
инноваций компании «Дегремон СА», Тулуза, Франция

С. В. ГЕТМАНЦЕВ,
кандидат технических наук, ОАО «АУРАТ», Москва, Россия

Д. А. ДАНИЛОВИЧ,
кандидат технических наук,
Ассоциация «ЖКХ и городская среда»,
Москва, Россия

Е. В. ДОВЛАТОВА,
кандидат юридических наук, Российская ассоциация
водоснабжения и водоотведения, Москва, Россия

К. Р. ИШХАНИЯ,
ГУП «Мосводосток»,
Москва, Россия

А. К. КИНЕБАС,
кандидат технических наук, ГУП «Водоканал
Санкт-Петербурга», Санкт-Петербург, Россия

С. В. КОСТЮЧЕНКО,
кандидат физико-математических наук,
НПО «ЛИТ», Москва, Россия

Ф. И. ЛОБАНОВ,
доктор химических наук, профессор,
ООО «КНТП», Москва, Россия

Ю. М. МЕШЕНГИССЕР,
доктор технических наук, АО «Май Проект»,
Москва, Россия

А. М. ПОНОМАРЕНКО,
АО «Мосводоканал», Москва, Россия

О. Г. ПРИМИН,
доктор технических наук, профессор,
АО «МосводоканалНИИпроект», Москва, Россия

Е. И. ПУПЫРЕВ,
доктор технических наук, профессор,
Российская ассоциация водоснабжения и водоотведения,
Москва, Россия

М. А. СТЕПАНОВ,
АО «Инжпроектсервис», Москва, Россия

А. К. СТРЕЛКОВ,
доктор технических наук, профессор, Академия архитектуры
и строительства Самарского государственного технического
университета, Самара, Россия

Л. Н. ФЕСЕНКО,
доктор технических наук, профессор,
Южно-Российский государственный политехнический
университет им. М. И. Платова (Новочеркасский
политехнический институт), Новочеркасск, Россия

С. В. ХРАМЕНКОВ,
кандидат технических наук, профессор,
член Правления Московской Конфедерации
промышленников и предпринимателей,
Москва, Россия

БЕРНД ЦАХАРИАС,
доктор-инженер, директор по развитию бизнеса,
компания «Гамбург Вассер», Гамбург, Германия

Журнал является рецензируемым научным изданием, входящим в международные реферативные базы данных и системы цитирования (GeoRef, Chemical Abstracts Service, Speleological Abstracts), и в соответствии с пунктом 5 правил формирования «Перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук», утвержденных приказом Минобрнауки России от 12 декабря 2016 г. № 1586 (зарегистрирован Минюстом России 26 апреля 2017 г., регистрационный № 46507), включен в этот Перечень (по состоянию на 3 августа 2018 г.). Журнал также входит в базы данных Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU, Российского индекса научного цитирования (РИНЦ), ВИНТИ РАН. Плата с авторов за публикацию рукописей не взимается.

© ООО «Издательский дом ВСТ»
Журнал «Водоснабжение и санитарная техника», 2020
Регистрационный № ПИ 01109

АДРЕС РЕДАКЦИИ:
115054, Россия, Москва, Большой Строченовский пер., 7,
этаж 8, помещение XV, комн. 1В
Тел.: +7 (903) 520-85-29
E-mail: post@vstnews.ru, vst-msk@list.ru
www.vstnews.ru



Monthly Scientific, Technical and Engineering Journal
Issued since 1913

EDITORIAL BOARD:

V. N. SHVETSOV,
Editor-in-Chief, Doctor of Science (Engineering),
Professor, Honored Worker of Science of Russia,
Moscow, Russian Federation

O. N. YUDAKOVA,
Deputy Editor-in-Chief,
Moscow, Russian Federation

V. S. ALEKSEEV,
Doctor of Science (Engineering), Professor,
«NII VODGEO» JSC, Moscow, Russian Federation

SYLVIE BAIG,
Chemical Engineer, Ph. D. from the National Superior School
of Chemistry at Toulouse, part of National Polytechnic
Institute of Toulouse, Head of Scientific Innovation
Degrémont SA, Toulouse, France

S. V. GETMANTSEV,
Ph. D. (Engineering),
«AURAT» OJSC, Moscow, Russian Federation

D. A. DANILOVICH,
Ph. D. (Engineering),
“Housing, Utilities and Urban Environment” Association,
Moscow, Russian Federation

E. V. DOVLATOVA,
Ph. D. (Laws), Russian Water and Wastewater Association,
Moscow, Russian Federation

K. R. ISHKHANIAN
SUE «Mosvodostok»,
Moscow, Russian Federation

A. K. KINEBAS,
Ph. D. (Engineering), SUE «Vodokanal of St. Petersburg»,
St. Petersburg, Russian Federation

S. V. KOSTIUCHENKO,
Ph. D. (Physico-Mathematical Sciences),
NPO «LIT», Moscow, Russian Federation

F. I. LOBANOV,
Doctor of Chemistry, Professor, «KNTP» LLC,
Moscow, Russian Federation

Iu. M. MESHENGISSE,
Doctor of Science (Engineering),
«My Project» JSC, Moscow, Russian Federation

A. M. PONOMARENKO,
«Mosvodokanal» JSC,
Moscow, Russian Federation

O. G. PRIMIN,
Doctor of Science (Engineering), Professor,
«MosvodokanalNIIproject Institute» JSC,
Moscow, Russian Federation

E. I. PUPYREV,
Doctor of Science (Engineering), Professor,
Russian Water and Wastewater Association,
Moscow, Russian Federation

M. A. STEPANOV,
Inzhproektservis JSC, Moscow, Russian Federation

A. K. STRELKOV,
Doctor of Science (Engineering), Professor,
Academy of Civil Engineering and Architecture,
Samara State Technical University,
Samara, Russian Federation

L. N. FESENKO,
Doctor of Science (Engineering), Professor,
Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI),
Novocherkassk, Russian Federation

S. V. KHRAMENKOV,
Ph. D. (Engineering), Professor, Member of the Board
of the Moscow Confederation of Industrialists
and Entrepreneurs, Moscow, Russian Federation

BERND ZACHARIAS,
Doctor-Engineer, Director Business Development,
Hamburg Wasser, Hamburg, Germany

The journal is a peer-reviewed scientific publication included into the international abstract databases and citation systems (GeoRef, Chemical Abstracts Service, Speleological Abstracts), and in accordance with clause 5 of the rules of compiling «Catalogue of the peer-reviewed scientific publications where the basic research results of the Ph. D. and Doctoral theses shall be published» approved by RF Ministry of Education and Science Order of December 12, 2016, No. 1586 (registered by RF Ministry of Justice on April 26, 2017, Registration No. 46507), has been included into this Catalogue (as on August 3, 2018). The journal has been also included into databases of Scientific Electronic Library eLIBRARY.RU, Russian Index of Scientific Citation (RINTS), VINITI RAS. Authors are not charged for manuscript publishing.

© «VST» Publishing House, LLC
«Vodosnabzhenie i Sanitarnaya Tekhnika», Journal, 2020
Registration number PI 01109

EDITORIAL OFFICE ADDRESS:

**7, floor 8, office XV, room 1B, Bol'shoi Strochenovskii Lane,
115054, Moscow, Russian Federation**

Tel.: +7 (903) 520-85-29

E-mail: post@vstnews.ru, vst-msk@list.ru

www.vstnews.ru/en

СОДЕРЖАНИЕ

НПП «ЭКОФЕС» – 30 ЛЕТ

Фесенко Л. Н. 30 лет:
становление и перспективы 5

ПИТЬЕВОЕ ВОДОСНАБЖЕНИЕ

Федотов Р. В. Очистка подземных вод
от кремниевых соединений фильтрованием
через модифицированную загрузку 13

Бабаев А. А. Очистка воды от сероводорода
кислородом воздуха методом «сухой»
фильтрации на антрацитовый загрузке 20

Вергунов А. И. Очистка природной воды
от органических соединений в биосорбционно-
мембранном аппарате 25

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ

Игнатенко С. И. Оборудование
ООО НПП «ЭКОФЕС» в области
импортозамещения электролизных установок
крупнотоннажного производства гипохлорита
натрия для обеззараживания воды 31

Гузий В. А. Исследование коррозионных
и электрохимических свойств анодных покрытий
в условиях хлорного электролиза 37

Пчельников И. В., Нгуен Тхи Туан Зьеп.
Исследование оптимального режима
электролиза при получении гипохлорита
натрия из средиземноморской воды 44

Пчельников И. В. Исследование
и разработка технологии получения
электролитического гипохлорита натрия
электролизом морской воды N

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Черкесов А. Ю., Израйлов Р. В., Шукин С. А.
Исследования абсорбционной очистки
вентиляционных и канализационных
газовоздушных выбросов от сероводорода N

CONTENTS

EKOFES SPE LLC – 30 YEARS

Fesenko L. N. 30 years:
start-up and prospects 5

DRINKING WATER SUPPLY

Fedotov R. V. Removal of silicon compounds
from underground water by filtration
through a modified media 13

Babaev A. A. Removing hydrogen sulfide
from water with air oxygen by the method of «dry»
filtration in anthracite media 20

Vergunov A. I. Removal of organic
compounds from natural water
in a biosorption-membrane unit 25

ADVANCED TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT

Ignatenko S. I. Equipment manufactured
by EKOFES SPE LLC in the field
of import phaseout of electrolyzers
for the large-scale production of sodium
hypochlorite for water disinfection 31

Guzii V. A. Study of the corrosion
and electrochemical properties of anodic
coatings in conditions of chlorine electrolysis 37

Pchel'nikov I. V., Nguen Thi Tuan Z'ep.
Study of the optimal electrolysis mode
while producing sodium hypochlorite
from Mediterranean Sea water 44

Pchel'nikov I. V. Research and development
of the technology for the production
of electrolytic sodium hypochlorite
by electrolysis of seawater N

WASTEWATER TREATMENT

Cherkesov A. Ju., Israilov R. V., Shchukin S. A.
Study of removing hydrogen sulfide
from ventilation and sewage gas-air emissions
by absorption cleaning N

Уважаемые коллеги!

От имени председателя Законодательного Собрания Ростовской области Александра Ищенко и от себя лично поздравляю с 30-летним юбилеем коллектив Научно-производственного предприятия «ЭКОФЕС»!

За эти годы вы стали важным звеном жилищно-коммунального хозяйства Ростовской области, продвигая и внедряя современные отечественные технологии, оборудование и услуги для обеспечения качественной водой населения Донского края. Более 50 объектов ЖКХ успешно эксплуатируют ваше оборудование для очистки и обеззараживания природных и сточных вод. География внедрения продукции вашего предприятия широко представлена в РФ. По вашим проектам строятся и реконструируются крупные объекты водоподготовки от Калининграда до Владивостока.

Отличительной особенностью деятельности вашего предприятия является высокий уровень научного потенциала, качество выполненной работы, творчество, ответственность. Можно утверждать, что НПП «ЭКОФЕС» отвечает требованиям нового времени, а значит, у него есть будущее.

Поздравляю коллектив с юбилеем, желаю и впредь высоко нести авторитет предприятия и развивать ваши достижения на благо Ростовской области и России!

*Заместитель председателя Законодательного Собрания Ростовской области –
председатель комитета по строительству А. Ю. Скрябин*



Уважаемые читатели и подписчики журнала «ВСТ», дорогие коллеги и друзья!

Сентябрьский номер журнала посвящен 30-летию Научно-производственного предприятия «ЭКОФЕС», на сегодняшний день по праву занимающего лидирующие позиции в сфере создания новейших электрохлорных технологий, оборудования, установок и станций обеззараживания природных и сточных вод. На страницах журнала «ВСТ», как и в этом номере, НПП «ЭКОФЕС» активно освещает свою научно-исследовательскую и производственную деятельность в виде научных статей, отражающих высокий профессионализм и практический опыт кадровой основы предприятия в области очистки и обеззараживания воды, модернизации отдельных элементов очистных сооружений, повышения эффективности их работы и водоочистных станций в целом. Мы ценим наше сотрудничество с «ЭКОФЕС» – слаженной командой профессионалов, способной выполнить любые поставленные перед ней задачи.

От имени редколлегии и редакции журнала «ВСТ» желаю коллективу НПП «ЭКОФЕС» дальнейшего процветания, новых профессиональных успехов, здоровья и благополучия всей замечательной команде юбиляров.

*Главный редактор журнала «ВСТ», доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ В. Н. Швецов*

30 лет: становление и перспективы

Л. Н. Фесенко*

** Фесенко Лев Николаевич, доктор технических наук, профессор, директор ООО НПП «ЭКОФЕС»
346421, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, Баклановский проспект, 200В, тел.: +7 (8635) 26-05-07,
e-mail: 65613@mail.ru*

EKOFES SPE LLC – 30 YEARS

30 years: start-up and prospects

L. N. Fesenko*

** Fesenko Lev, Doctor of Engineering, Professor, Director of EKOFES SPE LLC
200B Baklanovskii Ave., 346400, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-05-07,
e-mail: 65613@mail.ru*

В 2020 г. Научно-производственному предприятию «ЭКОФЕС» исполняется 30 лет. История и современность разработки технологий получения чистой воды — история и современность предприятия «ЭКОФЕС».

В начале 1990-х годов ряд ученых и инженеров г. Новочеркаска, осознавая необходимость решения ряда особо востребованных задач в области водоочистных технологий, объединились в инициативную группу, создав предприятие «ЭКОФЕС». Основой такой творческой группы были преподаватели кафедры «Водоснабжение и канализация» одного из старейших вузов СССР — Новочеркасского политехнического института, ныне Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова. Как известно, этот период характеризовался застоем экономики, обусловленным развалом СССР, переходом к рыночным отношениям и слабостью власти. В первые годы новой России проявилась четко выраженная экспансия зарубежных фирм на отечественном рынке товаров и услуг, в том числе в области очистки воды. Причем предлагаемые технологии, не подтвержденные зачастую предварительными научными проработками, имели широкую рекламу, а, следовательно, сбыт. В итоге это привело к подрыву национальной безопасности страны в части здоровья и занятости населения. Образование «ЭКОФЕС» было велением времени.

Этому также способствовало почти полное отсутствие государственного заказа на водоочистную науку вузам, академическим и отраслевым институтам. Как следствие, произошел массовый

отток высококлассных специалистов из отрасли, многие из которых уехали за рубеж. Наука о водной технологической отрасли была «добита» в 2006 г. после ликвидации головного института «НИИ ВОДГЕО». Окончательному развалу водоочистной технологии способствовало прекращение подготовки в вузах инженеров по специальности «Технологии очистки природных и сточных вод» — специалистов, крайне востребованных не только тогда, но и сегодня, когда контроль качества воды как никогда должен быть в крепких руках технолога. А здоровая вода — здоровая нация!

Образованное 30 лет тому назад предприятие «ЭКОФЕС», взяв высокую планку, определило свою миссию: создание новых методов и на их основе внедрение технологии очистки воды в сочетании с улучшением экологической обстановки на прилегающих территориях. Это научная составляющая, а производственная — совершенствование внутренних ресурсов, т. е. предложение рынку нового для себя продукта, реализация которого обеспечит дополнительную экономическую выгоду.

Потребовался год, чтобы в коллективе окончательно сформировалась группа специалистов во главе с директором **Л. Н. Фесенко**, осознавших роль и место предприятия. К решению вопросов водоснабжения и канализации активно подключились **А. А. Бабаев, В. П. Костюков, И. Ф. Сергиенко, С. И. Игнатенко, И. Н. Рождов** — специалисты, пришедшие в «ЭКОФЕС», имея большой опыт научных исследований в НПИ, и продолжали деятельность в своей области знаний. Особенно выделялся в коллективе **А. А. Бабаев** — высококвалифицированный исследователь, талантливый кон-

структор, который вел и ведет в настоящее время техническую политику предприятия, направленную на надежную реализацию разнообразных технологических решений в различных областях науки и техники, связанных с водоочисткой.

Первые шаги НПП «ЭКОФЕС» были вполне успешными и придавали оптимизм дальнейшей работе. Реализация указанных приоритетов осуществлялась научно-исследовательским, патентным, опытно-конструкторским секторами во главе с научно-техническим советом предприятия.

Среди многих задач, стоящих перед коллективом на первом этапе, удалось разработать и довести до широкого внедрения оригинальный метод удаления сероводорода из водных растворов. Был доказан жидкофазный механизм его окисления кислородом воздуха на поверхности зерен загрузки, обладающей электронной проводимостью на примере антрацита донбасских углей. В ряде станций Краснодарского края успешно реализуется этот метод при очистке подземных вод от сероводорода, чему способствовала диссертационная работа А. А. Бабаева «Ресурсосберегающие технологии электрохимической очистки воды от сероводорода» (1999 г.).

Требования технической надежности и экологической безопасности сформулировали новые подходы к технологии удаления сероводорода из термальной парогазовой смеси (для г. Петропавловска-Камчатского). На опытно-производственной установке, моделирующей технологию обработки теплоносителя, было установлено, что очистка термальной парогазовой смеси от сероводорода до турбины возможна путем его абсорбции поглотителем состава $\text{Fe}^{+3} - \text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{HCO}_3^-$. Отдельно образующийся спонтанный газ, содержащий сероводород, нейтрализовали гипохлоритом натрия. Результаты работ были использованы при проектировании и строительстве Мутновской геотермальной электростанции на Камчатке.

Одновременно с сероводородной тематикой предприятие в 1990-х годах начало системные исследования по очистке и утилизации сточных вод гальванических производств крупных промышленных предприятий. Рабочая идея предполагала фильтрование сточной воды через электропроводящий сыпучий материал (например, дробленый антрацит) в диафрагменном электролизере с целью электрохимического восстановления из раствора различных металлов с последующей их утилизацией. В результате исследования была получена макрокинетическая модель процесса восстановления металлов в объемно-пористом электроде с учетом распределения поляризации по всему его объему. Установленные зависимости были реализованы

при проектировании и строительстве производственной очистной станции на Электровакуумном заводе в Нальчике с эффективностью очистки отработанных гальванических растворов от тяжелых металлов 95–98%. Эта технология была использована также на ряде других заводов.

Этот же период времени ознаменовался озонным бумом, который не прошел мимо предприятия «ЭКОФЕС». Используя передовые мировые технологии, опыт и знания российских специалистов, была организована рабочая группа с целью создания генератора озона на новых принципах, учитывающих недостатки известных технологий его получения. Предприятие «ЭКОФЕС» совместно с сотрудниками кафедры «Физическая и коллоидная химия» НПИ — *В. И. Любушкиным* и *С. А. Мамаевым* предложили электрохимический метод получения озона в аппаратах специальной конструкции с анодом из стеклографита. В качестве электролита использовали смесь минеральных фторидсодержащих солей. Расходным материалом являлась вода. Простота конструкции такого электрохимического генератора озона под названием «Озолит» позволила успешно использовать его для дезинфекции воды в плавательных бассейнах, для окисления железа и сероводорода подземных вод и т. д.

Работы по совершенствованию озонной технологии явились предтечей дальнейших исследований НПП «ЭКОФЕС» в конце 1990-х годов по направлению развития и совершенствования методов производства окислителей и реагентов для обработки воды. Это вытекало из следующих соображений. Из-за сложности доставки, хранения и использования хлора, основного реагента, применяемого в водоподготовке, а также в связи с военными событиями в Чечне и террористическими актами в стране требовалось создание методов, технологий и оборудования для производства окислителя на месте потребления. Очевидно, что при обеззараживании воды необходимо отказаться от опасного реагента и применять иные средства, сочетающие положительные качества хлорирования и отсутствие их недостатков. С точки зрения обеспечения эпидемиологической безопасности централизованного водоснабжения все хлорсодержащие реагенты одинаково надежны и эффективны. На основании критического анализа методов и технологии обеззараживания воды с позиций безопасности и экономической целесообразности на тот период времени было решено, что наиболее реальной альтернативой применению газообразного хлора является хлорсодержащий продукт, полученный непосредственно на месте потребления электролизом из искусственно приготовленных хлоридных растворов.

С этой целью предприятие «ЭКОФЕС» совместно с учеными Санкт-Петербургского военного инженерно-строительного института — **Б. Ф. Лямаевым, В. В. Болдыревым и А. А. Шипиловым** разработали конструкцию диафрагменной электролизной установки под названием «Экохлор» и начали серийный выпуск ее для производства хлор-газа на месте потребления. Это изделие представляло собой типовой ряд генераторов хлора различной производительности до 1 кг/ч хлора и было включено в 1998 г. Минздравом Российской Федерации в «Перечень материалов, реагентов и малогабаритных устройств, разрешенных для применения в хозяйственно-питьевом водоснабжении». «Экохлор» представлял собой «мини-хлоркаустический завод», в качестве готового продукта генерировались хлор-газ и едконатровая щелочь.

Практическое использование установок «Экохлор» на объектах заказчика выявило ряд существенных недостатков такого метода производства окислителя. Во-первых, оставался газообразный хлор, который, хотя и не надо было доставлять и хранить, но он оставался в системе генерации, в коммуникациях транспортировки к месту потребления, а, следовательно, мог попасть в окружающую среду при разгерметизации хлоропровода и вызвать чрезвычайную ситуацию. И, наконец, согласно расчету, на каждый килограмм генерируемого хлора попутно вырабатывается 1,14 кг едкого натра, что составляет 10 л 15%-ной щелочи. Едкий натр, являясь веществом второго класса опасности, требует особых условий его хранения, транспортировки, слива-налива. Попытка смешать хлор-газ и щелочь для его нейтрализации и утилизации едкого натра с целью получения нового продукта высококонцентрированного гипохлорита натрия натолкнулась на другую проблему. Полученный после смешения реагент имел значение pH более 12 ед. и при дозировании в воду образовывал в ней нерастворимый карбонат кальция, который, откладываясь на стенках водоводов, сужал проход воды до такой степени, что требовалась замена труб независимо от того, из какого материала они были изготовлены.

Многочисленные проблемы, возникающие при эксплуатации диафрагменных аппаратов и использовании реагентов, полученных в электролизерах с разделительной перегородкой (диафрагма или мембрана), являются принципиально технологически неустраняемыми. Это послужило основанием отказаться от таких конструкций электролизных аппаратов и принять решение перейти на электролизные установки для получения другого хлорсодержащего продукта — низкоконтрированного гипохлорита натрия, получаемого без

разделения электродных продуктов. Эти аппараты лишены недостатков, присущих мембранному или диафрагменному электролизу, в частности: отсутствие этапов выделения газообразного хлора и образования побочного продукта — едконатровой щелочи. Как следствие, отсутствие проблем, связанных с обеспечением хлорбезопасности и утилизацией каустика. Вырабатываемый в объеме электролизера продукт — гипохлорит натрия, вещество четвертого класса опасности, которое может безопасно храниться в накопительных емкостях в объеме, обеспечивающем требуемый санитарными правилами 24-часовой запас реагента на случай плановой или аварийной остановки электролизной станции. Возможность использования в качестве сырья поваренной соли любой сортности и, соответственно, цены также выгодно отличает метод безмембранного электролиза от технологий с разделением электродных камер.

Разработка установок для производства низкоконтрированного ГХН заданной производительности потребовала детального анализа всех технологических операций — от смешения соли с водой до получения готового продукта. Был разработан типовой ряд установок, получивших название «Хлорэфс», производительностью 0,5; 1; 3; 7; 10 кг/сут по активному хлору.

В 2004 г. **Л. Н. Фесенко** завершил многолетние исследования, успешно защитил докторскую диссертацию в «НИИ ВОДГЕО» на тему: «Научное обоснование, разработка технологий очистки и дальнейшего использования вод, содержащих йод, бром, сероводород». Результаты работы были использованы при очистке от сероводорода послепроцедурных минеральных вод и газовых выбросов в водолечебнице «Ставрополье» (г. Сочи), Мутновской ГеоЭС (полуостров Камчатка), послепроцедурных йодобромных вод в санатории «Кавказ» (г. Сочи), бромных вод в санатории им. Н. Н. Бурденко (г. Саки). На Троицком йодном заводе (станция Троицкая Краснодарского края) внедрена технология утилизации йода из производственных сточных вод йодобромного завода в г. Нефтехала (Республика Азербайджан).

Во втором десятилетии своей деятельности НПП «ЭКОФЕС» продолжало работать по совершенствованию технологии производства гипохлорита натрия, модернизации конструкции и отдельных элементов установок «Хлорэфс». Накопленный опыт дал основание привлечь специалистов нашего предприятия **А. Ю. Черкесова и С. И. Игнатенко** к разработке федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности производств хлора и хлорсодержащих сред», в частности XIII раздела «Требования безопасности

при производстве электрохимического гипохлорита натрия», вступивших в силу в 2014 г.

Основным фактором, определяющим эффективность производства любого хлорсодержащего вещества с использованием электрохимических процессов, как известно, является обоснованный выбор материала анода, а также соблюдение оптимальных физико-химических и физических параметров протекания процессов (анодная плотность тока, расход и природа раствора, конструкция электролизера, мероприятия по предотвращению катодных отложений солей и многое другое). Этим основополагающим условиям электролиза было уделено особое внимание в научных работах НПП «ЭКОФЕС», что реализовано в кандидатской диссертационной работе *С. В. Кудрявцева* «Совершенствование технологических параметров установок получения электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания воды» (2009 г.).

Особое внимание в НПП «ЭКОФЕС» в этот период времени было уделено технологии производства анодов из различных материалов. Известно, что оксидное покрытие анодов устойчиво при длительной эксплуатации как химически, так и механически, если оно состоит из оксидов драгоценных металлов, например рутения, палладия, иридия. И, как следствие, цена электролизера с таким анодным покрытием на 85–90% определялась стоимостью драгоценных металлов. Многочисленные попытки исследователей заменить дорогостоящие металлы дешевыми и легкодоступными (марганец, железо, кобальт, никель и др.) не смогли составить хотя бы заметную конкуренцию драгоценным металлам. Как правило, оксидные покрытия были механически непрочными и осыпались при непродолжительном электролизе, хотя по электрохимическим свойствам они были вполне пригодными. Тем не менее идея замены дорогостоящих металлов более дешевыми не давала нам долгое время покоя, и НПП «ЭКОФЕС» при участии *Ж. И. Беспаловой* и *И. В. Смирницкой* провели многолетние системные исследования, в результате которых был разработан способ модификации титановой основы на стадии ее подготовки путем внедрения в поверхностный слой оксидов ванадия. Последнее обеспечило высокую адгезию электрокаталитического оксидного покрытия с титановой основой.

Кинетика электродных реакций, протекающих на разработанных анодах при электролизе водных растворов хлорида натрия, практически не изменяется по сравнению с покрытием из окиси рутения. Работы в направлении дальнейшего повышения коррозионной стойкости анодного покрытия продолжаются и сегодня.

Конец второго десятилетия ознаменовался реализацией предприятием накопленного научного и производственного опыта в решении «одними руками» всего комплекса последовательных задач: НИР — НИОКР — проектирование — строительно-монтажные работы — пусконаладка — сервисное обслуживание при строительстве крупных на то время электролизных станций для производства гипохлорита натрия производительностью 100 кг/сут в Республике Калмыкия (пос. Цыган-Аман, 2006 г.), 1000 кг/сут по активному хлору в Ростове-на-Дону (Центральные водопроводные очистные сооружения, 2008 г.). Такой подход к реализации продукции в последнее время стал крайне востребованным, в том числе и на рынке водоочистного оборудования. В этот же период существенно увеличился объем поставляемой продукции НПП «ЭКОФЕС» как в РФ, так и за рубеж (Украина, Беларусь, Азербайджан, Таджикистан), которая зарекомендовала себя как надежное оборудование и высокоэффективные технологии.

Необходимо отметить положительную роль в становлении гипохлоритной технологии на Дону сотрудников Ростовского водоканала в период 2007–2011 годов: *Е. А. Козьмина* — генерального директора и *А. Ю. Скрыбина* — руководителя производственного отдела. Для принятия решения о выборе поставщика технологического оборудования электролизной станции для производства гипохлорита натрия на объектах водоснабжения Ростова-на-Дону они посетили действующие объекты в Санкт-Петербурге (водопроводные станции «Северная» — 5,5 т/сут и «Южная» — 4,5 т/сут, установки производства фирмы *Newtec*) и Уфе (Северный инфильтрационный водозабор — три установки по 113 кг/сут производства фирмы *Wallis & Tiernan*).

Для сравнения с зарубежным оборудованием экспертная группа Ростовского водоканала побывала на водоочистных сооружениях, где были смонтированы и эксплуатировались длительное время установки НПП «ЭКОФЕС». Были выбраны объекты с наибольшей производительностью установок — Республика Калмыкия, пос. Цыган-Аман (100 кг/сут) и пос. Южный (120 кг/сут). Анализ обработанной воды, состояние и надежность отдельных узлов установки, уровень автоматизации, роль сортности используемой соли, общий отзыв операторов и технологов однозначно позволили сотрудникам экспертной группы остановиться на оборудовании НПП «ЭКОФЕС». После этого был открыт проект на строительство электролизной установки на Центральных водопроводных очистных сооружениях производительностью 1 т/сут, успешный ввод в эксплуатацию которой осуществлен в 2008 г., а затем еще бо-

лее масштабный — производительностью 7 т/сут на Александровских водопроводных очистных сооружениях в 2012 г. в Ростове-на-Дону.

А что ожидает тех, кто выберет зарубежную технологию и оборудование? Потребители иностранных технологий неизбежно попадают в зависимость от сервиса и ремонта, а также от поставок импортных комплектующих и расходных материалов (например, для электролизных станций — прежде всего крайне дорогих окисно-иридиево-рутениево-титановых анодов с гарантийным сроком эксплуатации металлооксидного покрытия 2–3 года). Это вызывает серьезные финансовые трудности и некоторую неуверенность у импортоприобретателей, особенно обострившиеся в сегодняшних условиях нарастающих санкций со стороны стран Евросоюза и особенно США.

Именно с такой ситуацией пришлось столкнуться одному из крупнейших российских водоканалов, на водоочистных станциях которого в течение трех лет эксплуатируется шесть импортных электролизных установок производительностью 156 кг/сут по эквиваленту хлора каждая. Выработка срока службы анодного покрытия ОРТА и связанное с этим резкое снижение концентрации вырабатываемого гипохлорита натрия потребовали срочной замены пакета электродных пластин особой конструкции, приобретение и монтаж которых в электролизные аппараты фирма-производитель оценила в десятки миллионов рублей. В итоге монопольную ситуацию на рынке комплектующих материалов к импортным электролизерам пришлось исправлять отечественному производителю, среди которых далеко не каждый способен обеспечить адекватную замену. В частности, для МУП «Водоканал» г. Архангельска НПП «ЭКОФЕС» изготовило, смонтировало и в начале июля 2016 г. запустило в эксплуатацию четыре электролизных модуля собственного производства по 150 кг/сут по активному хлору каждый взамен вышедшим из строя импортным аппаратам. Как показала эксплуатация, установленные электролизеры по основным технологическим показателям не уступают ранее действующим импортным аналогам.

Во втором десятилетии также продолжалось формирование научных кадров, расширялась научно-исследовательская тематика, на предприятии открылась новая лаборатория «Технологии очистки воды».

Приоритетным направлением оставались исследования по совершенствованию технологии производства ГХН, в частности по вопросам подготовки солевых растворов, автоматическому управлению и контролю качества раствора от солерастворителя до накопителя готовой про-

дукции. Эти решения были защищены семью патентами на изобретение и полезную модель. На основании многолетних научно-исследовательских работ и внедренческого опыта, а также анализа проблем использования различных хлорсодержащих дезинфектантов в ЖКХ коллективом НПП «ЭКОФЕС» была подготовлена к изданию и вышла в свет в 2012 г. первая в этой области знаний монография: «Дезинфектант воды — гипохлорит натрия: производство и применение».

В монографии были рассмотрены эколого-экономические последствия крупномасштабной чрезвычайной ситуации в системе муниципального водоснабжения, использующей привозной сжиженный хлор. Показаны преимущества альтернативного окислителя-дезинфектанта — раствора гипохлорита натрия, производимого электролизом на месте последующего применения. Приведены современные сведения о получении электролитического гипохлорита натрия, технологические и конструктивные особенности установок, даны методики их расчета и проектирования. Уделено должное внимание вопросам промышленной безопасности, даны рекомендации по автоматизации технологического процесса. На основе оценки затрат реального МУП водоснабжения при реализации гипохлоритной технологии водоподготовки показана целесообразность экологически ориентированной диверсификации его производственной деятельности, в рамках которой часть производимого гипохлорита натрия поставляется другим предприятиям водоснабжения. Разработаны рекомендации по ресурсосбережению, повышению бактерицидной эффективности гипохлорита натрия и эффективности производственной деятельности диверсифицируемого МУП водоснабжения.

Располагая квалифицированными научными кадрами, НПП «ЭКОФЕС» включилось в решение ряда назревших задач в области очистки природных и технологических вод. К этому времени в связи с расширением потребностей производства подземной воды для питьевых целей возникла проблема ее очистки от кремния, бора, железа, марганца, солей жесткости, органических веществ, а технологических задач — от «солевых хвостов» станций опреснения методом обратного осмоса, концентрированных сернисто-щелочных вод, образующихся при переработке сернистой и высокосернистой нефти и др.

Характерный пример — в водоносных горизонтах Западной Сибири, Дальнего Востока, Терско-Кумского прогиба присутствует кремний в концентрациях, в разы превышающих санитарный норматив. В диссертационной работе **Р. В. Федотова** «Технология обескремнивания природных

вод фильтрованием через модифицированную загрузку» (2013 г.) были разработаны новый метод и технология решения насущной задачи. Можно с уверенностью сказать, что это была очень интересная работа как в научном, так и в прикладном плане, в которой автор не только достиг поставленной цели, но и добился значительного результата — извлечение кремния из воды в виде нерастворимого алюмосиликата — ценного компонента производства огнеупорного бетона и керамики. Предложенный способ востребован на ряде объектов водоснабжения.

В 2015 г. были защищены еще две диссертационные работы — *А. Ю. Черкесова* и *И. В. Пчельникова*. Исследование А. Ю. Черкесова было продиктовано острой потребностью удаления сероводорода при переработке высокосернистой нефти и выполнено по заданию ООО «Томскнефтехим». Оно завершилось представлением обоснованного метода и экологически безопасной технологии железо-каталитического окисления сероводорода (суммарное содержание H_2S более 500 мг/л) кислородом воздуха в присутствии гидроксида железа, многократно повторно используемого и находящегося в замкнутом технологическом цикле с утилизацией извлекаемой из воды серы в виде товарного продукта. Эту работу автор представил в виде диссертации на тему: «Очистка сернисто-щелочных сточных вод нефтеоргсита от сероводорода». И она, бесспорно, продолжила славную школу «сероводородчиков» в НПИ — ЮРГПУ, внеся в нее новый оригинальный метод, который сегодня развивается в трудах последователей.

В научных работах И. В. Пчельникова была показана возможность использования любых хлоридсодержащих природных и технологических вод, в частности, поверхностных и подземных вод, солевых растворов обратноосмотических установок, в качестве сырья для производства электролитического гипохлорита натрия. Особенно подробно было изучено использование для этой цели морской воды. Результаты этих исследований были представлены в диссертационной работе «Совершенствование технологии производства обеззараживающего реагента — гипохлорита натрия электролизом морской воды (на примере Черного моря)». Основные положения и выводы этой работы легли в основу технологии биоцидной обработки охлаждающей морской воды расходом 500 тыс. м³/ч АЭС «Эль-Дабба» (Египет) гипохлоритом натрия. Работа выполнена по заданию «Атомпроект» (Санкт-Петербург) государственной корпорацией «Росатом».

В работах *С. И. Игнатенко* и *И. В. Пчельникова* показано, что производство, применяющее

мембранное разделение (обратный осмос или нанофильтрацию) в схеме подготовки технологической глубокообессоленной воды, в состоянии исключить практически полностью сброс каких-либо производственных сточных вод в хозяйственно-бытовую канализацию.

Проведенные экспериментальные исследования подтверждают реальную возможность использования концентрата от установок мембранного разделения после его соответствующей реагентной обработки в качестве хлоридно-натриевого сырья для получения обеззараживающего продукта — низкоконтрированного гипохлорита натрия. Еще одно важное достижение предприятия: по заданию Министерства ЖКХ Ростовской области была разработана технология углевания воды с использованием специального метода приготовления пульпы из активированного антрацитового угля, которая внедрена на водопроводных очистных сооружениях городов Азова и Таганрога.

Многолетнее сотрудничество со многими руководителями известных научных школ РФ в области технологии очистки воды (*В. Н. Швецов, В. Л. Драгинский, С. В. Гетманцев, В. В. Денисов, Б. Ф. Лямаев, А. К. Стрелков, В. И. Щербаков, А. Д. Смирнов, Г. А. Самбурский* и др.), бесспорно, способствовало и способствует научному и технологическому росту специалистов НПП «ЭКОФЕС». Можно привести несколько примеров. В первую очередь следует отметить большую роль профессора *В. Н. Швецова*, с которым совместно была проведена серия интересных научных исследований использования биосорбционно-мембранного метода для очистки природных вод, на примере р. Дон. Результаты были опубликованы в журнале «Водоснабжение и санитарная техника» и вызвали большой интерес для широкого применения на практике в связи с ухудшением качества донской воды по органическим загрязняющим веществам. Результаты этих исследований были обобщены и представлены в успешно защищенной в МГСУ кандидатской диссертационной работы *А. И. Вергунова* «Очистка природной воды от органических загрязнений биосорбционно-мембранным методом (на примере реки Дон)» (2019 г.).

С профессором *А. Д. Смирновым* много лет успешно работаем по обоснованию включения в проекты, выполняемые НПП «ЭКОФЕС», УФ-установок НПО «ЛИТ» как технологического элемента, повышающего надежность обеззараживания воды.

НПП «ЭКОФЕС» при поддержке генерального директора ГК «Аурат» *С. В. Гетманцева* и его сотрудников в 2019 г. проведены испытания различных коагулянтов, выпускаемых заводом, для исследования в опытно-производственной уста-

новке, смонтированной на Джейранбатанском водохранилище (Республика Азербайджан), с целью обоснования выбора реагента для осветления и обесцвечивания природной воды при последующем проектировании водопроводной очистной станции производительностью 1 млн м³/сут.

Можно еще привести множество примеров дальнейшего расширения контактов с целью обогащения знаниями и опытом, продвижения отечественных разработок как в своих проектах, так и в проектах наших коллег, что нами всегда приветствуется. И, наоборот, замкнувшись на типовых проектах, «синьке» и сомнительных предложениях о якобы где-то успешно работающих технологиях и оборудовании, любую организацию, специализирующуюся в области проектирования, ждет неминуемая деградация.

В последние десятилетия НПП «ЭКОФЕС» активно занимается созданием отечественной продукции взамен импортной. В общем объеме продукции, поставляемой на водоочистный рынок, количество импорта заметно снижается. Сегодня мы изготавливаем насосы-дозаторы, датчики уровня, бочковые насосы и многое другое оборудование собственной конструкции. В настоящее время компания «ЭКОФЕС» вышла на уровень, когда объем зарубежных комплектующих не превышает 10%. В ближайшие 2–3 года планируем довести эту цифру до 5%.

Поскольку мы вышли из НПИ, конечное развитие и становление нашего предприятия было бы невозможно без альма-матер — мощного политехнического университета, которым является наш славный ЮРГПУ (НПИ). Большинство наших сотрудников — выпускники этого вуза, миссия которого всегда была и есть — быть современным в сочетании традиций и инноваций. В значительной мере это проявилось и в деятельности нашего коллектива. Мы помним наших коллег, учителей-ученых НПИ: профессоров *Федора Ивановича Кукоза, Сергея Николаевича Линевица, Юрия Дмитриевича Кудрявцева, Владимира Викторовича Денисова* и многих других, которые ушли из жизни, но оставили после себя научные школы, многое внесли в нашу научную и производственную деятельность.

Что представляет собой «ЭКОФЕС» сегодня? Это более 60 сотрудников, в том числе один доктор технических наук, восемь кандидатов технических наук, 36 инженеров, пять техников, пять специалистов с рабочей профессией. Мы говорим, что сила «ЭКОФЕС» сегодня — в энергичной молодости и в зрелости старшего поколения.

На базе НПП «ЭКОФЕС» проводится более 20 производственных и преддипломных практик

различных специальностей студентов ЮРГПУ. Кроме того, магистры университета выполняют исследования по научным темам нашего предприятия. В следующем году планируется вести научные исследования магистров по пяти направлениям.

В НПП «ЭКОФЕС» постоянно ведется подготовка специалистов высшей квалификации. За прошедшие годы по научным темам предприятия было подготовлено шесть кандидатов наук и один доктор технических наук, и сейчас три аспиранта завершают научные работы. На 2021 г. запланирована защита докторской диссертации. Издано шесть монографий, 10 учебных пособий, опубликовано более 350 научных статей, получено 28 патентов на изобретение и патентов на полезную модель. За последние три года молодые ученые предприятия стали лауреатами пяти грантов. Подчеркиваю еще раз, что все это по научным направлениям нашего предприятия. На базе НПП «ЭКОФЕС» в 2008 г. была проведена Всероссийская научно-практическая конференция памяти академика РАН С. В. Яковлева, а на 2021 г. запланирована XIII Международная научно-практическая конференция «ТЕХНОВОД–2021».

Хочу подчеркнуть, что еще в 2004 г. НПП «ЭКОФЕС» активно включилось в организацию и проведение первой и последующих конференций «ТЕХНОВОД» совместно с неизменными лидерами этого форума — С. В. Гетманцевым и В. Н. Швецовым. За прошедшие 17 лет «ТЕХНОВОД» стал площадкой — обкаткой молодых ученых НПП «ЭКОФЕС». За это время в сборниках материалов 12 конференций ими было опубликовано более 100 научных статей. Наиболее интересные сообщения, представленные в сборниках трудов, были опубликованы в российских тематических журналах, ведущим из которых является отраслевой журнал «Водоснабжение и санитарная техника». Следует отметить, что конференция «ТЕХНОВОД», к сожалению, остается единственным форумом в Российской Федерации, где проходят дискуссии, обсуждения текущих проблем и перспективы развития технологий с участием ведущих специалистов нашей страны, и потерять эту площадку недопустимо!

Непрерывное увеличение в последнее десятилетие объема заказов предопределило необходимость создания дочернего предприятия «ЭКОФЕС-инжиниринг» для изготовления, монтажа и пусконаладочных работ оригинального оборудования не только для обеззараживания, но и для очистки воды для питьевых целей, станций углевания. Со дня образования в 2010 г. предприятие «ЭКОФЕС-инжиниринг» возглавил



Александр Фесенко. Первая, но грандиозная работа молодого предприятия и его молодого руководителя была реализована при строительстве самой крупной в Европе электролизной станции в г. Ростове-на-Дону по проекту НПП «ЭКОФЕС». Она стала гордостью не только Ростовской области, но и всей России. Кто только не побывал на этой станции за последние 10 лет! Все отмечают грандиозность реализованного проекта коллективом «ЭКОФЕС-инжиниринг», качеством работы и уникальностью технологии, не уступающей по своим параметрам иностранным аналогам, а даже их превосходящей.

Сегодня «ЭКОФЕС-инжиниринг» — это предприятие, которое строит на объектах заказчика от Балтийского моря до Тихого океана, выступая, как и НПП «ЭКОФЕС», в одном лице — генерального проектировщика и генерального подрядчика на строительстве. За прошедшее десятилетие «ЭКОФЕС-инжиниринг» построило и ввело в эксплуатацию электролизные станции в Калининграде, Ростове-на-Дону, Краснодаре, Волгограде, Симферополе, Якутске, Владивостоке. Все станции успешно функционируют, а НПП «ЭКОФЕС» на договорных началах обеспечивает постгарантийное обслуживание.

Синергетический эффект тесного взаимодействия двух предприятий хорошо просматривается в конечной цели — продукции, поставленной заказчику, вовремя и высокого качества. За 30 лет на наших предприятиях сложилась прекрасная творческая атмосфера. С такими коллективами по плечу любые задачи. Большое вам всем спасибо! К сожалению, невозможно вспомнить и назвать всех тех, кто, по словам поэта Николая Грибачева, «отковал» мощные крылья нашему предприятию, позволившие ему набрать должный уровень в трехмерном пространстве: наука — производство — экономика.

30 лет за спиной — это уже пройденный путь. Это история. Оглядываться назад некогда, очень много впереди работы.

Хочу нарисовать образ НПП «ЭКОФЕС», к которому мы должны стремиться.

«ЭКОФЕС» — это современное предприятие, базисной основой которого является масштабно поставленные фундаментальные и прикладные научные исследования, производство инновационного технологического оборудования. Это финансово стабильное предприятие, уверенно работающее на водоочистном рынке. Это предприятие, которое является центром группы научно-проектно-производственных компаний, где присутствует принцип интеграции и кооперации, и образовательных учреждений с целью создания инновационных образцов техники и технологии (от идеи до продукта). Это предприятие, где активно реализуется государственная программа импортозамещения. Где производство и вуз активно взаимодействуют для повышения качества образования молодых специалистов и ученых, закладывая высокий кадровый потенциал в производство, в том числе в «ЭКОФЕС».

Многое для этого нами уже заложено. Мы вступаем в четвертое десятилетие жизнедеятельности нашего предприятия. Чтобы следующий этап развития был для нас успешным, потребуются огромные усилия всего коллектива, дополнительное формирование стабильных каналов поступления финансовых и материально-технических средств, структурные изменения в НПП «ЭКОФЕС», которые должны привести к оптимальному соотношению децентрализации и централизации управления и функционирования, с целью сохранения целостности нашего предприятия как единого научно-производственного сообщества.

Мы все это сможем.

УДК 628.161.3



Очистка подземных вод от кремниевых соединений фильтрованием через модифицированную загрузку

Р. В. Федотов*

* Федотов Роман Валерьевич, кандидат технических наук, ведущий инженер-проектировщик, ООО НПП «ЭКОФЕС»; заведующий кафедрой «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова
346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: fedotov@ecofes.ru

Дан краткий анализ технологий обескремнивания воды. Приведены результаты экспериментальных исследований по удалению из воды соединений кремниевой кислоты методом фильтрования через модифицированную загрузку. Показано, что применение фильтрующей загрузки из активированной окиси алюминия, модифицированной 0,5%-ным раствором алюмината натрия, приобретает вдвое большую, по сравнению с регенерацией загрузки щелочью, сорбционную емкость по отношению к ортосиликатам, позволяет добиться глубины обескремнивания до 95–97% при одновременном снижении жесткости воды. Сорбционная способность модифицированной активированной окиси алюминия в отношении кремния составляет 16 кг по SiO_2 на 1 м^3 сорбента, что по кремнеемкости вдвое больше,

чем в технологии десицикатизации регенерацией активированной окиси алюминия едким натром. Рабочая обменная емкость модифицированной активированной окиси алюминия по поглощаемой общей жесткости составляет 300–350 г-экв/ м^3 , что соизмеримо с сульфоглем и катионитом КУ-1. Разработана безотходная технология обескремнивания подземной воды с повторным использованием реагента-модификатора и получением в качестве отхода водоочистки обезвоженного алюмосиликата кристаллической структуры как коммерческого сырья при производстве керамических изделий.

Ключевые слова: питьевая вода, обескремнивание, активированная окись алюминия, модификация загрузки, алюминат натрия, фильтрование, алюмосиликатный осадок.

DRINKING WATER SUPPLY

Removal of silicon compounds from underground water by filtration through a modified media

R. V. Fedotov*

* Fedotov Roman, Ph. D. (Engineering), Leading Design Engineer, EKOFES SPE LLC; Head of «Water Management, Utilities and Environmental Protection» Department, Platov South-Russian State Polytechnic University
132 Prosveshcheniia St., 346428, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: fedotov@ecofes.ru

A brief analysis of water desiliconization technologies is given. The results of experimental studies on the removal of silicic acid compounds from water by filtration through a modified media are presented. It is shown that the use of a filtering media made of activated alumina modified with 0.5% sodium aluminate solution acquires a sorption capacity twice as high as the media regenerated with alkali in relation to orthosilicates, and provides for 95–97% water desiliconization while reducing in-parallel the water hardness. The sorption capacity of the modified activated alumina in relation to silicon is 16 kg in terms of SiO_2 per 1 м^3 of sorbent, which is twice as much in silicon holding capacity compared with the technology of desiliconization by regeneration of activated alumina with caustic soda. The working exchange capacity of the modified activated alumina in terms of the absorbed total hardness is 300–350 g-eq/ м^3 , which is comparable to sulfonated carbon and KU-1 cation exchanger. A non-waste technology of desiliconization of groundwater with re-using the modifying chemical agent generated in the form of dehydrated crystalline aluminosilicate as a commercial raw material for the production of ceramic products has been developed.

Key words: drinking water, desiliconization, activated alumina, media modification, sodium aluminate, filtration, aluminosilicate sludge.

Введение

В общем объеме подаваемой питьевой воды использование подземных вод для водоснабжения населения существенно отстает от большинства развитых стран и составляет лишь третью часть от суммарного водопотребления. С другой стороны, дополнительное вовлечение в хозяйственный оборот ранее разведанных запасов подземных вод зачастую ограничивается повышенным содержанием солей жесткости, а также железа, марганца, фтора, бора и других нормируемых микроэлементов. В более чем половине случаев, особенно для районов Тюменского Севера, Сибири, Дальнего Востока, Терско-Кумского прогиба и других регионов водоносные горизонты характеризуются наличием в них кремния в концентрациях, превышающих в разы санитарный норматив, а кондиционирование воды по этому компоненту, как правило, не осуществляется.

В последние годы в ряде публикаций [1; 2] в порядке обсуждения вполне обоснованно поднимается вопрос о целесообразности приведения нормативов по содержанию природного кремния в питьевой воде к мировым стандартам (не регламентируется по концентрации Si). Тем не менее санитарные органы требуют соответствия качества подаваемой воды требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества», по которым кремний отнесен ко второму классу опасности по санитарно-токсикологическому признаку вредности с предельным содержанием 10 мг/л.

Применительно к питьевому водоснабжению для удаления из воды соединений кремния возможно магнезиальное обескремнивание методами осаждения или фильтрования, а также обработка известью, солями железа и алюминия. Перечисленные методы имеют ряд недостатков, среди которых наиболее значимые: большой расход дорогостоящих реагентов (доза сульфата алюминия или железа до 300–400 мг/л по безводному веществу, по оксиду магния MgO — 5–7 мг/мг SiO_2); высокие энергозатраты, связанные с подогревом воды при известковании или осаждении магнезитом; необходимость полной замены магнезиального сорбента при исчерпании его обменной емкости.

Действующие сооружения кондиционирования подземных вод обычно работают в режиме обезжелезивания-деманганации, реже обесфторивания воды, при этом в качестве дополнительного эффекта в ряде случаев наблюдалось и

заметное снижение концентрации растворенного кремния. Так, при внутрипластовом обезжелезивании-деманганации в кремнийсодержащих водоносных пластах наряду с окислением Fe^{2+} и Mn^{2+} параллельно происходили сорбция и коагуляция ионов кремнекислоты на образующихся оксигидроксидах железа и марганца с эффектом снижения концентрации растворенных силикатов в очищаемой воде на 35–50% [1]. При проведении технологических испытаний установок обезжелезивания-деманганации на базе Ново-Уренгейского и Ханты-Мансийского месторождений подземных вод было обнаружено, что при обработке воды перманганатом калия с подщелачиванием ($NaOH$) происходило некоторое снижение содержания кремния в фильтрате (на 10–15%). Однако более глубокое обескремнивание до нормативов СанПиН 2.1.4.1074-01 (с 18 до 10–12 мг/л по Si) достигалось только с применением коагулянтов, при этом их удельный расход составлял 10–15 мг/мг кремния для сульфата железа и около 5 мг/мг для полиоксихлорида алюминия [3]. С другой стороны, обескремнивание воды с применением коагулянтов потребует включения в технологическую схему дополнительных сооружений для проведения коагуляции, оборудованных системами постоянного отвода накапливающегося влажного гидроксидного осадка, а также узлов по его сгущению, обезвоживанию и, наконец, захоронению.

Соединения кремния, пусть даже в полимерной или коллоидной форме, относятся к трудно фильтруемым зольам и без предварительной дестабилизации коллоидов не могут быть удалены из воды методами осаждения, фильтрования или флотации. Образование в процессе очистки окисленных форм марганца или железа в виде оксидов или гидроксидов в какой-то степени способствует обескремниванию при фильтровании предварительно окисленной воды через зернистый слой. С другой стороны, Fe^{2+} или Mn^{2+} не всегда сопутствуют кремнию в подземных водах. В частности, подземная вода Северо-Левокумского месторождения (Ставропольский край), утвержденная источником водоснабжения г. Элисты и ряда районов Калмыкии и Ставрополя, содержит до 35 мг/л кремния при полном отсутствии ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} при невысокой жесткости (менее 2,5 мг-экв/л).

Поскольку иных источников, пригодных к использованию для централизованного водоснабжения в данном регионе нет, а дефицит питьевой воды в Калмыкии стал одной из самых острых социально-экологических и политических проблем, был разработан проект. Он предусматривал

подключение существующего Ики-Бурульского группового водопровода с забором из Чограйского водохранилища жесткой (10–12 мг-экв/л), сульфатной (более 1 г/л по SO_4^{2-}) воды к Северо-Левокумскому месторождению подземных вод с целью обеспечения питьевой водой трех районов Калмыкии, г. Элисты и части населенных пунктов Ставрополя с общим расходом подаваемой воды 45 тыс. м³/сут. В рамках реализации проекта по улучшению качества подземной воды НПП «ЭКОФЕС» было поручено провести научные исследования по выбору рационального метода обескремнивания воды Северо-Левокумского источника с установлением регламентных показателей предлагаемой технологии. В настоящей статье приводятся основные результаты исследований, цель которых заключалась в экспериментальном изучении свойств и выборе наиболее эффективного материала фильтрующей загрузки и реагентов для удаления из воды соединений кремниевой кислоты и на основе полученных данных составлении технологической схемы водоочистки. Результаты предварительных исследований приведены в работах [4; 5].

Материалы и методы исследований

В природных водах соединения кремния находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях, количественные соотношения между которыми определяются химическим составом воды, ее температурой, pH и другими факторами. Растворенные формы представлены главным образом молекулярной ортокремниевой кислотой H_4SiO_4 ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), метакремниевой H_2SiO_3 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), двукремниевой $\text{H}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и другими кислотами с различным числом SiO_2 и H_2O , продуктами их диссоциации и ассоциации, а также кремнийорганическими соединениями. Полимерные и коллоидные формы кремнекислоты имеют переменный состав типа $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где m и n — целые числа.

В водных растворах мономер кремниевой кислоты может находиться преимущественно в пяти формах: H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{SiO}_4^{3-}$ и SiO_4^{4-} . Соотношение форм кремниевой кислоты в воде определяется константами диссоциации каждой из ступеней. Согласно [6; 7], на рис. 1 представлена зависимость распределения форм растворенного кремния от pH среды, из которой следует, что для природных вод основная часть кремниевой кислоты находится в молекулярно-растворенном виде. Поэтому методом ионного обмена кремний начинает поглощаться с переходом среды в щелочную область, где он находится в ионном виде, что и осуществляется на

практике монофункциональным высокоосновным анионитом, например АВ-17, в отсутствие анионов сильных кислот.

Поскольку известные реагентные или ионообменные технологии удаления кремния не всегда эффективны применительно к очистке значительных объемов воды с высокой концентрацией кремния, была исследована возможность обескремнивания методом фильтрования воды через модифицированную загрузку. Данный метод является разновидностью реагентных технологий водоподготовки и характеризуется специфическими особенностями. При модификации фильтрующих материалов на их поверхность наносят новые молекулярные группы, в результате сами материалы приобретают новые нехарактерные им ранее свойства [8]. Извлечение микроэлементов на модифицированных сорбентах происходит за счет образования труднорастворимых комплексных соединений и закрепления их на сорбенте. Реагент-модификатор должен удовлетворять двум требованиям — сорбироваться на загрузке и давать малодиссоциируемые соединения с извлекаемыми из воды загрязнениями [9].

Среди фильтрующих загрузок, способных сорбировать на себе модифицирующий агент и впоследствии задерживать кремний, наибольший интерес представляет активированная окись алюминия, которая в ряде случаев рекомендуется в качестве загрузки обескремнивающего фильтра. При скорости фильтрования 5–6 м/ч слой активированной окиси алюминия толщиной 1,5 м снижает содержание кремниевой кислоты до 0,1–0,5 мг/л [10]. По исчерпанию обменной емкости (7–8 кг SiO_2 на 1 м³ сорбента) фильтр регенерируют 0,1%-ным раствором щелочи NaOH.

Исследования обескремнивающей способности модифицированной активированной окиси алюминия проводили в фильтрующей колонке диаметром 32 мм, загруженной дробленым

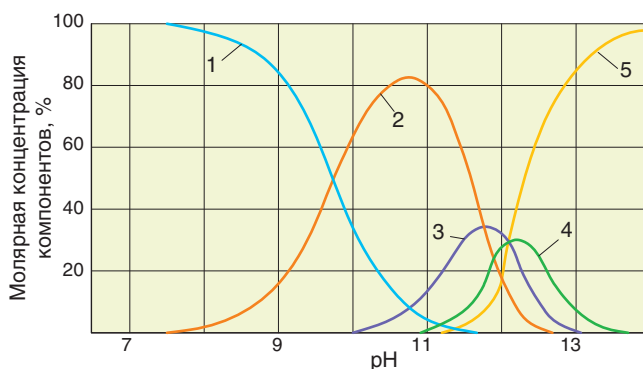


Рис. 1. Зависимость соотношений форм кремниевой кислоты от pH среды

1 — H_4SiO_4 ; 2 — H_3SiO_4^- ; 3 — $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$; 4 — HSiO_4^{3-} ; 5 — SiO_4^{4-}

активным оксидом алюминия марки АОА-1 (ГОСТ 8136-35) размером фракций 1–2 мм со скоростью фильтрования 5,5–6 м/ч. Во время экспериментов в фильтрате определяли концентрацию кремния, pH, состав по основным катионам и анионам. Модификацию фильтрующего слоя проводили пропусканьем 0,3%-ных растворов (3 г/л) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (по Al_2O_3), $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, FeCl_3 , NaOH , NaAlO_2 через объем загрузки из расчета пяти объемов реагента на один объем активированной окиси алюминия со скоростью протока 2,5 м/ч.

Результаты исследований и их обсуждение

Динамика изменения концентрации кремния на выходе из фильтра (высота слоя 1,2 м) во времени в фильтроцикле представлена в виде кривых на рис. 2, которые убедительно демонстрируют предпочтительность алюмината натрия в качестве реагента-модификатора. Рассчитанное интегрированием кривых 3, 4 и 5 суммарное количество поглощенного кремния за период работы фильтра до проскока сверхнормативного значения 10 мг/л (35 часов для кривых 3, 4 и 60 часов для кривой 5, рис. 2) позволило определить удельные показатели кремнеемкости для активированной окиси алюминия, модифицированной растворами: $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ — 8,46 кг SiO_2 /м³; NaOH — 8,53 кг SiO_2 /м³ и NaAlO_2 — 15,59 кг SiO_2 /м³. Для сравнения отметим, что кремнеемкость анионита АВ-17 в отсутствие анионов сильных кислот и при работе фильтра до проскока в фильтрат SiO_3^{2-} в количестве 0,5 мг/л составляет 530 г-экв/м³ по SiO_3^{2-} (или 15,9 кг/м³ по SiO_2) [12], т. е. соизмерима с емкостью активированной окиси алюминия, модифицированной алюминатом натрия.

В схеме ионообмена глубина обескремнивания воды в значительной степени зависит от удельного расхода щелочи на регенерацию анионита, и расход едкого натра принимается до 2000 г на каждый 1 г-экв поглощенной формы кремниевой кислоты (50 мг NaOH на 1 мг SiO_3^{2-}) [11]. Для выяснения влияния концентрации модификатора на кремнеемкость активированной окиси алюминия были проведены исследования для трех реагентов в интервале их концентраций 0,1–0,5% (1–5 г/л по активному продукту) и для соотношения объема пропускаемого реагента к объему фильтрующего слоя 5:1.

Зависимость сорбционной емкости активированной окиси алюминия по поглощенному SiO_2 от концентрации модифицирующего реагента представлена в виде графиков на рис. 3. Из при-

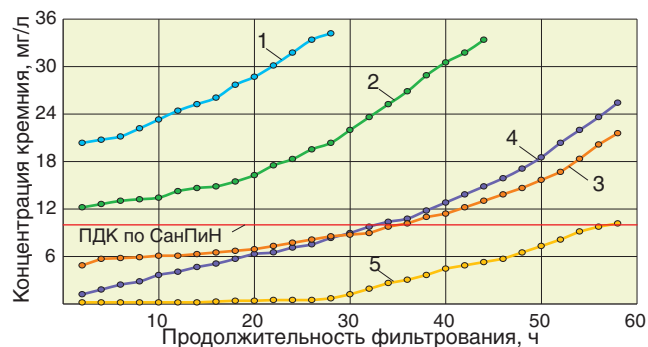
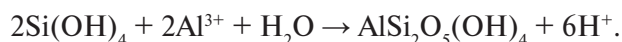


Рис. 2. Динамика изменения концентрации кремния в фильтрате во времени в фильтроцикле при модификации активированной окиси алюминия
1 – хлорное железо; 2 – сульфат алюминия; 3 – «АКВА-АУРАТ™30»; 4 – едкий натр; 5 – алюминат натрия

веденных данных следует, что применение всех изучаемых реагентов-модификаторов восстанавливает сорбционные свойства активированной окиси алюминия, при этом кремнеемкость загрузки, обработанной алюминатом натрия, в два раза выше по сравнению с другими модификаторами. Рост концентрации модифицирующих растворов не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость активированной окиси алюминия (рис. 3). По полученным данным был рассчитан удельный расход реагента в отношении поглощенного кремния, который составил для NaAlO_2 — 0,85 г/г SiO_2 , NaOH — 1,51 г/г SiO_2 и $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ — 1,53 г/г SiO_2 , что в десятки раз меньше в сравнении с анионированием.

В области pH $\approx$ 8 растворимость кремниевой кислоты минимальна [6; 7], при этом кремний в составе мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ адсорбируется на поверхности активированной окиси алюминия, образуя типичную для силикатов связь в виде силиката алюминия:



В области pH > 9 растворимость соединений кремниевой кислоты возрастает с образованием

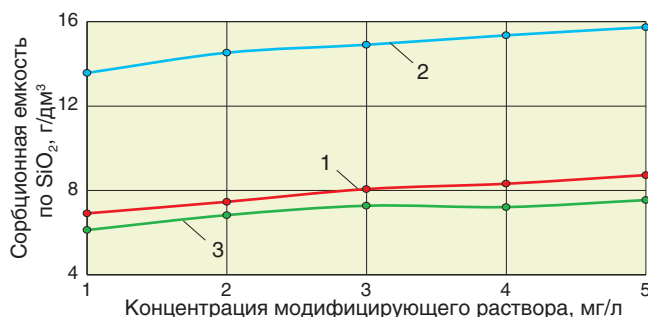


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости активированной окиси алюминия от концентрации модифицирующего раствора
1 – едкий натр; 2 – алюминат натрия; 3 – «АКВА-АУРАТ™30»

различных форм силикат-ионов (рис. 1), которые слабо участвуют в образовании алюмосиликатных комплексов, но способны к ионному обмену на гидроксильную группу OH^- , что и происходит при анионитовом обескремнивании и, вероятно, при модификации активированной окиси алюминия гидроксидом натрия. Последнее подтверждается тем, что при фильтровании через активированную окись алюминия, модифицированную NaAlO_2 , концентрации ионов Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- в фильтрате те же, что и на входе, тогда как при обработке активированной окиси алюминия щелочью их концентрации снижаются, а величина жесткости на входе-выходе остается постоянной.

Механизм сорбции кремниевой кислоты алюмомодифицированной загрузкой предположительно работает в следующей последовательности. При контакте алюмината натрия с активированной окисью алюминия ионы натрия частично поверхностно внедряются в решетку оксида алюминия, вытесняя ионы алюминия (с их последующим гидролизом) в раствор. Параллельно этому на поверхности загрузки образуется пленка гидроксида алюминия. При фильтровании растворенные силикаты, взаимодействуя с оксидом и гидроксидом алюминия, образуют алюмосиликатные комплексы, сорбируемые загрузкой.

По окончании фильтроцикла (проскок сверхнормативного кремния в фильтрат) активированную окись алюминия модифицируют по схеме, аналогичной регенерации ионообменных фильтров: взрыхление — пропуск регенерационного раствора — отмывка загрузки. В процессе исследований было проведено 85 фильтроциклов на реальной воде, по окончании которых сорбционная емкость активированной окиси алюминия, обрабатываемой 0,5%-ным раствором NaAlO_2 в отношении как кремния, так и жесткости практически не изменилась и составляла в среднем соответственно 15,5–16 кг/м³ сорбента по SiO_2 и 300–350 г-экв/м³ по общей жесткости. Кольматации загрузки карбонатом или силикатом кальция не обнаружено.

В общей технологии обескремнивания немаловажным по своему решению следует считать вопрос обработки, повторного использования и утилизации отходов водоочистки. В нашем случае это отработанный после модификации раствор 0,5%-ного алюмината натрия, насыщенный в результате реобмена алюмосиликатными комплексами и катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} с $\text{pH} \approx 11,5$. Наблюдения показали, что сразу после выпуска отработанного модифицирующего раствора на

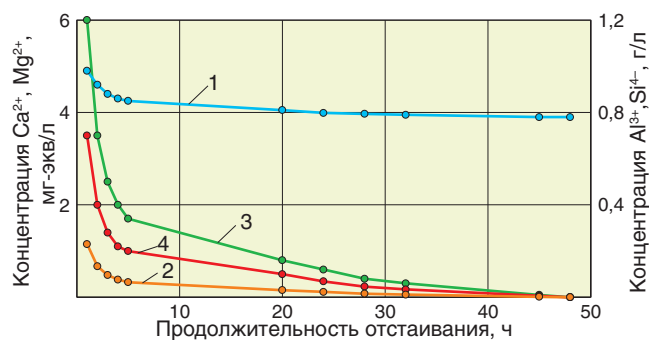


Рис. 4. Динамика изменения концентраций Al^{3+} (1) и Si^{4+} (2), общей жесткости (3) и Ca^{2+} (4) во времени при выдержке отработанного раствора алюмината натрия

дне и частично на стенках приемной емкости начинает образовываться все более уплотняющийся светлый студенистый (желеобразный) осадок, внешне напоминающий по своей структуре жидкое стекло. Измерениями содержания Al^{3+} , Si^{4+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} установлено снижение их концентраций до миллиграммов на литр (алюминия до постоянных 0,8 г/л) уже в первые часы отстаивания раствора (рис. 4). Это может быть объяснено образованием нерастворимых полимерных форм алюмосиликата [6], в построении структур которых, возможно, принимает участие кальций и магний (например, образование $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4][\text{SiO}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$ [12]).

Ввиду многообразия всевозможных алюмосиликатных соединений и их пространственных структур детальное изучение механизма образования и полимеризации кремниевых соединений в алюминатно-натриевых щелочных растворах в задачи исследований не входило и рассматривалось как предмет отдельного дальнейшего изучения. Тем не менее фактом, подтверждаемым многочисленными экспериментами, остается то, что отработанный раствор модификатора NaAlO_2 после 4–6-часового отстаивания (полимеризации) и отделения этого раствора от сформировавшегося геля может быть использован повторно и многократно в разработанной новой технологии обескремнивания (рис. 5). Следуя полученным результатам (рис. 4, кривая 1), концентрация Al^{3+} в модификаторе снижается с 1,65 г/л (исходная в 0,5%-ном растворе NaAlO_2) до 0,8 г/л в отделенном от геля растворе.

Разность концентраций алюминия в модификаторе на входе-выходе обескремнивающего фильтра и умноженная на объем осадка остается в полимеризованном алюмосиликате вместе с поглощенным за фильтроцикл кремнием в виде гелеобразного продукта и представляющего определенный коммерческий интерес. Оксиды алюминия, кремния, кальция, магния и их закри-

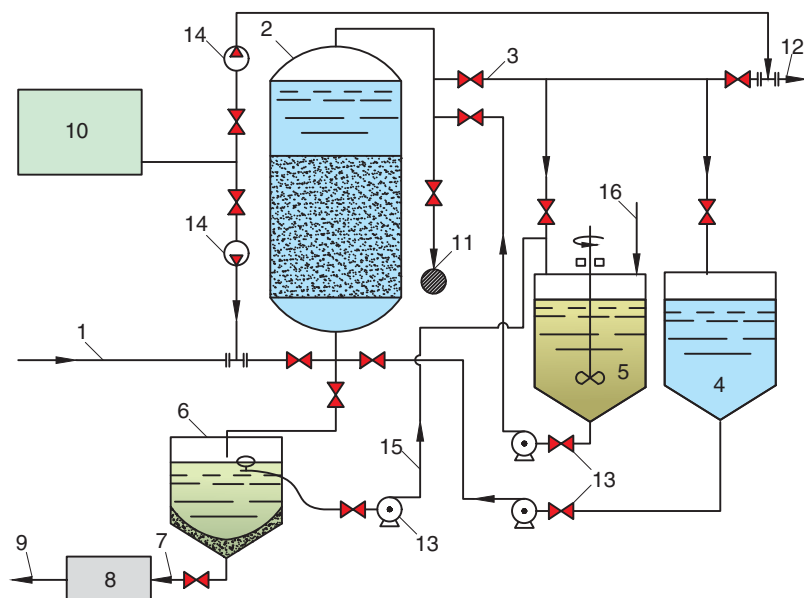


Рис. 5. Принципиальная схема обескремнивания фильтрованием воды через активированную окись алюминия, модифицированную алюминатом натрия

1 – подача исходной воды; 2 – фильтр, загруженный активированной окисью алюминия; 3 – отвод фильтрата; 4 – емкость-накопитель взрыхляющей воды; 5 – емкость приготовления модифицирующего раствора; 6 – емкость сбора отработанного модифицирующего раствора; 7 – отвод осадка на обезвоживание; 8 – узел механического обезвоживания; 9 – сухой алюмосиликат на утилизацию; 10 – узел приготовления гипохлорита натрия; 11 – сброс взрыхляющей воды в канализацию; 12 – отвод очищенной воды в РЧВ; 13 – насос; 14 – насос-дозатор; 15 – возврат раствора алюмината натрия на повторную модификацию; 16 – загрузка сухого алюмината натрия

сталлизованные фазы $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (геленит); $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (окерманит), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит) в составе полимеризованного силиката алюминия $\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ могут быть востребованы в качестве ценного сырьевого компонента портландцементной смеси, а также как добавка в огнеупорные бетоны и при производстве керамики [13; 14]. Образующийся рыхлый гелеобразный алюмосиликатный осадок занимает менее 0,5% в общем объеме отработанного модификатора,

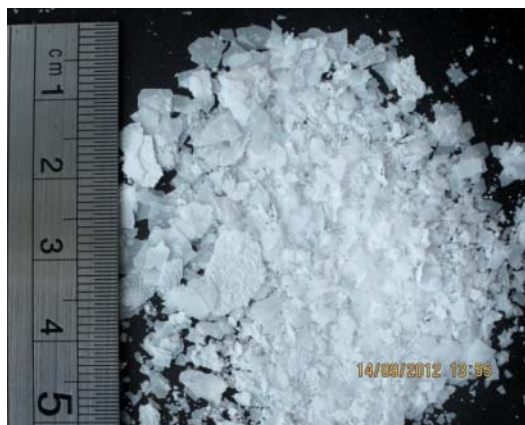


Рис. 6. Отфильтрованный и высушенный при комнатной температуре алюмосиликат из отработанного модифицирующего раствора алюмината натрия

легко отдает влагу и кристаллизуется в процессе обычного тканевого фильтрования с образованием чешуйчатых кристаллических структур по типу слюды. На рис. 6 представлена фотография отфильтрованного через бумажный фильтр и высушенного в течение 30 минут при комнатной температуре осадка, образовавшегося в отработанном модифицирующем растворе алюмината натрия. Отработанный модификатор в процессе полимеризации осадка теряет примерно половину своей начальной активности (с 0,5 до 0,25%, или с 1,65 до 0,8 г/л в пересчете на Al^{3+}) и после доведения его до 0,5% добавлением в раствор свежего алюмината натрия вновь используется в схеме модификации активированной окиси алюминия (рис. 5).

Выводы

Обескремнивание воды подземных источников продолжает оставаться актуальным при организации централизованного водоснабжения населенных мест. Применение фильтрующей загрузки из активированной

окиси алюминия марки АОА-1 (ГОСТ 8136-85) размером фракций 1–2 мм, модифицированной 0,5%-ным раствором алюмината натрия, при скорости фильтрования воды 5 м/ч позволяет добиться глубины обескремнивания до 95–97% при одновременном снижении жесткости воды. Сорбционная способность модифицированной активированной окиси алюминия в отношении кремния составляет 16 кг по SiO_2 на 1 м³ сорбента, что по кремнеемкости вдвое больше, чем в технологии десиликатизации регенерацией активированная окись алюминия едким натром. Рабочая обменная емкость модифицированной активированной окиси алюминия по поглощаемой общей жесткости составляет 300–350 г-экв/м³, что соизмеримо с сульфогуглем и катионитом КУ-1. После модификации активированной окиси алюминия отработанный реагент, отделенный от полимеризованного алюмосиликатного осадка и восстановленный до исходной концентрации 0,5% добавлением свежей порции NaAlO_2 , может использоваться многократно в технологии модификации фильтрующего слоя. Образующийся в отработанном модификаторе осадок в

течение 2–3 часов полностью полимеризуется в нерастворимые формы алюмосиликата, способные образовывать кристаллические чешуйчатые структуры на поверхности фильтрующего полотна при обезвоживании вакуум-фильтрацией. Получаемый продукт удобен для фасовки и может быть реализован как коммерческий в качестве сырья при производстве керамических изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В. С., Болдырев К. А., Тесля В. Г. О необходимости пересмотра нормативного содержания кремния в питьевой воде // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2011. № 5. С. 56–60.
2. Мазаев В. Т., Шлепнина Т. Г. Оценка степени санитарной опасности соединений кремния в природной и питьевой воде // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2011. № 7. С. 13–20.
3. Селюков А. В., Рафф П. А. Обескремнивание подземных вод на сооружениях обезжелезивания-деманганизации // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2012. № 4. С. 57–60.
4. Фесенко Л. Н., Игнатенко С. И., Фесенко А. Л., Федотов Р. В. К выбору метода деаммонизации подземных вод Северо-Левовокумского месторождения для хозяйственно-питьевых целей / Технологии очистки воды «Техновод–2009»: Материалы V Международной научно-практической конференции, посвященной 120-летию ОАО «АУРАТ», г. Кисловодск, 6–10 октября 2009 г. — Новочеркасск, ЮРГТУ, 2009. С. 115–121.
5. Фесенко Л. Н., Федотов Р. В., Игнатенко С. И. Обескремнивание питьевой воды на алюмо-модифици-

рованной загрузке / Водоснабжение и водоотведение мегаполиса: Материалы II Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика РАН и РААСН С. В. Яковлева, г. Москва, 15–16 марта 2011 г. — М., 2011. С. 346–355.

6. Айлер Р. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия: Пер. с англ., в 2-х частях. Ч. 1. — М.: Мир, 1982. 416 с.
7. Карелин Ф. Н., Хакимов Р. О. Обратноосмотическая очистка кремний содержащих вод // *Химия и технология воды*. 1992. Т. 4. № 4. С. 284–290.
8. Оводова Н. В. Модификация молекулярных групп на поверхности зерен фильтрующего материала для увеличения его грязеемкости / Безреагентная очистка воды для сельскохозяйственного водоснабжения. — Новочеркасск, 1977. Т. XIII. Вып. 6. С. 111–123.
9. Николадзе Г. И. Улучшение качества подземных вод. — М.: Стройиздат, 1987. 239 с.
10. Николадзе Г. И. Технология очистки природных вод. — М.: Высшая школа, 1987. 479 с.
11. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. — М.: Госстройиздат, 1962. 818 с.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. — М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 920 с.
13. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Химическая технология вяжущих материалов. — М.: Высшая школа, 1980. 472 с.
14. Кравченко И. В., Кузнецова Т. В., Власова М. Т. и др. Химическая технология специальных цементов. — М.: Стройиздат, 1979. 208 с.

REFERENCES

1. Alekseev V. S., Boldyrev K. A., Teslia V. G. [On the need in revising the standard for the silicon concentration in drinking water]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2011, no. 5, pp. 56–60. (In Russian).
2. Mazaev V. T., Shlepnina T. G. [Assessment of the sanitary hazard degree of silicon compounds in natural and drinking water]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2011, no. 7, pp. 13–20. (In Russian).
3. Seliukov A. V., Raff P. A. [Desiliconization of ground water at the deironing-demanganization facilities]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2012, no. 4, pp. 57–60. (In Russian).
4. Fesenko L. N., Ignatenko S. I., Fedotov R. V. [On the choice of a method for deammoniation of groundwater of the Severo-Levokumskoe deposit for household and drinking purposes]. *TECHNOVOD—2009 Water Treatment Technologies. Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference dedicated to the 120th Anniversary of AURAT OJSC, Kislovodsk, October 6–10, 2009. Novocherkassk, IURGTU Publ., 2009, pp. 115–121. (In Russian).*
5. Fesenko L. N., Fedotov R. V., Ignatenko S. I. [Desiliconization of drinking water on an alumino-modified media. Water supply and wastewater disposal in a metropolis]. *Book of reports of II International Scientific and Practical Conference Dedicated to the Memory of S. V. Iakovlev, Academician of RAS and RAACS. Moscow, March 15–16, 2011. Moscow, 2011, pp. 346–355. (In Russian).*
6. Ailer R. *Khimiia kremnezema: rastvorimost', polimerizatsiia i poverkhnostnye svoistva, biokhimiia* [The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, biochemistry. Translated from English in 2 parts. P. 1, Moscow, Mir Publ., 1982, 416 p.].
7. Karelin F. N., Khakimov R. O. [Reverse osmosis purification of silicon containing water]. *Khimiia i Tekhnologiya Vody*, 1992, v. 4, no. 4, pp. 284–290. (In Russian).

8. Ovodova N. V. [Modification of molecular groups on the surface of filtering material grains to increase the dirt holding capacity]. *Bezreagentnaia Ochistka Vody Dlia Sel'skokhoziaistvennogo Ispol'zovaniia*, Novocherkassk, 1977, v. XIII, issue 6, pp. 111–123. (In Russian).
9. Nikoladze G. I. *Uluchshenie kachestva podzemnykh vod*. [Improving the quality of ground water. Moscow, Stroiizdat Publ., 1987, 239 p.].
10. Nikoladze G. I. *Tekhnologiya ochistki prirodnnykh vod*. [Technology of natural water purification. Moscow, Vysshaia Shkola Publ., 1987, 479 p.].
11. Kliachko V. A., Apel'tsin I. E. *Podgotovka vody dlia promyshlennogo i gorodskogo vodosnabzheniia* [Water purification for industrial and municipal water supply. Moscow, Gosstroizdat Publ., 1962, 818 p.].
12. Remi G. *Kurs neorganicheskoi khimii*. [Inorganic chemistry course. V. 1, Moscow, Inostrannaia Literatura Publ., 1963, 920 p.].
13. Butt Iu. M., Timashev V. V. *Khimicheskaiia tekhnologiya viazhushchikh materialov* [Chemical technology of cementitious materials. Moscow, Vysshaia Shkola Publ., 1980, 472 p.].
14. Kravchenko I. V., Kuznetsova T. V., Vlasova M. T., et al. *Khimicheskaiia tekhnologiya special'nykh tsementov* [Chemical technology of special cements. Moscow, Stroiizdat Publ., 1979, 208 p.].

УДК 628.16:546.221.1:66.087



Очистка воды от сероводорода кислородом воздуха методом «сухой» фильтрации на антрацитовый загрузке

А. А. Бабаев*

* Бабаев Азатдин Азизага-оглы, кандидат технических наук, главный технолог, ООО НПП «ЭКОФЕС»
346421, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, Баклановский проспект, 200В,
тел.: +7 (8635) 26-56-13, с

Одной из причин, ограничивающих широкое использование артезианских вод, является наличие в них сероводорода. Метод удаления из воды сероводорода путем перевода его ионных форм HS^- и S^{2-} в молекулярную H_2S (подкислением воды до $\text{pH} \leq 5$) с последующей дегазацией не экологичен ввиду загрязнения воздуха отдуваемым в дегазаторе сероводородом. Окисление сероводорода до элементарной серы или ее оксидов осуществляется с помощью дорогостоящих окислителей, требующих особых мер безопасности при их применении. Эффективным безреагентным способом очистки воды от сероводорода может быть применение фильтра-окислителя, состоящего из герметичного корпуса, частично заполненного незатопленной каталитической токопроводящей антрацитовой загрузкой диаметром зерен 0,8–2 мм. В распределительную дырчатую систему подачи

воды, расположенную над загрузкой, нагнетается воздух. При этом герметичность фильтра исключает выброс в атмосферу и загрязнение помещения сероводородом, а весь объем каталитической загрузки постоянно находится в кислородсодержащей среде в режиме наиболее активного каталитического окисления сероводорода. Очищенная вода собирается в нижней части фильтра в коллектор, к которому присоединен патрубок для выпуска воздуха. После 2–4 суток работы фильтр выводится из режима фильтрования для регенерации каталитической загрузки путем ее обратной водовоздушной промывки с удалением из нее образовавшейся при окислении сероводорода элементарной серы S^0 .

Ключевые слова: сероводородсодержащие подземные воды, антрацитовая фильтрующая загрузка, жидкофазное окисление, кислород воздуха, «сухая» фильтрация.

Removing hydrogen sulfide from water with air oxygen by the method of «dry» filtration in anthracite media

A. A. Babaev*

* Babaev Azaddin Azizaga-oglu, Ph. D. (Engineering), Chief Process Engineer, EKOFES SPE LLC
200B Baklanovskii Ave., 346421, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: 65613@mail.ru

One of the causes that limit the widespread use of artesian waters is the presence of hydrogen sulfide. The method of removing hydrogen sulfide from water by converting the ionic forms HS^- and S^{2-} into molecular H_2S (acidification of water to $\text{pH} \leq 5$) with subsequent degassing is not environmentally friendly due to air pollution with hydrogen sulfide blown away in the degasser. Oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur or its oxides is carried out with the use of expensive oxidants that while being applied require special safety measures. An effective chemical free method of removing hydrogen sulfide from water can be the use of an oxidizing filter consisting of a sealed housing partially filled with non-submerged catalytic electrically conductive anthracite media with a grain size of 0.8–2 mm. Air is injected into the distribution perforated water feeding system located above the media. Herewith, the tightness of the filter eliminates the emission of hydrogen sulfide into the atmosphere and pollution of the room, whereas the entire volume of the catalytic media is residing in an oxygen-containing environment in the most active mode of catalytic oxidation of hydrogen sulfide. Purified water is collected at the bottom of the filter in a collector with an air outlet connected to it. After 2–4 days of operation, the filter is removed from the filtration mode to regenerate the catalytic media by back air washing with the removal of elemental sulfur S^0 formed during the oxidation of hydrogen sulfide.

Key words: hydrogen sulfide-containing underground water, anthracite filtering media, liquid-phase oxidation, air oxygen, «dry» filtration.

В России использование подземных вод для водоснабжения населения составляет лишь 32% от общего объема водопотребления, что существенно отстает от большинства развитых стран. В эксплуатации находится менее половины из всех разведанных месторождений. Вместе с тем следует отметить, что во многих случаях водоносные горизонты характеризуются повышенным содержанием железа, фтора, йода, брома, марганца, бора и других нормируемых микроэлементов, однако обработка подземных вод ограничивается, как правило, обеззараживанием и иногда обезжелезиванием и деманганацией.

Одной из причин, ограничивающих широкое использование артезианских вод, является наличие в них сероводорода. При всем разнообразии методов удаления из воды сероводорода их анализ, тем не менее, показывает, что ни одна из промышленных технологий не решает полностью проблем, возникающих при водоочистке. Так, методы удаления из воды сероводорода путем перевода его ионных форм HS^- и S^{2-} в молекулярную H_2S (подкислением воды до $\text{pH} \leq 5$) с последующей вакуумной, пенной, барботажной, пленочной или иной дегазацией изначально не экологичны ввиду загрязнения атмосферного воздуха выдуваемым из дегазатора сероводородом [1].

Очистка воды от сероводорода путем его окисления до элементарной серы или ее оксидов возможна с использованием дорогостоящих окислителей, некоторые из которых весьма токсичны (озон, хлор) и требуют особых мер безопасности при их применении [2].

Представляется весьма заманчивым использование для окисления сульфидов атмосферного кислорода, однако в отсутствие катализаторов процесс окисления протекает крайне медленно и практической значимости не имеет [3].

Для активации окисления H_2S могут быть применены как гетерогенные, так и водораство-

римые катализаторы на основе соединений железа, хрома, никеля, кобальта и других металлов переменной валентности. При этом окисление сульфид-ионов осуществляется молекулярным кислородом в координационной сфере иона металла при изменении валентного состояния. Ион металла здесь работает как переносчик электронов с сульфид-ионов на кислород, попеременно восстанавливаясь с сульфид-ионом и окисляясь кислородом. В частности, реализуется такой метод группой компаний «Катализ» (г. Ангарск). При этом жидкофазное окисление сульфидов протекает на гетерогенном металлокомплексном катализаторе марки «Катан», загружаемом в колонну в виде трех или пяти секций с нагревом подаваемой воды до 85–90 °С. Однако стоимость таких катализаторных колонн достаточно высока, что сдерживает широкое применение этого метода.

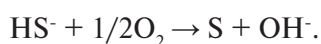
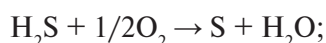
Одним из перспективных способов очистки и утилизации сероводородных вод является электрохимическое окисление сульфидов. Электрохимическое окисление сероводорода на гладких электродах представляет в основном теоретический интерес, поскольку реализовать такой процесс с достаточной скоростью невозможно ввиду низкой реальной плотности тока окисления (0,1–0,2 мА/см²). Использование объемно-пористого анода, например углеродно-волоконистых материалов, тканого углеграфита и др., позволяет на порядок увеличить ток окисления по сравнению с гладкими электродами с выходом по току, близкому к 100%. Продукт окисления сероводорода — элементарная сера удерживается в объеме углеволокон, однако извлечение серы из таких электродов весьма сложная задача в связи с разрушением волокон при промывке.

Электрохимическое окисление сероводорода в объемно-пористом электроде возможно реализовать и без помощи внешнего источника тока. Для этого загрузка должна обладать элект-

ронной проводимостью (электрохимический катализ). При этом твердое тело (токопроводящая загрузка), контактируя с окислителем (O_2) и восстановителем (H_2S), образует катодные и анодные микроучастки, в которых в любой момент времени будет преобладать концентрация одного из веществ. Это в свою очередь приведет к возникновению короткозамкнутых микрогальванических элементов, в результате действия которых и будет окисляться сероводород. То есть на поверхности электропроводящего тела (катализатора) происходит разряд ионов HS^- и молекул H_2S , а освободившиеся в результате окисления HS^- и H_2S электроны перетекают к участкам катализатора, контактирующего с кислородом, где происходит его восстановление.

Идея окисления сероводорода была апробирована на каталитической загрузке из природного углеродного материала — дробленого антрацита марки «PUROLAT-стандарт», обладающего высокой механической прочностью и производимого из высококачественных низкосольных антрацитов, добываемых на шахте «Обуховская» (Ростовская область). Очевидно, что поверхность контакта сероводорода и кислорода на катализаторе должна быть по возможности наибольшая, что достигается фильтрованием сульфидной воды через незатопленную загрузку из зернистого материала (дробленого антрацита). Такой режим фильтрования известен как метод «сухой» фильтрации, применяемый при обезжелезивании подземных вод.

Окисление сероводорода кислородом в нейтральной среде можно представить двумя возможными реакциями:



Согласно уравнению реакции, на окисление 1 мг сероводорода расходуется 0,47 мг кислорода. При нормальных условиях концентрация кислорода в воде может достигать 8–9 мг/л. Этого достаточно для окисления 15–20 мг сероводорода в объеме одного литра. В установках для очистки воды с невысокой концентрацией сульфидов (10–20 мг/л) насыщение воды кислородом можно осуществлять путем дождевания обрабатываемой воды непосредственно над поверхностью загрузки.

Для установления оптимальных параметров технологического процесса очистки сероводородной воды на антрацитовой загрузке были проведены исследования на опытной установке с целью изучения влияния высоты и крупности зернистого слоя, концентрации, температуры,

pH сульфидного раствора, скорости его фильтрования на степень очистки воды от сероводорода.

Опытная установка представляла собой колонку диаметром 250 мм, загруженную дробленым антрацитом крупностью зерен 0,8–2 мм и высотой слоя 1,2 м. В верхней части фильтра-катализатора смонтирована распределительная система для дождевания сульфидной воды с боковым отводом промывной воды. В нижней части колонки располагаются отвод очищенной воды и подача воды на промывку. Исследования проводили в станице Егорлыкской (Ростовская область) на подземной воде с концентрацией сероводорода 18 мг/л, температурой 14 °С, pH 7,35. Скорость фильтрования воды варьировала в пределах 1–4 м/ч.

На рис. 1 представлены зависимости изменения остаточной концентрации сероводорода по мере движения сульфидной воды сверху вниз через каталитическую загрузку для различных скоростей фильтрования воды.

Как следует из рис. 1, с увеличением высоты загрузки остаточная концентрация сероводорода уменьшается, причем эта зависимость носит экспоненциальный характер. Так, при скорости фильтрования 1 м/ч после прохождения 30 см слоя антрацита остаточная концентрация H_2S составляла 0,1–0,15 мг/л. На отметке 40 см от верха загрузки сероводород в растворе аналитически не определялся, окислительно-восстановительный потенциал в этой точке имел положительное значение, что также свидетельствовало об отсутствии каких-либо форм восстановленной серы в фильтрате.

В очищенной воде не обнаруживали также каких-либо продуктов окисления сульфидов, т. е. ни элементарной серы, ни ее кислородсодержащих форм. Установленная особенность окисления сероводорода на антраците в режиме незатопленной загрузки указывает, что деструкция H_2S кислородом воздуха сопровождается образо-

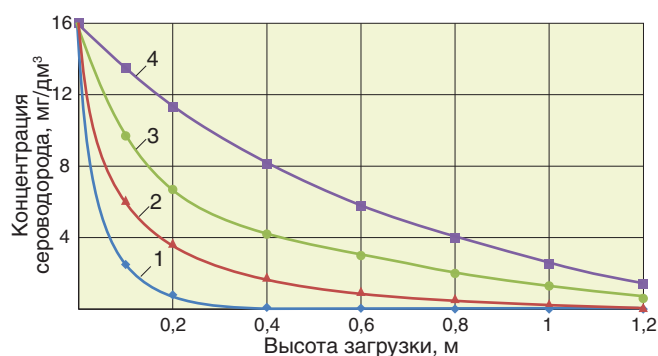


Рис. 1. Влияние высоты антрацитовой загрузки на остаточную концентрацию H_2S в фильтрате

Скорость фильтрования воды, м/ч: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4

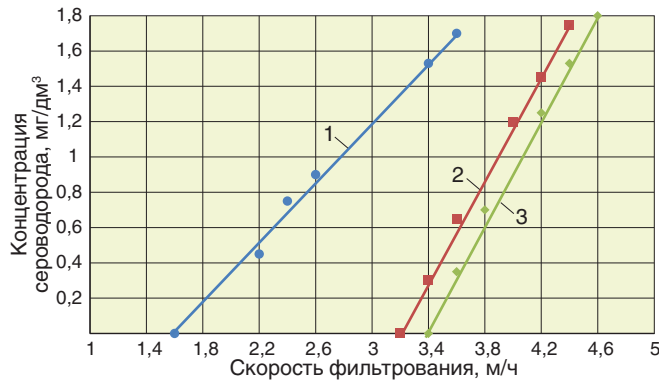


Рис. 2. Зависимость изменения остаточной концентрации сероводорода от скорости фильтрования
Высота загрузки, м: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5

ванием свободной серы, которая задерживается на поверхности зерен катализатора.

Результаты последующих исследований показали, что эффективность окисления сероводорода существенно зависит от крупности зерен антрацита, и оптимальной следует считать фракцию размером зерен 0,8–2 мм. Для указанного гранулометрического состава были определены предельные значения скорости фильтрования и соответствующая им высота зернистого слоя (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что при различной высоте загрузки имеется граничная скорость фильтрования, превышение которой приводит к появлению сероводорода в фильтрате. Так, для подземной воды станции Староминской ($H_2S = 24$ мг/л; рН 7,8, температура 14 °С) при высоте загрузки 0,5 м скорость фильтрования равна 1,6 м/ч, а при высоте слоя 1 м – 3,2 м/ч. Однако последующее увеличение высоты загрузки до 1,5 м не меняет граничную скорость, и она остается прежней, т. е. 3,2 м/ч (прямая 3 на рис. 2).

Таким образом, в данном изучаемом случае скорость фильтрования 3,2 м/ч является пороговой, выше которой не удастся достичь полного удаления из воды сероводорода только за счет увеличения высоты фильтрующего слоя.

Полученные результаты отражают определенную закономерность между высотой фильтрующего слоя и скоростью протекания через него воды, которые влияют на остаточную концентрацию сероводорода. Очевидно, что эти соотношения носят частный характер, поскольку для другой исходной концентрации сероводорода, иной крупности загрузки антрацита будут получены другие значения, хотя отмеченная закономерность будет соблюдаться. Экспериментальные данные и выводы, полученные при проведении настоящих исследований, послужили основанием и исходным материалом при разработке технологии, проектировании, последующем

строительстве и эксплуатации станции очистки подземных сероводородных вод для целей хозяйственно-питьевого водоснабжения станции Староминской (Краснодарский край) производительностью 2500 м³/сут и установки подготовки питьевой воды для нужд районной больницы станции Егорлыкской (Ростовская область) производительностью 150 м³/сут.

Эксплуатация станции не только подтвердила высокую эффективность и экономичность метода каталитического окисления сероводорода на антрацитовой загрузке, но и позволила накопить определенный практический опыт и составить технологический регламент работы водоочистных сооружений (продолжительность фильтроцикла, скорость фильтрования, интенсивность и продолжительность подачи воды и воздуха при промывке фильтрующего слоя, емкость загрузки по поглощаемой сере), а также изучить морфологию поверхности антрацитовых частиц в процессе формирования осадка серы, оценить работу станции в форсированных режимах и др.

Вместе с тем накопленный опыт выявил и некоторые недостатки открытой конструкции фильтра-окислителя: пороговая (максимально возможная) скорость фильтрования не более 2,8–3 м/ч не обеспечивает проток (подсос) воздуха через незатопленную загрузку и ее насыщение кислородом воздуха, а сероводород, выделяемый из воды при ее дождевании над поверхностью загрузки, попадает в помещение фильтровального зала (в конечном счете в окружающую среду) и способствует интенсивной коррозии всех металлических частей оборудования, электрики и автоматики станции.

Задача повышения фильтрующей способности (скорости фильтрования воды) загрузки, увеличения скорости каталитического окисления сероводорода и исключения загрязнения окружающей среды отходящим от фильтра токсичным сероводородом была решена следующим образом. Фильтр-окислитель выполняется в виде закрытой герметичной емкости, а в коллектор подачи воды перед фильтром через трехходовой кран нагнетается воздух в количестве 5–10 м³ на 1 м³ подаваемой на очистку воды, при этом нижний коллектор отвода очищенной воды имеет патрубок для отвода воздуха. При такой технологической схеме в поровых каналах фильтрующей загрузки образуется турбулентный режим движения водовоздушной смеси, характеризующийся завихрениями и противотоками, что способствует молекулярному контакту воды с поверхностью зерен каталитической массы. На поверхности электропроводящей каталитической загруз-

ки (зерен антрацита) происходит разряд ионов HS^- и молекул H_2S с переводом их в элементную серу S^0 , которая за счет поверхностных адгезионных сил задерживается на катализаторе. Освободившиеся в результате реакции окисления сероводорода электроны перетекают к участкам катализатора, контактирующего с кислородом, где происходит их восстановление. Продуктом окислительно-восстановительных реакций являются сера и вода. После 2–4 суток работы фильтр выводится из режима фильтрования для регенерации (обратной водовоздушной промывки) каталитической загрузки и удаления из нее образовавшейся при окислении сероводорода серы. Разработанная технология и конструкция герметичного фильтра-окислителя защищена патентом на полезную модель [4].

Выводы

Выявлена определяющая роль электрохимического механизма при жидкофазном каталитическом окислении сероводорода кислородом воздуха на поверхности зерен загрузки, обладающей электронной проводимостью. На примере дробленого антрацита установлена роль и получены значения технологических параметров данного процесса при очистке подземных вод от сероводорода. Установлена реальная возможность, подтвержденная результатами экспериментальных исследований, удаления из воды сероводорода путем его электрохимического окисления

до элементарной серы на поверхности зерен антрацита при фильтровании воды в режиме незатопленной загрузки. Практическая ценность и высокая эффективность очистки воды от сероводорода на антрацитовой загрузке подтверждается опытом эксплуатации водоочистных станций и установок, принцип работы которых основан на методе электрохимического окисления на токопроводящих зернистых материалах.

СПИСОК ЛИТЕАТУРЫ

1. Линевич С. Н. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод. — М.: Стройиздат, 1987. 88 с.
2. Фесенко Л. Н., Черкесов А. Ю., Игнатенко С. И. Расчет доз реагентов при окислительной обработке сероводородных вод // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД—2006»: Материалы III Международной научно-практической конференции, посвященной 10-летию промышленного производства коагулянта «ОХА» в России, г. Кисловодск, 2–5 октября 2006 г. / Южно-Российский государственный технический университет (НПИ). — Новочеркасск: ООО НПО «ТЕМП», 2006. С. 105–107.
3. Золотова Е. Ф., Асс Г. Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. — М.: Стройиздат, 1975. 176 с.
4. Пат. 140142, РФ. МПК B01D 24/00. Фильтр-окислитель каталитический / Черкесов А. Ю., Игнатенко С. И., Фесенко А. Л., Фесенко Л. Н. // Изобретения. Полезные модели. 2014. № 12.

REFERENCES

1. Linevich S. N. *Kompleksnaya obrabotka i ratsional'noe ispol'zovanie serovodorodsoderzhashchikh prirodnnykh i stochnykh vod* [Combined treatment and sustainable use of natural and underground water. Moscow, Stroizdat Publ., 1987. 88 p.].
2. Fesenko L. N., Cherkosov A. Iu., Ignatenko S. I. [Calculation of doses of chemicals in the oxidative treatment of hydrogen sulfide-containing water]. *TECHNOVOD—2006. Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference Dedicated to the 10th Anniversary of OXA Coagulant Industrial-Scale Production in Russia, Kislovodsk, October 2–5, 2006, South-Russian State Technical University (NPI). Novocherkassk, TMP SPE LLC, 2006, pp.105–107. (In Russian).*
3. Zolotova E. F., Asse G. Iu. *Ochistka vody ot zheleza, margantsa, flora i serovodoroda* [Removing iron, manganese, fluorine and hydrogen sulfide from water. Moscow, Stroizdat Publ., 1975. 176 p.].
4. Cherkosov A. Iu., Ignatenko S. I., Fesenko A. L., Fesenko L. N. [Pat. 140142, RF. IPC B01D 24/00. Catalytic oxidation filter]. *Izobreteniia. Poleznye Modeli*, 2014, no. 12. (In Russian).



Очистка природной воды от органических соединений в биосорбционно-мембранном аппарате

А. И. Вергунов*

* Вергунов Алексей Игорьевич, руководитель проектов, ООО «ЭКОФЕС-инжиниринг» 346421, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, Баклановский проспект, 200В, тел.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: vergunov_al@mail.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований по очистке природной воды реки Дон в биосорбционно-мембранном реакторе, оборудованном плоскостными микрофльтрационными мембранами. Целью исследований являлось изучение эффективности работы биосорбционно-мембранного реактора на природной воде с последующим определением кинетических характеристик протекающего биосорбционного процесса. В результате обработки результатов экспериментов установлена эффективность удаления не только мутности и цветности воды, но и органических

веществ, обуславливающих высокие показатели перманганатной окисляемости и ХПК. Определена температурная константа, позволяющая рассчитать удельную скорость окисления органических загрязнений для зимнего и летнего сезонов года. С помощью полученных констант возможно выполнить конструктивный расчет биосорбционно-мембранного реактора до любой требуемой степени очистки.

Ключевые слова: биосорбционно-мембранный реактор, удельная скорость окисления, природная вода, хозяйственно-питьевое водоснабжение, микрофльтрация.

Removal of organic compounds from natural water in a biosorption-membrane unit

A. I. Vergunov*

* Vergunov Aleksei, Senior Project Manager, EKOFES-Engineering LLC 200B Baklanovskii Ave., 346421, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: vergunov_al@mail.ru

The results of experimental studies on the purification of natural water of the Don River in a biosorption-membrane reactor equipped with flat-plate microfiltration membranes are presented. The research aimed at investigating the efficiency of the biosorption-membrane reactor operating with natural water with the subsequent determination of the kinetic characteristics of the running biosorption process. As a result of processing the experimental results, the efficiency of removing not only the turbidity and color of water, but also organic substances that caused high permanganate index and COD, was specified. The temperature constant was determined that provided for calculating the specific rate of oxidation of organic pollutants for the winter and summer seasons of the year. Using the obtained constants, it is possible to perform a design calculation of a biosorption-membrane reactor to any degree of purification required.

Key words: biosorption-membrane reactor, specific oxidation rate, natural water, domestic water supply, microfiltration.

Введение

На территории Южного федерального округа (ЮФО) основным источником питьевого водоснабжения является поверхностная вода, доля которой в общем водопотреблении достигает 75%. Все источники в субъектах ЮФО подвергаются антропогенному и техногенному воздействию, и, как следствие, наблюдается их непрерывная деградация. В водоемах бассейна р. Дон присутствуют органические соединения. Хими-

ческое потребление кислорода (ХПК) этих вод достигает значений свыше 40 мг/дм³, при этом перманганатная окисляемость и биохимическое потребление кислорода (БПК₅) в среднем составляют 4,8 и 0,9 мг/дм³ соответственно. Соотношение значений перманганатной окисляемости, БПК к ХПК указывает на наличие в донской воде трудноокисляемых органических веществ, которые являются исходным продуктом высокотоксичных галогенорганических соединений,

образующихся при окислительных процессах (хлорирование, озонирование, электроокисление) на водопроводных очистных сооружениях. Кроме того, присутствующие в донской воде бромиды (до 0,2 мг/дм³) значительно расширяют число этих соединений. Оценка качества крупных водных объектов Российской Федерации показала, что концентрация трудноокисляемых органических загрязнений, оцениваемая по ХПК, возрастает к югу страны.

Известные и широко применяемые в практике водоподготовки технологии предусматривают обработку поверхностных вод методами осветления, фильтрования и обеззараживания, регламентируемые нормативными документами (СП 31.13330.2012 «Водоснабжение. Наружные сети и сооружения»). В основу технологий были заложены приемы очистки воды, разработанные еще в 1930–1940-е годы. В основном они различаются числом технологических операций и направлением движения воды, режимом ее обработки (реагентный или безреагентный), размещением сооружений в закрытых помещениях или на открытой площадке [1].

В зависимости от производительности станции, мутности и цветности водоисточника, а также некоторых других параметров на практике применяются ставшие уже классическими традиционные схемы очистки воды [1]:

смеситель, камера хлопьеобразования, отстойник, скорый фильтр;

смеситель, осветлитель со слоем взвешенного осадка, скорый фильтр;

смеситель, контактный осветлитель.

Однако соответствия качества питьевой воды требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения», в том числе по показателям органических загрязнений, сегодня практически невозможно достичь с использованием только традиционных технологий, основанных на реагентной обработке с последующим отстаиванием и фильтрованием.

Действующие традиционные технологии и сооружения водоподготовки не выполняют барьерных функций в отношении органических загрязнений, хотя некоторое снижение их концентраций достигается за счет сорбции на хлопьях коагулянта, которые задерживаются в фильтрующей загрузке.

Для предотвращения образования галогенорганических соединений на действующих во-

допроводных очистных станциях возможно использование трех технологических операций: изменение режимов хлорирования; предварительная очистка от органических загрязнений перед хлорированием воды; замена хлора другими окислителями, например озоном или диоксидом хлора.

В работе [2] было показано, что изменение режима хлорирования (доза хлора, место его ввода) позволяет снизить концентрацию галогенорганических соединений в питьевой воде не более чем на 15–30%.

Достаточно эффективным способом очистки воды от органических загрязнений является сорбция на активных углях, но при высоких концентрациях в исходной воде органических соединений технологический прием сорбционного фильтрования будет весьма непродолжительным и потребует больших капитальных и эксплуатационных затрат. Применение озона взамен хлора на этапе предварительной обработки воды также весьма проблематично из-за сопутствующего образования продуктов озонлиза, которые, согласно современным исследованиям, являются не менее мутагенными и канцерогенными веществами [3].

Одним из перспективных направлений снижения концентрации органических веществ в воде являются биологические процессы, основанные на окислении их микроорганизмами. Развитие биологических методов в практике водоподготовки, начиная с 1970-х годов, пошло по пути биосорбции [4], сущность которой заключается в биологическом окислении органических веществ, сорбируемых на активном угле. Этот метод был разработан в НИИ ВОДГЕО и применялся для очистки сточных вод. Для природной воды его реализовывали в специальных сооружениях — биосорберах. Такие сооружения позволяют совместить в одном технологическом сооружении сорбцию органических веществ и их окисление микроорганизмами, прикрепленными на поверхности загрузки [5].

В 1994–1995 годах в РФ были проведены совместные исследования НИИ ВОДГЕО и института «МосводоканалНИИпроект» по оценке эффективности удаления из воды р. Москвы природных загрязнений и веществ антропогенного происхождения биосорбционным методом [6]. Результаты экспериментов показали, что эффективность работы всей станции, включающей этапы хлорирования, коагуляции, отстаивания, фильтрования, а также доочистку на сорбционных фильтрах, сопоставима с эффективностью действия биосорберов. Заключительной фазой уда-

ления органических веществ с использованием биологических процессов должна быть операция отделения носителя биомассы от обрабатываемой воды тем или иным технологическим приемом. Наиболее рациональным для этой цели представляется применение микро- и ультрафильтрационного мембранного разделения [7–11].

Цель работы заключалась в исследовании эффективности очистки сырой воды с использованием биосорбционно-мембранного реактора (БМР) с последующим определением кинетических характеристик протекающего биосорбционного процесса.

Материалы и методы исследований

Для проведения исследований была изготовлена пилотная биосорбционно-мембранная установка с плоскораменными мембранами, принципиальная схема которой приведена на рис. 1. Установка работала в режиме фильтрования, характеризующемся соотношением 540:60 (540 секунд — фильтрование и 60 секунд — «релаксация»). Под «релаксацией» понимается режим работы установки, при котором осуществляется только подача воздуха в реактор без отвода пермеата из внутренних полостей мембраны. Производительность установки составляла 1,1–2,7 м³/сут. Сырую донскую воду подавали в биореактор 1 прямоугольной формы высотой 1400 мм, длиной 567 мм и шириной 425 мм. Биореактор изготовлен из оргстекла толщиной 10 мм, полезным объемом 289 л с порошкообразным активным углем марки ОУ-А размером частиц от 1 до 100 мкм. Концентрация угля в реакторе

составляла 7–10 г/дм³. Подачу исходной воды и регулирование ее уровня осуществляли при помощи поплавкового клапана 9. Для очистки поверхности мембран, сохранения аэробной среды в биореакторе 1, а также для поддержания во взвешенном состоянии суспензии активного угля в нижнюю часть мембранного модуля подавали воздух воздуходувкой 3 LA-60-A (фирма *Nitto Kohki*) производительностью 2,5–3,4 м³/ч.

Расход воздуха контролировали ротаметром 8. Очищенную воду отделяли от суспензии с ПАУ плоскораменными мембранами 2. Модуль с восемью плоскораменными мембранами (фирма *SINAP*), полезной площадью 6,4 м² и размером пор 0,1 мкм был установлен в биореактор вертикально.

Очищаемая (сырая) вода поступала снаружи вовнутрь межмембранного пространства и отводилась через штуцер, расположенный в торцевой части элемента. К мембранному модулю был подключен вакуумметр с диапазоном измерений от 0 до 100 кПа.

Отвод пермеата производили путем вакуумирования межмембранного пространства, используя при этом вихревой насос 5 производительностью до 25 л/мин. Включение и отключение насоса происходило при помощи блока управления 6. Расход фильтрованной воды измеряли ротаметром 10. В режиме фильтрования величина рабочего вакуума, создаваемого насосом 5, находилась в диапазоне 10–40 кПа. Это значение фиксировали вакуумметром 7. Если при этом перепад давления достигал значения выше 45 кПа, то осуществляли химическую промывку мембран.

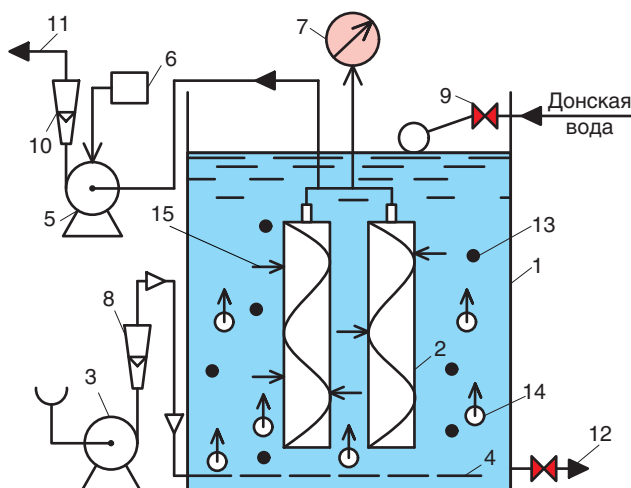


Рис. 1. Принципиальная схема пилотной установки БМР с плоскораменными мембранными элементами

1 – биореактор; 2 – модуль с плоскораменными мембранами; 3 – воздуходувка; 4 – аэратор; 5 – насос пермеата; 6 – блок управления; 7 – вакуумметр; 8 – ротаметр для измерения расхода воздуха; 9 – поплавковый клапан; 10 – ротаметр для измерения расхода жидкости; 11 – отвод очищенной воды; 12 – опорожнение; 13 – ПАУ; 14 – пузырек воздуха; 15 – поток воды к мембране

Показатель	14 октября		22 января		16 апреля	
	исходная вода	пермеат	исходная вода	пермеат	исходная вода	пермеат
ОКБ, КОЕ/100 мл	65	0	45	0	78	0
ТКБ, КОЕ/100 мл	28	0	40	0	30	0
Колифаги, БОЕ/100 мл	15	0	20	0	45	0

Оценку качества исходной воды и пермеата проводили в аккредитованной лаборатории с использованием стандартных методик по показателям: рН, цветность, перманганатная окисляемость, жесткость, мутность, БПК₅, ХПК, азот аммонийный, нитраты, нитриты, фосфаты, нефтепродукты, бромиды.

Результаты исследований и обсуждение

Начиная с ноября 2014 г. проводили исследования по очистке донской воды (ВОС-1, г. Новочеркасск) на БМР с плоскораменными мембранами.

Мутность сырой воды во время исследований менялась в пределах 0,6–8,7 мг/дм³, в пермеате взвешенные вещества отсутствовали. В течение всего эксперимента несколько раз отмечали повышение мутности в пермеате до 0,6 мг/дм³, что было вызвано механическим повреждением мембраны. Цветность сырой донской воды за период эксперимента менялась от 8,8 до 24,1 град платинокобальтовой шкалы (ПКШ) и в среднем составляла 13,2 град ПКШ. Цветность пермеата не превышала 11,3 град и в среднем снижалась до 5,6 град, при этом эффективность очистки в среднем составляла 57,3%. Концентрация органических загрязнений, оцениваемых по ХПК в сырой воде, была в пределах 17,5–41,2 мг/дм³, ХПК очищенной воды после мембранного биореактора составляла 6,6–33,5 мг/дм³, средняя эффективность снижения показателя — 41,2%. В опытах концентрация органических веществ в исходной воде по перманганатной окисляемости была в пределах от 3,8 до 7,3 мг/дм³, в пермеате — от 1,3 до 6,4 мг/дм³, средняя эффективность снижения перманганатной окисляемости составила 33,3%.

Концентрация нефтепродуктов и фенола в исходной воде и воде, прошедшей обработку в БМР, составляла менее 0,1 и 0,001 мг/дм³ соответственно. Показатель БПК₅ в сырой воде был в пределах 0,16–1,76 мг/дм³, в пермеате — 0,16–1,28 мг/дм³. Величина рН донской воды за период исследований в среднем составляла 8, в пермеате — 8,3. В ходе эксперимента также были проведены анализы донской воды и пермеата

по микробиологическим показателям (2015–2016 годы). Исследования показали отсутствие в фильтрате общих колиформных бактерий, термотолерантных колиформных бактерий и колифагов (табл. 1).

Усредненные показатели качества донской воды и пермеата до и после БМР за период 2015–2016 годов представлены в табл. 2. В соответствии с данными табл. 2, изменение показателей качества воды после БМР наблюдалось только по ХПК, БПК и перманганатной окисляемости, азотным соединениям и фосфатам.

На основании проведенных исследований была получена кинетическая зависимость окисления органических веществ (рис. 2, 3), оцениваемых по ХПК. Определены кинетические константы, применяемые при расчете конструкции БМР. Кинетической характеристикой биосорбционного процесса является удельная скорость окисления V , мг/(г·сут), которая выражается в миллиграммах окисленного вещества (по ХПК или перманганатной окисляемости) на 1 г/сут угля, или мг/(г·сут) ПАУ. На рис. 2 представлена зависимость удельной скорости окисления органических загрязнений от качества пермеата по ХПК.

Результаты эксперимента позволили получить кинетику окисления органических загрязнений при температуре 14 °С, которая является

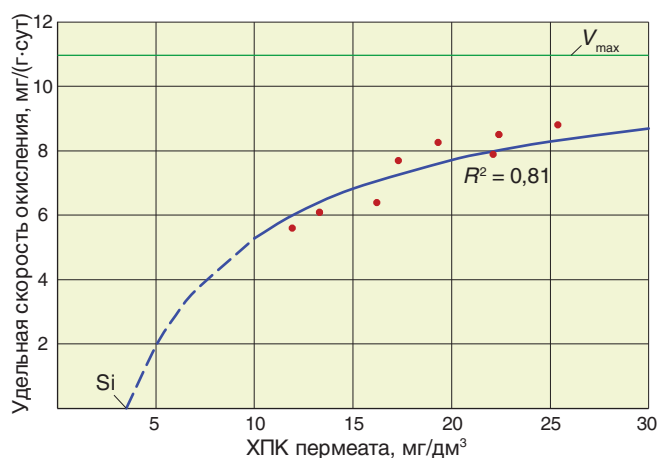


Рис. 2. Кинетическая зависимость удельной скорости окисления органических веществ от качества очищенной воды по ХПК в БМР

Таблица 2

Показатель	Среднее значение	
	сырая вода	пермеат
Водородный показатель	8	8,3
Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	4,8	3,2
Жесткость общая, мг-экв/дм ³	6,6	6,6
Нефтепродукты (суммарно), мг/дм ³	< 0,1	< 0,1
Мутность, мг/дм ³	2,5	0
Цветность, град	13,2	5,6
Азот аммонийный, мг/дм ³	0,09	0,04
Нитраты, мг/дм ³	2,9	3,1
Нитриты, мг/дм ³	0,01	0,003
Фосфаты, мг/дм ³	0,37	0,35
ХПК, мг/дм ³	31,7	18,6
БПК ₅ , мг/дм ³	0,9	0,6
Бромиды, мг/дм ³	0,2	0,17

ся среднегодовой в данном регионе. Из рис. 2 видно, что представленная зависимость имеет вид гиперболы, и при малой удельной скорости окисления концентрация субстрата не равна нулю. Такая кинетическая зависимость окисления органических соединений, концентрация которых характеризуется суммарным показателем ХПК, может описываться модифицированным уравнением Михаэлиса–Ментен, в состав которого введена концентрация биорезистентной составляющей S_i , мг/дм³:

$$V = \frac{V_{\max}(S - S_i)}{(S - S_i) + K_m},$$

где V и $V_{\max}$ — удельная и максимальная скорость окисления, мг/(г·сут); S — концентрация субстрата, мг/дм³; K_m — константа Михаэлиса, мг/дм³, численно равная концентрации субстрата ($S - S_i$) при которой $V_{\max}$ равна 1/2; S_i — концентрация биорезистентных веществ, мг/дм³.

Константы K_m и $V_{\max}$ уравнения определяются графическим методом двойных обратных величин (рис. 3).

При окислении органических веществ воды р. Дон в БМР константы этого процесса составили по ХПК: $V_{\max} = 11$ мг/(г·сут) и $K_m = 7$ мг/дм³ (10,5–3,5), где $S_i = 3,5$ мг/дм³.

В ходе экспериментов были определены температурные константы χ , град⁻¹, уравнения Вант–Гоффа [12] (действует в интервале температур от 0 до 32 °С). Так, значение χ для аэробной микрофлоры при окислении органических соединений по перманганатной окисляемости

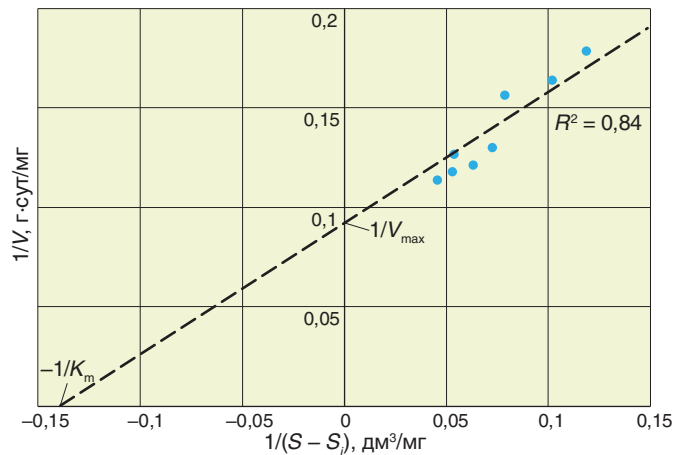


Рис. 3. График, иллюстрирующий определение кинетических констант

составила 0,037 град⁻¹, по ХПК — 0,072 град⁻¹. Проведенные исследования также позволили установить, что повышение температуры с 11 до 22 °С приводит к увеличению удельной скорости окисления в 2,2 раза при одинаковой степени очистки по ХПК. Так, расчетная удельная скорость окисления по ХПК при температуре 22 °С равна 11,85 мг/(г·сут), при температуре 11 °С — 5,35 мг/(г·сут) при концентрации органических загрязнений 12–13 мг/дм³. Расчетная удельная скорость окисления по перманганатной окисляемости при температуре 22 °С равна 1,16 мг/(г·сут), при температуре 11 °С — 0,77 мг/(г·сут) при концентрации органических загрязнений 2,5–3 мг/дм³.

Выводы

Перманганатная окисляемость сырой воды в нижнем течении р. Дон не превышает 7,3 мг/дм³, ХПК достигает 41,2 мг/дм³, что указывает на наличие в составе загрязнений природных вод значительного количества трудноокисляемых органических соединений.

Экспериментально подтверждена высокая эффективность очистки природной воды в биосорбционно-мембранном реакторе с плоскостными мембранами до требований СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения».

Получены кинетические зависимости удельной скорости окисления органических веществ от качества очищенной воды по ХПК. При окислении органических соединений по ХПК донской воды в БМР $V_{\max} = 11$ мг/(г·сут), $K_m = 7$ мг/дм³, $S_i = 3,5$ мг/дм³. Определены температурные

константы, позволяющие рассчитать удельную скорость окисления органических веществ для зимнего и летнего сезонов года. Так, значение χ для аэробной микрофлоры по перманганатной окисляемости составило $0,037 \text{ град}^{-1}$, по ХПК — $0,072 \text{ град}^{-1}$. С помощью полученных констант возможно выполнить конструктивный расчет БМР до любой требуемой степени очистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журба М. Г., Соколов Л. И., Говорова Ж. М. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений. Т. 2. — М.: Издательство АСВ, 2004. 495 с.
2. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П. Пути решения проблемы уменьшения концентрации хлорорганических соединений, образующихся при хлорировании воды / Технология очистки воды «ТЕХНОВОД–2008»: Материалы IV Международной научно-практической конференции, г. Калуга, 26–29 февраля 2008 г. — Новочеркасск: «Оникс+», 2008. С. 18–24.
3. Славинская Г. В., Куренкова О. В. Влияние озона на органические примеси природных вод // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. 2014. № 1 (8). С. 142–156.
4. Яковлев С. В., Швецов В. Н., Морозова К. М. Применение биосорберов для удаления остаточных органических веществ после биологической очистки / Теоретические основы химической технологии. Т. 27. № 1. — М.: Издательство РАН, 1993. С. 34–56.

5. Пушников М. Ю. Влияние температуры и гидравлического режима на эффективность очистки природных вод на биосорбере // Водоснабжение и санитарная техника. 2000. № 5. С. 34–39.
6. Швецов В. Н., Яковлев С. В., Морозова К. М., Нечаев И. А., Миркис В. И. Глубокая очистка природных и сточных вод на биосорберах // Водоснабжение и санитарная техника. 1995. № 11. С. 24–28.
7. Смирнова И. И. Исследование процесса очистки природных вод биосорбционно-мембранным методом: Дисс. ... канд. техн. наук. — М., 2009. 113 с.
8. Швецов В. Н., Морозова К. М., Пушников М. Ю., Смирнова И. И. Очистка природных вод биосорбционно-мембранным методом // Водоснабжение и санитарная техника. 2007. № 11. С. 24–28.
9. Швецов В. Н., Морозова К. М., Фесенко Л. Н., Скрябин А. Ю., Вергунов А. И. Хлор- и броморганические соединения в питьевой воде: методы их удаления // Водоснабжение и санитарная техника. 2014. № 2. С. 30–35.
10. Вергунов А. И. Биосорбционно-мембранная технология очистки донской воды // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2016. № 2 (23). С. 23–26. DOI:10.17673/Vestnik.2016.02.5.
11. Фесенко Л. Н., Вергунов А. И., Швецов В. Н., Морозова К. М., Костюков В. П. Биосорбционно-мембранный реактор с плоскими фильтрующими элементами: методика расчета // Водоснабжение и санитарная техника. 2017. № 4. С. 12–17.
12. Хенце М. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. — М.: Мир, 2004. 480 с.

REFERENCES

1. Zhurba M. G., Sokolov L. I., Govorova Zh. M. *Vodosnabzhenie. Proektirovanie system i sooruzhenii* [Water supply. Designing systems and structures, v. 2, Moscow, ASV Publ., 2004, 495 p.].
2. Draginskii V. L., Alekseeva L. P. [Addressing the problem of decreasing the concentration of chlororganic compounds formed in the process of water chlorination]. *TECHNOVOD–2008 Water Treatment Technologies. Proceedings of the IV International Scientific-Practical Conference*. Kaluga, ONIKS+ Publ., pp. 18–24]. (In Russian).
3. Slavinskaya G. V., Kurenkova O. V. [Effect of ozone on organic admixtures in natural water]. *Nauchnyi Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo Arkhitekturno-Stroitel'nogo Universiteta*, 2014, no. 1 (8), pp. 142–156. (In Russian).
4. Iakovlev S. V., Shvetsov V. N., Morozova K. M. [Use of biosorbers for removing residual organic substances after biological treatment]. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, Moscow, RAS Publ., 1993, v. 27, no. 1, p. 34–39. (In Russian).
5. Pushnikov M. Iu. [Temperature and hydraulic mode effect on the efficiency of natural water treatment in a biosorber]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2000, no. 5, pp. 34–39. (In Russian).
6. Shvetsov V. N., Iakovlev S. V., Morozova K. M., Nechaev I. A., Mirkis V. I. [Enhanced natural and waste water treatment in biosorbers]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 1995, no. 11, pp. 24–28. (In Russian).
7. Smirnova I. I. *Issledovanie protsessa ochistki prirodnykh vod biosorbtsionno-membrannym metodom* [Study of the process of natural water treatment by the biosorption-membrane method. Dissertation for the degree of PhD in Engineering. Moscow, 2009, 113 p.].
8. Shvetsov V. N., Morozova K. M., Pushnikov M. Iu., Smirnova I. I. [Natural water treatment by the biosorption-membrane method]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2007, no. 11, pp. 24–28. (In Russian).
9. Shvetsov V. N., Morozova K. M., Fesenko L. N., Skriabin A. Iu., Vergunov A. I. [Chlororganic and bromorganic compounds in drinking water: methods of their removal]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2014, no. 2, pp. 30–35. (In Russian).
10. Vergunov A. I. [Biosorption-membrane technology of the Don River water treatment]. *Gradostroitel'svoi i Arkhitektura*, 2016, no. 2 (23), pp. 23–26. DOI:10.17673/Vestnik.2016.02.5. (In Russian).
11. Fesenko L. N., Vergunov A. I., Shvetsov V. N., Morozova K. M., Kostjukov V. P. [Biosorption-membrane reactor with flat filtering elements: the calculation method]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2017, no. 4, pp. 12–17. (In Russian).
12. Henze M. *Ochistka stochnykh vod. Biologicheskie i khimicheskie protsessy* [Wastewater treatment. Biological and chemical processes. Moscow, Mir Publ., 2004, 480 p.].

УДК 628.166:661.833.322.21



Оборудование ООО НПП «ЭКОФЕС» в области импортозамещения электролизных установок крупнотоннажного производства гипохлорита натрия для обеззараживания воды

С. И. Игнатенко*

** Игнатенко Сергей Иванович, кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе, ООО НПП «ЭКОФЕС» 346421, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, Баклановский проспект, 200В, тел.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: 65613@mail.ru*

Традиционно санитарно-эпидемиологическая безопасность питьевой воды обеспечивается хлорированием, которое продолжает оставаться самым распространенным в мире способом обеззараживания воды в силу санитарно-гигиенической надежности, пролонгированности бактерицидного действия, относительной простоты и экономичности. Однако при использовании жидкого хлора бесспорной остается проблема его транспортировки через населенные территории и хранения многотонных запасов на водоочистных станциях. Альтернативным жидкому хлору дезинфектантом общепризнан низкоконтрированный электролитический гипохлорит натрия, производимый на месте потребления путем электролиза раствора поваренной соли. Те, кто использует иностранные технологии и электролизные аппараты, попадают в зависимость от зарубежного сервиса и ремонта, а также от поставок импортных комплектующих и расходных материалов, что вызывает серьезные финансовые трудности. Кроме того, иностранные компании при производстве гипохлорита натрия используют глубоко

умяченную Na-катионированную воду и специальную соль не ниже марки «Экстра». Успешное продвижение высокопроизводительных отечественных электролизеров в сфере импортозамещения стало возможным лишь с учетом требований водоканалов на использование максимально дешевого и доступного сырья (поваренная соль не выше первого сорта), а также гарантируемого поставщиком сервиса и устранения производителем в кратчайшие сроки непредвиденных остановок оборудования, возникающих аварийных ситуаций или последствий форс-мажорных обстоятельств. Налаженное в России (ООО НПП «ЭКОФЕС») производство электролизеров большой мощности, не уступающих по своим технико-экономическим показателям иностранным аналогам, позволит полностью отказаться от зарубежных поставок и реализовать импортозамещение данного рода оборудования отечественным производителем.

Ключевые слова: низкоконтрированный электролитический гипохлорит натрия, электролизная установка, декарбонизация, солерастворитель, безотходная технология.

ADVANCED TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT

Equipment manufactured by EKOFES SPE LLC in the field of import phaseout of electrolyzers for the large-scale production of sodium hypochlorite for water disinfection

S. I. Ignatenko*

** Ignatenko Sergei. Ph. D. (Engineering), Deputy Director for Science, EKOFES SPE LLC 200B Baklanovskii Ave., 346421, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: 65613@mail.ru*

Traditionally the sanitary and epidemiologic safety of drinking water is ensured by chlorination that continues to be the most widely used method of water disinfection in the world owing to its sanitary-hygienic reliability, prolonged bactericidal action, relative simplicity and economic efficiency. However, while using liquid chlorine, the problem of its transportation through populated areas and storage of multi-tonnage stocks at the water treatment facilities remains apparent. Low-concentration electrolytic sodium hypochlorite produced at the point of consumption by electrolysis of sodium chloride solution is generally recognized as an alternative disinfectant to liquid chlorine. Those who use foreign technologies and electrolyzers become contingent on foreign service and repair, as well as on the supply of imported components and consumables which causes serious financial difficulties. In addition, foreign companies in the

production of sodium hypochlorite use deep-softened Na-cationized water and special salt not lower than Extra brand. The successful promotion of high-efficiency domestic electrolyzers in the field of import phaseout became possible only with taking into account the demands of water utilities for the use of the cheapest and available raw materials (table salt not higher than A-number), as well as for the after-sale service by the supplier and the manufacturer warranty to eliminate unforeseen shutdowns of the equipment, emergency failures or consequences of force majeure in the shortest possible time. The established in Russia (EKOFES SPE LLC) production of high-capacity electrolyzers that are not inferior in their technical and economic performance to foreign counterparts will provide for complete abandoning foreign supplies and implementing import phaseout of this type of equipment by a domestic manufacturer.

Key words: low-concentration electrolytic sodium hypochlorite, electrolyzer, decarbonization, salt dissolver, no-waste technology.

Практика обеззараживания питьевой воды хлорированием, получившая в России становление в Кронштадте (1910 г.) и последующее развитие в Петербурге (1912 г. на Центральной водопроводной станции), практически позволила эффективно обеспечить санитарную безопасность водоснабжения населенных мест. Однако в свете современных требований обеззараживания воды газообразным хлором, завозимым на водоочистные станции в сжиженном виде, имеет ряд недостатков, среди которых самым существенным является способность хлора в случае его утечки поражать не только обслуживающий персонал, но и население прилегающей к водоочистной станции территории. Транспортирование емкостей с хлором и хранение его многотонных запасов на складах представляет реальную опасность для городов и населенных пунктов. Это обстоятельство стало решающим при отказе от традиционного хлорирования при подготовке питьевой воды в пользу электролитического гипохлорита натрия (ГХН), получаемого на месте потребления путем электролиза раствора поваренной соли.

Метод электролитического получения раствора гипохлорита натрия известен с конца XIX века и хорошо изучен. В силу ряда преимуществ он по-прежнему остается перспективным и в последнее время находит все более широкое практическое применение, постоянно совершенствуясь и модернизируясь в направлении повышения эколого-экономических показателей технологического процесса.

В Ростовской области, одной из первых в России, начался и продолжается процесс постепенного перевода водоочистных станций с жидкого хлора на ГХН. В декабре 2008 г. на очистных сооружениях Центрального водопровода г. Ростова-на-Дону (ОСВ-1) была пущена в эксплуатацию первая крупная отечественная электролизная станция производительностью 1 т/сут по эквивалентному хлору с электролизным оборудованием производства ООО НПП «ЭКОФЕС». На момент пуска эта станция по мощности стала второй в России после Санкт-Петербурга (рис. 1) [1].

Более чем десятилетний положительный опыт эксплуатации крупнейшей отечественной электролизной станции на ОСВ-1 г. Ростова-на-Дону открыл реальную перспективу полного импортозамещения российским электролизным оборудованием при крупнотоннажном производстве ГХН.

До некоторого времени сдерживающим фактором развития отечественных установок по получению низкоконцентрированного ГХН являлась их невысокая производительность по вырабатываемому активному хлору. Вследствие этого водоочистные станции столкнулись с дилеммой: либо установка пакета, состоящего из десятков параллельно работающих мелких электролизеров, либо приобретение более производительных единичных импортных дорогостоящих аппаратов. В России самые мощные электролизные установки производства фирмы *Newtec* работают



Рис. 1. Четыре электролизных установки «Хлорэфс» УГ-25МК-250 производительностью 250 кг/сут по активному хлору каждая для обеззараживания питьевой воды (2008 г.)

в Санкт-Петербурге (водопроводные станции: «Северная» — 3,5 т/сут и «Южная» — 4,5 т/сут по эквивалентному хлору) [2]; в г. Иваново (две установки по 680 кг/сут, фирма *Grundfos/Alldos*); в г. Набережные Челны (два электролизера НСТ-1500 по 680 кг/сут производства *Severn Trent De Nora*); в г. Уфе (Северный инфильтрационный водозабор, три установки по 113 кг/сут, фирма *Walles & Tiernan*).

С другой стороны, те, кто использует иностранные технологии, неизбежно попадают в зависимость от зарубежного сервиса и ремонта, а также от поставок импортных комплектующих и расходных материалов (прежде всего крайне дорогих окисно-иридиево-рутениево-титановых анодов с гарантийным сроком эксплуатации металлооксидного покрытия 2–3 года). Это вызывает серьезные финансовые трудности и некоторую неуверенность у импортоприобретателей, особенно обострившиеся в сегодняшних условиях нарастающих санкций со стороны стран Евросоюза. Кроме того, все иностранные компании, а вслед за ними и российские фирмы при производстве гипохлорита натрия используют глубоко умягченную воду и специальную соль (таблетированную или марки «Экстра», в крайнем случае высшего сорта), не содержащую кальция и магния, что удорожает процесс на 30–40%. И если воду нетрудно умягчать на месте ее использования (как правило, электролизные станции зарубежного образца поставляются только в комплекте с Na-катионитовыми фильтрами), то соль марки «Экстра» в России не производится (ближайший поставщик «Мозырьсоль», Белоруссия), и ее цена в 3–5 раз выше украинской («Артемсоль»), астраханской, илецкой и др.

При сравнительной схожести в мировой практике технологий электролитического получения гипохлорита натрия конкурентоспособность электролизных установок производства ООО НПП «ЭКОФЕС», а, следовательно, перспективы их широкомасштабного применения определяются в основном: возможностью применения соли любого качества; энергосбережением; расходами на подготовку воды для рабочего солевого раствора; безотходностью технологического цикла, не требующего проведения дополнительных природоохранных мероприятий; безопасностью и надежностью производства гипохлорита натрия.

Исходя из этих положений, основные научно-технические решения, принятые при разработке технологии производства гипохлорита натрия на крупнейшей на Юге России станции очистки питьевой воды (Александровские ОСВ г. Росто-

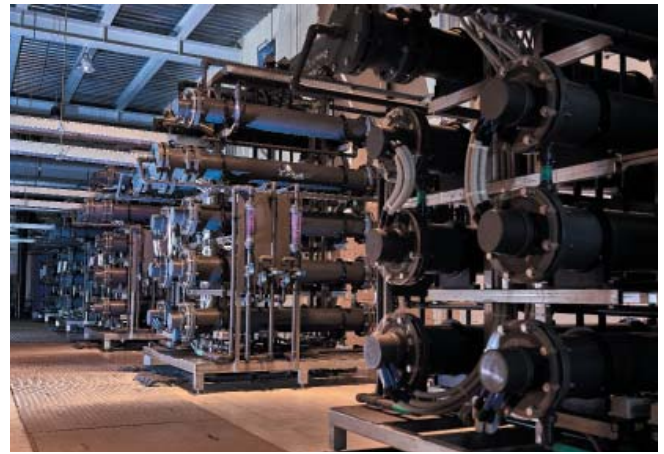


Рис. 2. Электролизная станция на Александровских ОСВ с семью установками «Хлорэфс» производительностью 7 т/сут по эквиваленту хлора для обеззараживания питьевой воды г. Ростова-на-Дону (2014 г.)

ва-на-Дону) [3; 4], заключались в следующем. При разработке электролизных систем реализуется модульный принцип: имеется модельный ряд электролизеров различной мощности, с помощью которого масштабируется производительность всей установки путем подбора необходимого количества электролитических аппаратов определенной модели. Экономически целесообразно использование возможно меньшего числа отдельных аппаратов, что значительно облегчает монтаж, техническое обслуживание, автоматизацию и управление установкой. Также повышается надежность работы установки и сокращается регламент ликвидации нештатных или аварийных ситуаций.

За основу электролизного узла на Александровских ОСВ принят специально разработанный новый проточный электролизер «Хлорэфс» УГ-25МК-1000 производительностью 1 т/сут эквивалентного хлора (всего на станции шесть рабочих электролизных модулей и один резервный), который состоит из двух параллельно работающих автономных модулей (по 500 кг/сут) с индивидуальными блоками питания (рис. 2).

Производство ГХН осуществляется по непрерывной схеме. В электролизном модуле применяется каскад из проточных, последовательно расположенных электролитических аппаратов с биполярными электродами в виде пластин, помещенных в общий цилиндрический корпус из полихлорвинила. Это обеспечивает однородность потока электролита, равномерную скорость его прохождения через каждый аппарат и, соответственно, высокую эффективность электрохимических процессов на катоде и аноде. Аппараты этой конструкции зарекомендовали себя исключительно с позитивной стороны

в промышленном производстве ГХН на ОСВ-1 Центрального водопровода г. Ростова-на-Дону. По аналогичной схеме работают проточные электролизные аппараты фирмы *Newtec* (Санкт-Петербург), *Grundfos/Alldos* (Иваново) и *Wallace & Tiernan* (Уфа).

Как известно, потери выхода по току на катодное восстановление и электрохимическое окисление гипохлорита натрия на аноде снижаются приблизительно на 2% с понижением температуры на 1 °С. Поэтому для снижения энергозатрат между третьей и четвертой секциями электролизера последовательно по ходу движения солевого раствора расположен теплообменник, который в жаркое время года охлаждает раствор полученного гипохлорита натрия, а в холодный период — подогревает поступающий в первую секцию электролизного модуля солевой раствор.

Немаловажным преимуществом электролизной станции перед зарубежными аналогами, помимо меньшей стоимости, является возможность использования относительно низкосортной поваренной соли и, соответственно, в несколько раз более дешевой. Укажем при этом, что все предлагаемые на российском рынке импортные электролизные установки известных иностранных фирм работают только на глубоко умягченной воде и соли марки «Экстра» или в крайнем случае высшего сорта. Применение же соли пониженной сортности вызывает вторичное насыщение солями жесткости уже умягченной воды и, как следствие, происходит обрастание электродов карбонатными отложениями в считанные часы. Также отметим, что применяемая в установках *Newtec*, *Grundfos/Alldos*, *OSEC* и др. система умягчения воды Na-катионированием требует дополнительного потребления воды и соли на регенерацию катионита. Кроме того, этими установками не решается проблема очистки (или утилизации) отработанных высококонцентрированных хлоридно-кальциевых регенерационных растворов, а также взрыхляющей и отмывочной воды.

Электролизная установка Александровских ОСВ работает на низкосортной (и дешевой) соли, используя метод декарбонизации рабочего солевого раствора, приготовленного на неумягченной водопроводной воде. При этом реализуется наиболее простая, значительно менее затратная и безотходная (какие-либо сбросы отсутствуют) технология удаления осадкообразующего иона гидрокарбоната путем подкисления воды до pH 4–4,2 с переводом HCO_3^- в свободную угольную кислоту и последующей отдувкой ее в пленочном дегазаторе.

Такая технология подготовки солевых растворов впервые была реализована на электролизной станции ОСВ Центрального водопровода Ростова-на-Дону и в течение двенадцати лет эксплуатации демонстрирует свою высокую эффективность и надежность.

Приготовление рабочего 3%-ного раствора соли осуществляется по следующей схеме: насыщенный солевой раствор готовится на водопроводной воде, затем насосом-дозатором подается в трубопровод водопроводной воды с доведением концентрации NaCl до 3%. В тот же трубопровод дозируется 5%-ная соляная кислота для доведения величины pH до значения 4–4,5. Подкисленный рабочий 3%-ный солевой раствор подается в декарбонизатор (пленочный дегазатор), где свободная двуокись углерода отдувается воздухом с удельным расходом 15 м³/м³ дегазируемой воды. Концентрация свободной двуокиси углерода в солевом растворе снижается со 150–170 до 3–5 мг/л. Гидрокарбонат на выходе из дегазатора практически отсутствует. Дегазированный и декарбонизированный солевой раствор направляется на электролизную установку. Предлагаемая технология декарбонизации солевого раствора защищена патентом на полезную модель [5].

Приготовление насыщенного раствора соли производится в сатураторе путем растворения хлорида натрия в неподвижном слое соли в режиме естественной конвекции и фильтрации. Проходя через слой поваренной соли, получаемый рассол собирается дренажным коллектором и далее насосом подается на напорный механический фильтр, загруженный кварцевым песком, для глубокой очистки рассола от нерастворимых примесей. Объем сатуратора рассчитан на разовую загрузку в него 10 т поваренной соли с получением раствора 26%-ной концентрации.

В зарубежных технологиях промывка сатуратора от осевших в нем нерастворимых примесей не предусмотрена, поскольку технология предполагает использование только высокосортной соли, квалифицируемой как химически чистая и свободной от каких-либо посторонних включений. В нашем случае при использовании соли первого сорта содержание примесей может составлять от 1 до 2%. Поэтому технология включает и периодическую промывку солерастворителя обратным током воды (снизу вверх по типу скорых водопроводных фильтров), подаваемой в дренаж из хозяйственно-питьевого водопровода.

Сооружения повторного использования промывных вод сатуратора разработаны в виде по-

следовательно расположенных вертикальной песколовки и отстойника промывных вод периодического действия. Удаление песка из приемка песколовки производится по мере его заполнения песковым насосом с подачей пульпы на пескоотмывочную машину со шнековой выгрузкой отмытого песка в сменный контейнер.

Отстойник промывных вод конструктивно представляет собой горизонтально расположенную цилиндрическую емкость с уклоном днища к грязевому приемку. Отбор осадка из приемка осуществляется периодически по мере накопления путем взмучивания его системой гидросмыва и перекачкой погружным насосом в производственную канализацию водоочистных сооружений (сооружения обработки и повторного использования промывных вод скорых фильтров). Отбор отстоянной воды производится с верхнего уровня при помощи гибкого рукава, закрепленного на поплавке. Вода из отстойника направляется на напорный песчаный фильтр (установлены два попеременно работающих фильтра с автоматической промывкой) и далее возвращается в сатуратор. Промывка фильтров производится водопроводной водой с последующим сбросом в сооружения повторного использования водоочистной станции.

Разработанная технология позволяет возвращать в схему солерастворения практически всю воду, используемую для промывки сатуратора. Отметим, что сброс промывной воды от сатуратора не в специально предназначенные для этой цели сооружения, например в сооружения по обработке и возврату воды от промывки фильтров ВОС, неприемлем по причине высокой минерализации таких стоков по хлориду натрия.

Наконец, имеется еще один вид стоков, подлежащих переводу их в состояние, отвечающее требованиям, предъявляемым к приему в промышленную канализацию ВОС, либо возврату в схему электролиза. Это стоки от промывки электролизеров раствором соляной кислоты. В технологии фирмы *Newtec* (водопроводные станции Санкт-Петербурга: «Северная» — 3,5 т/сут и «Южная» — 4,5 т/сут по эквивалентному хлору) по мере образования на катодных пластинах отложений карбоната кальция проводится периодическая промывка электролизеров в закрытом контуре 4%-ным раствором соляной кислоты. Промывку осуществляют подключением к очередному электролизеру передвижной мобильной установки с размещенной на ней емкостью с кислотой и циркуляционным насосом. В литературе нет информации о месте выпуска от-

ботанной кислоты (так же, как и отработанных солевых регенерационных растворов от Na-катионирования). Возможно, она нейтрализуется (например, известью) и подлежит сбросу в канализацию ВОС.

В технологии электролизной станции, разработанной, спроектированной и смонтированной ООО НПП «ЭКОФЕС», предусмотрено стационарно установленное кислотное хозяйство с подачей 5–7%-ного раствора HCl отдельно на каждый из семи установленных электролизеров. Соляная кислота многократно используется до полной ее нейтрализации, и уже нейтральный раствор насосом возвращается в сатуратор небольшим расходом (по проекту 48 л/ч).

Таким образом, технологии приготовления солевых растворов, подготовки воды для электролиза с целью минимизации катодных отложений, кислотной промывки катодов на запроектированной, смонтированной, пущенной в работу в 2014 г. и в настоящее время крупнейшей в России станции по получению электролитического гипохлорита натрия на ВОС г. Ростова-на-Дону в отличие от импортных технологий являются экологически чистыми и полностью безотходными со 100%-ным использованием или оборотом всех применяемых в технологии реагентов (воды, поваренной соли, соляной кислоты).

В числе крупных отечественных объектов смонтированы и пущены в работу в 2019 г. три установки производства НПП «ЭКОФЕС» производительностью по 250 кг/сут каждая (рис. 3) на Партизанских ВОС с подачей 100 тыс. м³/сут питьевой воды для нужд Симферополя, а также электролизные станции на ВОС Якутска (1500 кг/сут по активному хлору), Волгограда (2000 кг/сут), на канализационных очистных



Рис. 3. Три электролизных установки «Хлорэфс» производительностью по 250 кг/сут каждая на Партизанских ВОС производительностью 100 тыс. м³/сут питьевой воды для нужд г. Симферополя (2019 г.)



Рис. 4. Три электролизных установки «Хлорэфс» производительностью по 500 кг/сут каждая на канализационных очистных сооружениях КОС-2 г. Краснодара (2017 г.)

сооружениях Краснодара КОС-1 (1500 кг/сут) и КОС-2 (1500 кг/сут, рис. 4) и др.

Выводы

Налаженное в России производство электролизеров большой мощности для получения гипохлорита натрия, не уступающих по своим технико-экономическим показателям иностранным аналогам, а в технологическом плане их превосходящим, позволит полностью отказаться от импортных поставок и реализовать импортозамещение данного рода оборудования отечественным производителем. Разработанные ООО НПП «ЭКОФЕС» технологии приготовления солевых растворов, подготовки воды для электролиза с

целью минимизации катодных отложений, кислотной промывки катодов от карбонатных отложений в отличие от зарубежных являются экологически чистыми и полностью безотходными со 100%-ным использованием или оборотом всех применяемых в технологии реагентов (воды, поваренной соли, соляной кислоты).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фесенко Л. Н., Скрябин А. Ю., Игнатенко С. И. Опыт применения гипохлорита натрия при обеззараживании воды на очистных сооружениях Центрального водопровода г. Ростова-на-Дону // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. № 9. С. 46–51.
2. Кинебас А. К., Нefeldова Е. Д., Бекренев А. В. Обеззараживание воды низкоконцентрированным гипохлоритом натрия на водопроводных станциях Санкт-Петербурга // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 3. С. 24–29.
3. Фесенко Л. Н., Игнатенко С. И., Скрябин А. Ю., Пчельников И. В. Пути решения экологичности и безотходности производства электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания питьевых вод // Водоочистка. 2014. № 3. С. 9–16.
4. Фесенко Л. Н., Скрябин А. Ю., Игнатенко С. И., Федотов Р. В. Обеспечение безотходности и экологичности технологии производства гипохлорита натрия на установках «Хлорэфс» // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. № 8. С. 25–29.
5. Пат. 188821, РФ, МПК С01В 11/06. Установка для получения раствора гипохлорита натрия / Скрябин А. Ю., Фесенко Л. Н., Фесенко А. Л., Игнатенко С. И., Черкесов А. Ю. // Изобретения. Полезные модели. 2019. № 12.

REFERENCES

1. Fesenko L. N., Skriabin A. Iu., Ignatenko S. I. [The experience of using sodium hypochlorite for water disinfection at the water treatment facilities of the Central Water Supply System of Rostov-on-Don]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2009, no. 9, pp. 46–51. (In Russian).
2. Kinebas A. K., Nefeldova E. D., Bekrennev A. V. [Water disinfection with low concentration sodium hypochlorite at the water treatment plants of Saint-Petersburg]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2010, no. 3, pp. 24–29. (In Russian).
3. Fesenko L. N., Ignatenko S. I. Skriabin A. Iu. [Addressing the issues of environmental compatibility and no-waste production of electrolytical sodium hypochloride for drinking water disinfection]. *Vodoochistka*, 2014, no. 3, pp. 9–16. (In Russian).
4. Fesenko L. N., Skriabin A. Iu., Ignatenko S. I., Fedotov R. V. [Ensuring the wastelessness and environmental compatibility of sodium hypochlorite production in Chlorefs units]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaia Tekhnika*, 2011, no. 8, pp. 25–29. (In Russian).
5. Skriabin A. Iu., Fesenko L. N., Fesenko A. L., Ignatenko S. I., Cherkesov A. Iu. [Pat. 188821, RF, IPC C01B 11/06. Unit for the preparation of sodium hypochlorite solution]. *Izobretenia. Poleznye Modeli*, 2019, no. 12. (In Russian).



Исследование коррозионных и электрохимических свойств анодных покрытий в условиях хлорного электролиза

В. А. Гузий*

* Гузий Владимир Анатольевич, кандидат технических наук, заместитель директора по инновационным технологиям, ООО НПП «ЭКОФЕС»
346421, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, Баклановский проспект, 200В,
тел.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: 65613@mail.ru

Для очистки и обеззараживания воды традиционно применяются различные окислители, как правило, хлорсодержащие продукты, в числе которых низкоконцентрированный гипохлорит натрия, получаемый электролизом водного раствора поваренной соли на месте потребления. Наибольшее влияние на эффективность электролиза (выход активного хлора по току), электрические и электрохимические показатели, экономичность протекания процесса и его эксплуатационный регламент, конструкцию аппаратов и их долговечность оказывает материал анода, основное требование к которому — его химическая стойкость в режиме анодной поляризации в химически активной среде. Наиболее широкое практическое применение в качестве малоизнашиваемых анодов получили окисно-рутениево-титановые. Снижение скорости непрерывного уменьшения толщины активного слоя и потери оксида рутения возможно достичь применением трехкомпонентного покрытия анода с добавлением

металла платиновой группы — иридия. Трехкомпонентные покрытия анодов, содержащие иридий (окисно-иридиево-рутениево-титановые аноды), при процентно-массовом соотношении иридия к рутению 80:20 увеличивают коррозионную стойкость анодов (срок службы) в 8 раз. С увеличением содержания оксида иридия анодные покрытия работают с меньшими затратами электроэнергии, необходимой для генерирования гипохлорита натрия, вследствие более низкого напряжения на электролизере. Определена коррозионная стойкость анодов с разной закладкой оксидов рутения и иридия, а также их характеристики: выход хлора по току, напряжение на ячейке, динамика роста концентрации активного хлора в растворе.

Ключевые слова: оксидные покрытия, иридий, рутений, низкоконцентрированный гипохлорит натрия, коррозионная стойкость анодов, выход хлора по току, электролиз 3%-ного раствора поваренной пищевой соли.

Study of the corrosion and electrochemical properties of anodic coatings in conditions of chlorine electrolysis

V. A. Guzii*

* Guzii Vladimir, Ph. D. (Engineering), Deputy Director for Innovative Technologies, EKOFES SPE LLC
200B Baklanovskii Ave., 346421, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: 65613@mail.ru

Traditionally for water purification and disinfection various oxidizing agents have been used, usually chlorine-containing products including low-concentration sodium hypochlorite obtained by electrolysis of aqueous solution of table salt at the point of consumption. The greatest influence on the electrolysis efficiency (current active chlorine yield), electrical and electrochemical performances, effectiveness of the process and operational practices, design of devices and their durability is exerted by the anode material; the main requirement to it being the chemical resistance in the mode of anodic polarization in the chemically active environment. Ruthenium-titanium oxide anodes have become widely used in practice owing to their high-wearing properties. A decrease in the rate of continuous decrease in the thickness of the active layer and the loss of ruthenium oxide can be achieved by using a three-component coating of the anode with the addition of a platinum group metal — iridium. Three-component coatings of anodes containing iridium (iridium-ruthenium-titanium oxide anodes), with a mass percentage of iridium to ruthenium of 80:20 provide for 8-fold increasing the corrosion resistance of the anodes (service life). As the iridium oxide concentration increases, the anode coatings consume less energy for generating sodium hypochlorite owing to the lower voltage across the electrolyzer. The corrosion resistance of anodes with different ruthenium and iridium oxide fills as well as their characteristics, i. e. chlorine yield in terms of current efficiency, electrolyzer voltage, dynamics of active chlorine concentration increase were determined.

Key words: oxide coatings, iridium, ruthenium, low-concentration sodium hypochloride, corrosion resistance of anodes, current chlorine yield, electrolysis of 3% solution of table salt.

Введение

Низкоконцентрированный гипохлорит натрия (ГХН) получают электролизом хлоридных растворов в бездиафрагменных электролизерах [1]. Как известно [1–3], количество образующегося при электролизе ГХН зависит от материала анода, концентрации хлоридов в растворе, анодной плотности тока, характера движения электролита, его температуры и режима протекания электролиза. Наибольшее влияние на эффективность электролиза, электрические и электрохимические параметры, экономичность процесса и его эксплуатационный регламент, конструкцию аппаратов и их долговечность оказывает материал анода [3]. Поскольку аноды работают в химически активной среде, основное требование к материалу анодно-поляризуемого электрода — его химическая стойкость.

Малоизнашиваемые аноды типа ОРТА (окисно-рутениево-титановые) обладают рядом преимуществ: высокие селективные и электрокаталитические свойства, механическая и коррозионная стойкость [1; 3]. Однако ОРТА, как и другие аноды, не лишены недостатков, основной из которых — ограниченный срок службы, связанный с непрерывным уменьшением толщины активного покрытия при электролизе и, как следствие, необратимой потерей оксида рутения [1; 3; 4–6]. Одним из элементов, входящих в состав покрытия электродов, который способен продлить срок службы анода, является металл платиновой группы — иридий [7].

Отсутствие исследований покрытий ОИРТА (окисно-иридиево-рутениево-титановый анод) и ОРТА при работе на искусственном сырье — 3%-ном растворе NaCl обусловило необходимость проведения настоящих экспериментов.

Цель исследований — оценка коррозионных и электрохимических свойств оксидных покрытий анодов, технологических и энергетических показателей производства низкоконцентрированного гипохлорита натрия при электролизе 3%-ного раствора поваренной соли.

Материалы и методы исследований

В исследованиях определяли коррозионную стойкость анодов с разным массовым соотноше-

нием металлов (рутений, иридий) в покрытии. В качестве анодного покрытия использовали смесь оксидов металлов платиновой группы, полученных из $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ и H_2IrCl_6 в комбинации с TiCl_4 . Суммарная масса драгоценных металлов в покрытии была постоянной — 7,5 г/м². В опытах варьировали соотношение рутения и иридия в интервале от 0 до 100% с шагом 10%, масса TiO_2 во всех покрытиях составляла 2 г/м². В качестве катода и основы анода использовали титан марки ВТ1-0 толщиной 1 мм.

Испытания коррозионной стойкости анодного покрытия проводили в 1,5М растворе H_2SO_4 при плотности тока 30000 А/м² по методике, изложенной в [8]. Испытательный стенд включал электрохимическую ячейку объемом 300 мл, блок питания и контроля напряжения, систему вентиляции. Вольтамперные характеристики анодного материала обрабатывали и систематизировали с помощью специально разработанного программного обеспечения. Время работы покрытия определяли по достижению предельного напряжения на ячейке — 6 В.

Эксперименты проводили с трехкратной повторяемостью, достоверность полученных результатов проверяли методами математической статистики с доверительной вероятностью 0,95 [9].

Результаты исследований

Коррозионную стойкость оценивали по двум основным показателям: время работы покрытия и характер изменения напряжения при электролизе. Результаты испытаний коррозионной стойкости анодов в зависимости от процентного содержания Ir и Ru в покрытии представлены в [таблице](#), из которой следует, что соотношение иридия и рутения в покрытии существенно влияет на среднюю коррозионную стойкость анода. Так, наибольшее время работы (25 часов) отмечено при процентно-массовом соотношении Ir к Ru 80:20 (анод № 9), наименьшее (3 часа) — при минимальном содержании иридия 10% или его полном отсутствии (анод № 1 и 2).

Рост напряжения на электрохимической ячейке при электролизе характерен для всех образцов, при этом по мере увеличения процент-

Показатель	Номер анода										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Содержание Ir в покрытии: г/м ²	0	0,75	1,5	2,25	3	3,75	4,5	5,25	6	6,75	7,5
%	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Средняя коррозионная стойкость, ч	3	2,38	3,28	4,49	6,29	9	11,48	13	25	22	19

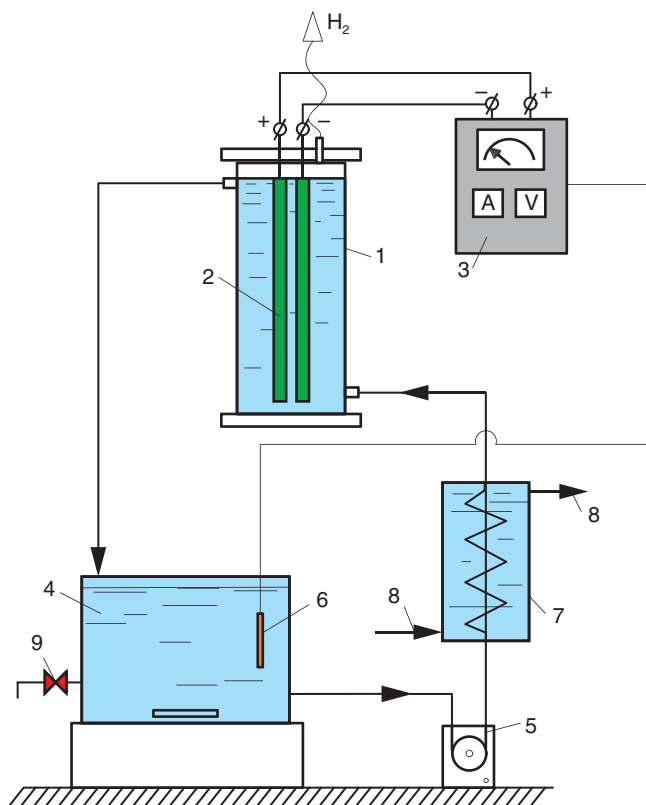


Рис. 1. Схема экспериментальной установки
1 – электролизная ячейка; 2 – исследуемый анод; 3 – блок питания; 4 – промежуточная емкость; 5 – циркуляционный перистальтический насос; 6 – датчик температуры; 7 – холодильник; 8 – патрубки подвода и отвода охлаждающей воды; 9 – проботборник

ного содержания иридия в покрытии продолжительность работы анода возрастает.

Изучение электрохимических характеристик электрокаталитических покрытий анодов вели на установке циркуляционного типа (рис. 1) с объемом 300 мл 3%-ного NaCl, анодной плотностью тока 1000 А/м². Температуру электролита поддерживали термостатированием на уровне 20 ± 1 °С. Во время электролиза измеряли напряжение на электролитической ячейке и концентрацию активного хлора в растворе по стандартным методикам (ГОСТ 18190-72 «Вода питьевая. Методы определения содержания активного хлора»). Размер электродов – 60×10 мм. Источником напряжения служил инверторный блок питания марки GW INSTEK 3610 с системой автоматического поддержания заданного тока. После каждого опыта электроды обрабатывали 3%-ным раствором соляной кислоты для удаления карбонатных отложений и промывали в дистиллированной воде.

Результаты исследований влияния состава покрытия анода на количество образующегося ГХН представлены на рис. 2 в виде зависимости изменения концентрации активного хлора во времени при электролизе 3%-ного раствора

поваренной соли для анодов с разной закладкой иридия и рутения в оксидном слое.

В 3%-ном солевом растворе в течение первых 240 минут электролиза кривые «концентрация активного хлора – время процесса» расположены в плотном пучке, а далее происходит их разделение (рис. 2). При этом на анодах с содержанием рутения до 80% (№ 1–8) происходит дальнейший прирост концентрации, а на остальных (№ 9–11) – снижение. В 3%-ном солевом растворе максимальная концентрация по хлору составила 13,5 г/л на анодах № 1 и 2 с отсутствием иридия или минимальным его содержанием.

На образование целевого продукта – ГХН заметно влияет состав анодного покрытия. Так, кривая выхода активного хлора на аноде с закладкой иридия 100% (№ 11) расположена ниже всех остальных зависимостей, а наибольший прирост концентрации наблюдается при 100%-ном содержании рутения на аноде № 1 (ОРТА).

Состав покрытий анодов (ОРТА или ОИРТА) при электролизе 3%-ного раствора поваренной соли до концентрации 10–12 г/л существенно не влияет на прирост активного хлора в растворе (рис. 2). При необходимости получения концентраций по активному хлору более 12 г/л на 3%-ном солевом растворе следует использовать покрытия с минимальным содержанием иридия или без него (0–20%).

Кроме влияния вида металла в оксидном покрытии анода на образование активного хлора при электролизе экономически значимым показателем является величина напряжения на

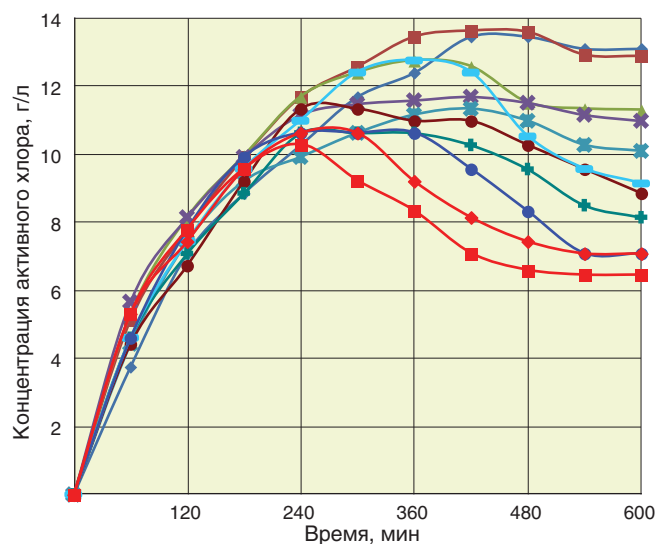


Рис. 2. Зависимость концентрации активного хлора от продолжительности электролиза 3%-ного раствора поваренной соли на анодах

Процентное соотношение Ir/Ru: ◆ 0/100; ■ 10/90; ▲ 20/80; * 30/70; ◆ 40/60; ● 50/50; ◆ 60/40; ◆ 70/30; ◆ 80/20; ◆ 90/10; ◆ 100/0

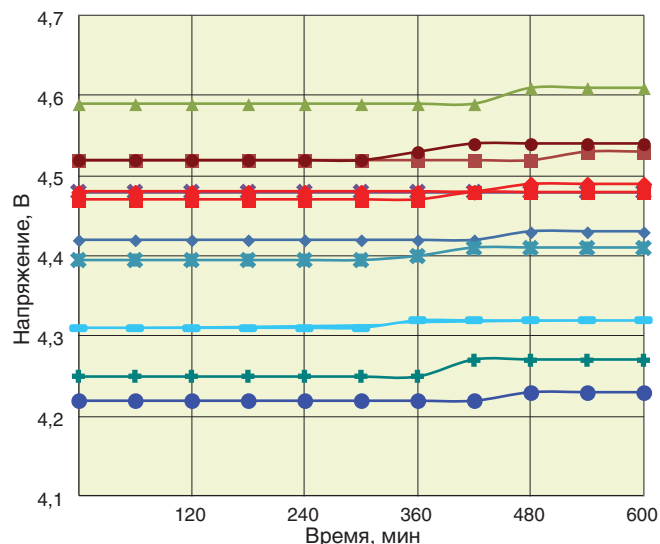


Рис. 3. Изменение напряжения на электролитической ячейке при электролизе 3%-ного раствора поваренной соли на анодах

Процентное соотношение Ir/Ru: ◆ 0/100; ■ 10/90; ▲ 20/80; ◆ 30/70; ◆ 40/60; ◆ 50/50; ◆ 60/40; ◆ 70/30; ◆ 80/20; ◆ 90/10; ◆ 100/0

электролизере. Изменение напряжения на ячейке во времени при электролизе представлено на рис. 3, где видна схожесть характера изменения напряжения в обоих растворах. Аноды показывают относительно широкий диапазон варьирования напряжений в 3%-ном растворе — 4,2–4,7 В. Рабочее напряжение электродов, содержащих иридий, на 0,3–0,4 В ниже, чем у электродов, покрытых только рутением. На практике предпочтителен электролиз с минимально возможным рабочим напряжением, при этом очевидно, что энергетические затраты будут напрямую связаны с составом активного покрытия. Так, минимальное напряжение было зафиксировано на аноде № 9 (80% иридия).

Таким образом, можно констатировать, что включение иридия в оксидное покрытие титановых анодов определенно влияет на их коррозионные, электрохимические и энергетические характеристики.

Выводы

1. Включение иридия в анодное рутениево-титановое оксидное покрытие при процентно-массовом соотношении иридия к рутению 80:20

увеличивает коррозионную стойкость анодов в 8 раз.

2. При увеличении содержания оксида рутения значительно возрастает выход по хлору.

3. Анодные покрытия, содержащие в основной массе иридий, работают с меньшими затратами электроэнергии, необходимой для производства гипохлорита натрия, вследствие более низкого напряжения на электролизере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фесенко Л. Н., Денисов В. В., Скрябин А. Ю. Дезинфектант воды — гипохлорит натрия: производство, применение, экономика и экология / Под редакцией В. В. Денисова. — Ростов-на-Дону: Издательство СКНЦ ВШ ЮФУ, 2012. 246 с.
2. Медриш Г. Л., Тейшева А. А., Басин Д. Л. Обеззараживание природных и сточных вод с использованием электролиза. — М.: Стройиздат, 1982. 81 с.
3. Якименко Л. М. Электрохимические процессы в химической промышленности: производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. — М.: Химия, 1981. 280 с.
4. Горбачев А. К., Бровин А. Ю., Тульский Г. Г., Ваулина Е. Н. Влияние анодного материала на процессы электрохимического синтеза растворов гипохлорита натрия // Вопросы химии и химической технологии. 2003. № 1. С. 112–116.
5. Коварский Н. Я., Гребень В. П., Драчев Г. Ю. Получение концентрированных растворов гипохлорита из морской воды электролизом с применением металлооксидных анодов // Химия и технология воды. Т. 11. № 1. С. 63–66.
6. Кульский Л. А., Слипенченко А. В., Мацкевич Е. С. Особенности работы гипохлоритных электролизеров при низких концентрациях хлоридов в воде // Химия и технология воды. 1988. Т. 10. № 5. С. 438–441.
7. Небурчилов В. А. Коррозионно-электрохимическое поведение металлоксидных анодов на основе диоксида иридия в условиях хлорного электролиза: Дисс. ... канд. техн. наук. — М., 2003. 168 с.
8. Пат. 2379380, РФ. МПК C25B 11/10. Высокоэффективное анодное покрытие для получения гипохлорита / Карлсон Р. К., Моутс М. С., Харди К. Л. // Изобретения. Полезные модели. 2010.
9. Адлер Ю. П., Маркова Ю. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. — М.: Наука, 1976. 279 с.

REFERENCES

1. Fesenko L. N., Denisov V. V., Skriabin A. Yu. *Dezinfektant vody — gipokhlorit natriia: proizvodstvo, primenenie, ekonomika i ekologiya* [Sodium hypochlorite as a disinfectant: production, application, economics and ecology. Under the editorship of V. V. Denisov. Rostov-on-Don, SKNTS VSH IUFU Publ., 2012, 246 p.].
2. Medrish G. L., Teisheva A. A., Basin D. L. *Obezrazhivanie prirodnykh i stochnykh vod s ispol'zovaniem elektroliz.* [Disinfection of natural and waste water with the use of electrolysis. Moscow, Stroiizdat Publ., 1982, 81 p.].

3. Iakimenko L. M. *Elektrokhimicheskie protsessy v khimicheskoi promyshlennosti: proizvodstvo vodoroda, kisloroda, khloro i shchelochei* [Electrochemical processes in the chemical industry: production of hydrogen, oxygen, chlorine and alkalies. Moscow, Khimiia Publ., 1981, 280 p.].
4. Gorbachev A. K., Brovin A. Iu., Tul'skii G. G., Vaulina E. N. [Impact of anode material on the processes of electrochemical synthesis of sodium hypochlorite solutions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2003, no. 1, pp. 112–116. (In Russian).
5. Kovarskii N. Ia., Greben' V. P., Drachev G. Iu. [Production of hypochlorite solutions from the sea water by electrolysis with the use of metal-oxide anodes]. *Khimiia i Tekhnologiya Vody*, v.11, no. 1, pp.63–66. (In Russian).
6. Kul'skii L. A., Slipchenko A. V., Matskevich E. S. [Specific features of the operation of hypochlorite electrolyzers at low concentrations of chlorides in water]. *Khimiia i Tekhnologiya Vody*, 1988, v. 10, no. 5, pp. 438–441. (In Russian).
7. Nebuchillov V. A. *Korroziionno-elektrokhimicheskoe povedenie metalloksidnykh anodov na osnove dioksida iridiia v usloviakh khlornogo elektroliza* [Corrosion-electrochemical behavior of metal-oxide anodes based on iridium dioxide in conditions of chlorine electrolysis. Synopsis of a thesis for Ph. D. degree in Engineering. Moscow, 2003, 168 p.].
8. Karlson R. K., Mouts M. S., Khardi K. L. [Pat. 2379380, RF. IPC C25B 11/10. High-efficient anode coating for producing hypochlorite]. *Izobretenii. Poleznye Modeli*, 2010. (In Russian).
9. Adler Iu. P., Markova Iu. V., Granovskii Iu. V. *Planirovanie eksperimenta pri poiske optimal'nykh uslovii* [Planning experiments while searching for the optimal conditions. Moscow, Nauka Publ., 1976, 279 p.].



ПОЗДРАВЛЯЕМ С ЮБИЛЕЕМ!

2 сентября 2020 г. исполнилось 80 лет АЛЕКСАНДРУ КУЗЬМИЧУ СТРЕЛКОВУ, заведующему кафедрой «Водоснабжение и водоотведение» Академии строительства и архитектуры Самарского государственного технического университета, профессору, доктору технических наук, члену редакционной коллегии журнала «Водоснабжение и санитарная техника», директору Научно-производственной фирмы «ЭКОС».

А. К. Стрелков на протяжении 52 лет работает в СамГТУ, где прошел все ступени – от инженера до заведующего кафедрой. Он руководит образовательной, учебно-методической, научно-исследовательской и организационной работой кафедры. Им подготовлено 12 кандидатов и три доктора технических наук, за последние 5 лет он был руководителем трех аспирантов, которые успешно защитили кандидатские диссертации или подготовили работы к защите. Александр Кузьмич участвует в работе двух советов по присуждению ученых степеней доктора и кандидата наук.

По инициативе Александра Кузьмича Стрелкова на базе университета создан лабораторно-исследовательский комплекс, включающий гидрохимическую и научно-исследовательскую лаборатории кафедры «Водоснабжение и водоотведение». В рамках специальности «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов» организована Всероссийская молодежная научная школа «Чистая вода».

28 лет успешно работает Научно-производственная фирма «ЭКОС», подтверждающая и внедряющая разработки Всероссийской молодежной научной школы «Чистая вода» в проектную и производственную деятельность.

А. К. Стрелков – автор более 400 печатных работ, из которых более 90 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. За 5 лет им изданы учебник, учебно-методические пособия и методические указания по профилю «Водоснабжение и водоотведение».

За вклад в развитие и совершенствование высшего профессионального образования, подготовку высококвалифицированных специалистов Александру Кузьмичу Стрелкову присвоено звание «Почетный работник высшего образования РФ», он является лауреатом премии Правительства РФ в области науки и техники.

Высокий профессионализм, целеустремленность и ответственность Александра Кузьмича Стрелкова заслуживают уважение руководства университета, коллег и студентов.

Уважаемый Александр Кузьмич! Коллеги, редколлегия и редакция журнала «Водоснабжение и санитарная техника» сердечно поздравляют Вас с юбилеем и желают Вам здоровья, счастья, благополучия, творческих успехов и свершений. Пусть Вас всегда окружают преданные друзья и соратники!



НАШИ БУДНИ





Исследование оптимального режима электролиза при получении гипохлорита натрия из средиземноморской воды

И. В. Пчельников¹, Нгуен Тхи Туан Зьеп²



И. В. Пчельников



Нгуен Тхи Туан Зьеп

¹ Пчельников Игорь Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова; руководитель отдела реализации продукции, ООО НПП «ЭКОФЕС»
346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел.: +7 (8635) 26-56-13,
e-mail: pchel'nikov.igor@mail.ru

² Нгуен Тхи Туан Зьеп, аспирант кафедры «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова
346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел.: +7 (8635) 26-56-13,
e-mail: diepqbuni@gmail.com

Представлено теоретическое обоснование, а также результаты исследования по разработке технологии получения низкоконцентрированного гипохлорита натрия прямым электролизом воды Средиземного моря для биоцидной обработки охлаждающего контура атомных и тепловых электростанций. Определены оптимальные технологические параметры протекания процесса. Изучены методы предотвращения образования катодных отложений. Установлено, что при электролизе морской воды с анодной плотностью тока 1000 А/м² возможно достичь максимальной концентрации по активному хлору — 7,9 г/дм³, при 600 А/м² — до 6,8 г/дм³ на оксидных иридиево-рутениеово-титановых

анодах. Выход хлора по току при этом находится в пределах 10%. Показано, что выход хлора по току и удельные затраты электроэнергии на 1 кг вырабатываемого активного хлора достигают своих оптимальных значений (85–90% и 3–3,5 кВт·ч/кг) при концентрации активного хлора в электролизном продукте $2 \pm 0,2$ г/дм³. Это определяет технологическую и экономическую целесообразность получения гипохлорита натрия из морской (океанской) воды.

Ключевые слова: обеззараживание, бездиафрагменный электролиз, низкоконцентрированный гипохлорит натрия, декарбонизация, ингибирование, кислотная промывка, электролиз воды Средиземного моря.

Study of the optimal electrolysis mode while producing sodium hypochlorite from Mediterranean Sea water

I. V. Pchel'nikov¹, Nguyen Thi Tuan Z'ep²

¹ Pchel'nikov Igor, Ph. D. (Engineering), Associate Professor, «Water Management, Utilities and Environmental Protection» Department, Platov South-Russian State Polytechnic University; Head of Sales Department, EKOFES SPE LLC
132 Prosveshcheniia St., 346428, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-56-13,
e-mail: pchel'nikov.igor@mail.ru

² Nguyen Thi Tuan Z'ep, Postgraduate, «Water Management, Utilities and Environmental Protection» Department, Platov South-Russian State Polytechnic University
132 Prosveshcheniia St., 346428, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-56-13,
e-mail: diepqbuni@gmail.com

The theoretical substantiation, as well as the research results of developing the technology for producing low-concentration sodium hypochlorite by direct electrolysis of Mediterranean water for the biocidal treatment of the cooling circuit of nuclear and thermal power plants are presented. The optimal process parameters have been determined. Methods for preventing the formation of

cathode deposits have been studied. It has been established that during the electrolysis of seawater with an anode current density of 1000 A/m² the maximum concentration of active chlorine 7.9 g/dm³ can be achieved; whereas at 600 A/m² — up to 6.8 g/dm³ is achieved on iridium-ruthenium-titanium oxide anodes. The current chlorine yield is within 10%. It has been shown that the current chlorine yield and specific power consumption per 1 kg of generated active chlorine reach their optimum values (85–90% and 3–3.5 kWh/kg) at an active chlorine concentration in the electrolysis product of 2 ± 0.2 g/dm³. This determines the process and economic feasibility of producing sodium hypochlorite from sea (ocean) water.

Key words: disinfection, membraneless electrolysis, low-concentration sodium hypochlorite, decarbonization, inhibition, acid-washing, electrolysis of Mediterranean water.

Использование природных хлоридсодержащих вод в качестве сырья (электролита) существенно упрощает технологическую схему получения гипохлорита натрия (ГХН). Технология прямого электролиза может положительно дополнять действующие на АЭС и ТЭС схемы водоподготовки включением в них этапа получения хлорсодержащего продукта для биоцидной обработки охлаждающей воды. Накопленный мировой опыт практически подтверждает перспективность и экономическую целесообразность применения для биоцидной обработки питьевой и технологической воды низкоконцентрированного электролитического гипохлорита натрия [1–4]. На предприятиях энергетики для предотвращения обрастаний в охлаждающей воде в теплообменных системах признано оптимальным применение электрохлораторных установок, поскольку обеспечение электроэнергией энергоемкого электролизного процесса на АЭС или ТЭС не вызывает дополнительных трудностей [2; 4]. Возможность же использования в технологическом цикле производства ГХН морской воды в качестве сырья делает такую схему биоцидной обработки охлаждающих конденсаторов экономически более целесообразной в сравнении с конкурирующими аналогами.

Практическая востребованность биоцидной обработки воды охлаждающего контура атомной электростанции электрохимическим методом обусловила необходимость проведения исследований прямого электролиза воды Средиземного моря для разработки технологии получения низкоконцентрированного ГХН.

Государственной корпорацией «Росатом» планируется строительство АЭС, где для предотвращения развития морских организмов в охлаждающую конденсаторы паровых турбин воду необходимо постоянно подавать ГХН, генери-

руемый из морской воды. В частности, на АЭС, которая будет размещена вблизи города Эль-Дабаа (Арабская Республика Египет) на побережье Средиземного моря, в составе четырех энергоблоков мощностью 1200 МВт расход охлаждающей морской воды составит 500 тыс. м³/ч.

По данным химического анализа воды Средиземного моря была построена диаграмма гипотетического состава (рис. 1), из которой следует, что основная часть общей минерализации воды (38,42 г/л) представлена хлоридами (более 17 г/дм³). Общая жесткость морской воды составляет 137 мг-экв/дм³, из которых 21 мг-экв/дм³ приходится на ионы кальция и 120,7 мг-экв/дм³ на ионы магния, т. е. в средиземноморской воде магниевая жесткость превышает кальциевую более чем в 6 раз. Из чего следует ожидать, что структура и химический состав осадков, образующихся на поверхности катода при электролизе морской воды и раствора пищевой поваренной соли, будут различаться не только по химическому составу, но и по физическим свойствам [5].

Исследования электролиза воды Средиземного моря проводили на искусственно приготовленном модельном растворе, полученном растворением расчетных навесок солей. Для приготовления модельного раствора были использованы данные диаграммы рис. 1. Исследования проводили при плотности тока 1000 и 600 А/м² при начальной температуре раствора 21 °С. В качестве электродов использовали оксидный иридиево-рутениеово-титановый анод (ОИРТА). Размер электродов — 50×62,4 мм, толщина 1 мм, межэлектродное расстояние 1 мм, материал катода — титан. Рабочая площадь анода и катода составляла по 31,2 см². В ходе эксперимента фиксировали изменение температуры, концентрацию активного хлора, величину pH и напряжение.

Как известно, на прямой электролиз оказывает влияние состав природной воды: концентрация хлоридов, минерализация, жесткость; а также материал электродов, температура раствора и т. д. Для эффективной работы электролизера необходим не только правильный выбор материала покрытия анодов, но и соблюдение оптимальных электрофизических параметров протекания

pH = 7,5	21		120,7		528,1		$\sum K_t = 669,8$ мг-экв/л $\sum A_n = 669,8$ мг-экв/л
	Ca ²⁺		Mg ²⁺		Na ⁺ + K ⁺		
	HCO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻		Cl ⁻		
	2,3		63,5		604		

Рис. 1. Диаграмма химического состава воды Средиземного моря

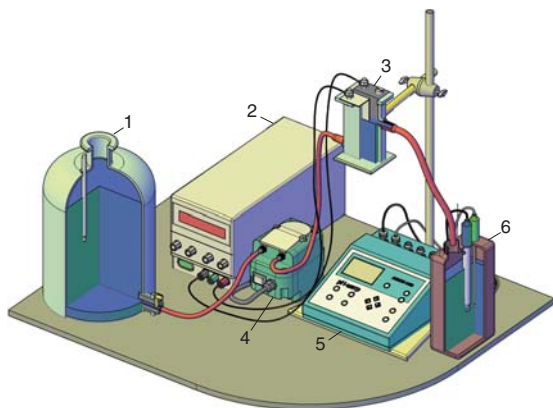


Рис. 2. Схема экспериментальной установки проточного типа

1 – емкость исходной морской воды; 2 – блок питания; 3 – электролизная ячейка; 4 – насос подачи морской воды в электролизную ячейку; 5 – pH-метр со встроенным термометром; 6 – накопитель ГХН

электролиза (анодная плотность тока, расход электролита, мероприятия по предотвращению катодных отложений солей жесткости).

Исследования проводили в два этапа: на первом этапе изучали влияние расхода морской воды (времени электролиза) и плотности тока на концентрацию активного хлора в продукте; на втором – влияние декарбонизации и добавление антискаланта в воду на интенсивность образования катодных отложений.

Схема экспериментальной установки проточного типа приведена на рис. 2.

Как следует из рис. 3, при электролизе с анодной плотностью тока 1000 А/м^2 возможно достичь концентрации по активному хлору до $7,9 \text{ г/дм}^3$. При плотности тока 600 А/м^2 максимальная концентрация по вырабатываемому активному хлору составила $6,8 \text{ г/дм}^3$ при минимально возможном расходе через электролизный аппарат (время электролиза 26 мин).

При плотности тока 1000 А/м^2 и минимальном времени электролиза 0,5 мин был получен максимальный выход хлора по току, при этом концентрация активного хлора составила $1,84 \text{ г/дм}^3$; при плотности тока 600 А/м^2 концентрация $1,8 \text{ г/дм}^3$ была получена при времени электролиза 1 мин с расходом, меньшим в 1,7 раз – $1,32 \text{ л/ч}$ (22 мл/мин).

Эффективность электролиза оценивали по выходу активного хлора по току (рис. 4), который менялся в пределах от 10 до 95% в зависимости от времени пребывания электролита в ячейке. При плотности тока 1000 А/м^2 максимальные значения величин выхода хлора по току (80–95%) были получены при электролизе воды Средиземного моря в интервале времени 0,5–0,9 мин, что соответствовало расходу от

$16,7 \text{ мл/мин}$ (1 л/ч) до $35,5 \text{ мл/мин}$ ($2,13 \text{ л/ч}$). Для плотности тока 600 А/м^2 те же значения выхода хлора по току (80–95%) были получены при времени электролиза 0,5–1,5 мин при расходе электролита от 15 мл/мин ($0,9 \text{ л/ч}$) до 37 мл/мин ($2,22 \text{ л/ч}$). При этом концентрация активного хлора 2 г/дм^3 , получаемая при времени электролиза около 0,5 мин (рис. 3), наблюдается при выходе хлора по току 90–92% (рис. 4), что можно считать весьма неплохим показателем.

С уменьшением времени электролиза температура ГХН снижалась: при плотности тока 600 А/м^2 с 25 до 21°C , при 1000 А/м^2 – с 27 до 24°C . Напряжение менялось в интервале 3,6–4,2 В при 1000 А/м^2 , при 600 А/м^2 находилось в пределах 3,6 В. Динамика изменения величины pH как для 600 А/м^2 , так и 1000 А/м^2 была одинакова: с уменьшением времени электролиза pH повышался от 8 до 8,8.

При электролизе хлоридных растворов эффективность работы возможно оценить не только сравнением выхода хлора по току, но и величиной удельных затрат электроэнергии на 1 кг вырабатываемого активного хлора. Для срав-

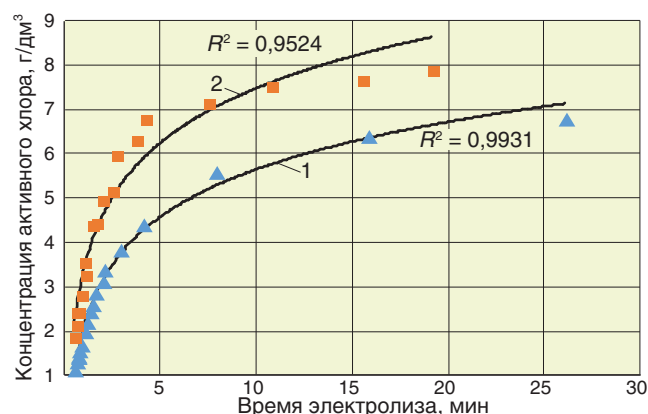


Рис. 3. Зависимость концентрации активного хлора от времени электролиза воды Средиземного моря
Плотность тока, А/м^2 : 1 – 600; 2 – 1000

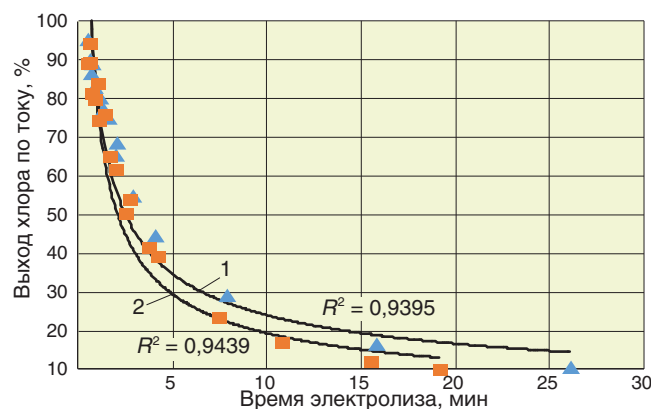


Рис. 4. Зависимость выхода хлора по току от времени электролиза воды Средиземного моря
Плотность тока, А/м^2 : 1 – 600; 2 – 1000

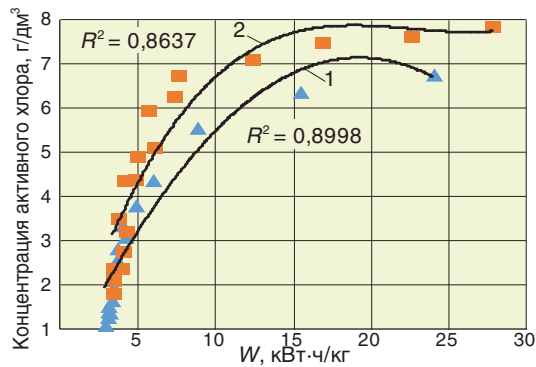


Рис. 5. Зависимость концентрации ГХН от количества электроэнергии, расходуемой на получение 1 кг активного хлора, при электролизе воды Средиземного моря

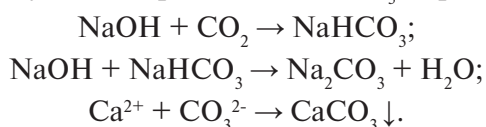
Плотность тока, А/м²: 1 – 600; 2 – 1000

нения расходов электроэнергии, отнесенных к производству 1 кг активного хлора, была построена зависимость в координатах: «концентрация активного хлора – затраты электроэнергии» для двух значений исследуемой плотности (рис. 5). Из графиков следует, что концентрация активного хлора, отвечающая максимальному выходу хлора по току и равная 2 г/дм³, достигается при минимальных удельных энергозатратах 3–3,5 кВт·ч/кг получаемого активного продукта.

Следовательно, для концентрации генерируемого ГХН около 1–2 г/дм³ наблюдается минимальный удельный расход электроэнергии на 1 кг получаемого продукта (рис. 5), при этом и выход хлора по току достигает максимальных показателей – 90% (рис. 4).

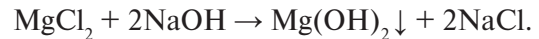
Основная проблема надежности работы электролизеров на морской воде связана с образованием отложений карбоната и сульфата кальция на поверхности катодов аппарата. Установлено, что скорость образования осадков и их структура зависят от плотности тока, состояния поверхности электрода, времени поляризации и химического состава воды [6]. Наибольшее влияние на скорость образования и количество при электролизе солевых растворов оказывает химический состав воды, прежде всего концентрации ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} и растворенного в воде CO_2 .

В щелочном прикатодном пространстве свободная уголекислота CO_2 и ионы гидрокарбоната HCO_3^- взаимодействуют с катионами кальция Ca^{2+} с последующим образованием CaCO_3 по реакциям:



Выделившиеся при электролизе ионы OH^- не только смещают карбонатное равновесие

в область CO_3^{2-} , но и участвуют в образовании $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Для минимизации образования осадка следует удалить из воды ионы жесткости и гидрокарбоната, либо одного из них. Поскольку обычно применяемое Na-катионитовое умягчение водопроводной воды, используемой для приготовления солевых растворов, в случае морской воды неприемлемо (ввиду высокого противоионного эффекта), для снижения интенсивности образования катодных отложений возможно применить декарбонизацию морской воды путем ее подкисления до pH 4–4,1 с переводом иона HCO_3^- в свободную уголекислоту CO_2 и последующей дегазацией уголекислого газа в аппарате барботажного или пленочного типа.

Для получения декарбонизированного раствора морскую воду подкисляли 5%-ной соляной кислотой с доведением pH до значений 4–4,2 и последующей отдувкой выделившегося CO_2 .

Результаты исследований электролиза декарбонизированной морской воды представлены на рис. 6 в виде графика зависимости концент-

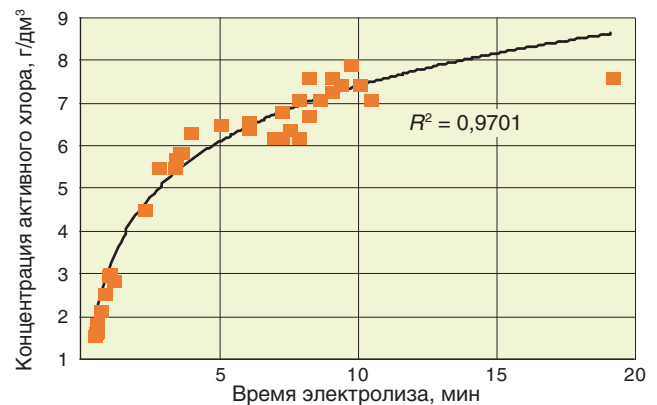


Рис. 6. Зависимость концентрации активного хлора от времени электролиза декарбонизированной морской воды (плотность тока 1000 А/м²)

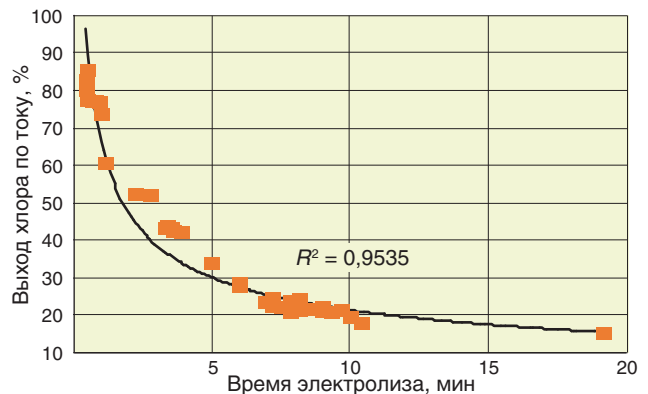


Рис. 7. Зависимость выхода хлора по току от времени электролиза декарбонизированной морской воды (плотность тока 1000 А/м²)

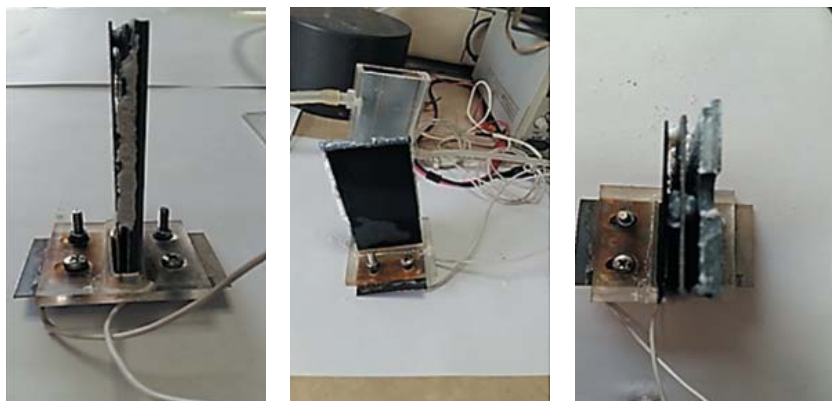


Рис. 8. Electrodes, обработавшие 72 часа в декарбонизированном растворе

рации получаемого активного хлора от времени электролиза, из которого следует, что при электролизе без декарбонизации (рис. 3) и с ней (рис. 6) сопоставимые результаты наблюдаются для концентрации получаемого активного хлора в области от 3 г/дм³ и менее. Для концентрации по эквиваленту активного хлора ≈ 2 г/дм³ выход хлора по току 90% наблюдается для недекарбонизированной воды (рис. 4) против 80–85% (рис. 7) в схеме электролиза декарбонизированной морской воды.

Сравнение удельных расходов электроэнергии на получение 1 кг эквивалентного активного хлора при его концентрации в получаемом продукте около 2 г/дм³ также свидетельствует не в пользу декарбонизации: при простом электролизе морской воды он составляет 3,5–3,75 кВт·ч/кг против 4,3 кВт·ч/кг с применением кислотной декарбонизации.

Следует также отметить, что декарбонизация морской воды не оказывает заметного влияния на снижение интенсивности осадкообразования в прикатодном пространстве (рис. 8), поскольку основная масса осадка представлена гидроксидом магния, количество которого зависит толь-

ко от концентрации иона магния в растворе и величины pH (гидратной щелочности), т. е. декарбонизация воды на процесс образования $Mg(OH)_2$ оказывать влияние не может.

При щелочности морской охлаждающей воды АЭС «Эль-Дабаа» 2,3 мг-экв/дм³ и ее часовом расходе на электролиз 375 м³/ч суточное потребление концентрированной (36%) соляной кислоты составит более 2 тонн, что также свидетельствует не в пользу варианта декарбонизации. Поэтому для

очистки электролизных аппаратов и удаления катодных отложений принята кислотная промывка 5%-ной соляной кислотой (HCl). Кроме того, при более высокой скорости протока морской воды через электролизный аппарат, что достигается при концентрации активного хлора на выходе ≤ 2 г/л, образующиеся карбонат кальция, гидроксид магния и гипс ($CaSO_4$) выносятся потоком.

С целью установления влияния ингибитора на образование отложений осадка на катодах электролизера были проведены испытания с добавлением в модельный раствор морской воды антискаланта марки «Дженезис» (Великобритания) дозой 3 мг/дм³. Основное действующее вещество — нейтрализованная фосфорная кислота.

Концентрация активного хлора при использовании антискаланта находилась в пределах от 1,5 до 7,7 г/дм³ (рис. 9). Выход хлора по току при добавлении антискаланта в модельный раствор морской воды составил от 10 до 75% (рис. 10), что в среднем меньше на 10% в сравнении с электролизом воды без ингибирующих добавок (рис. 4, 7).

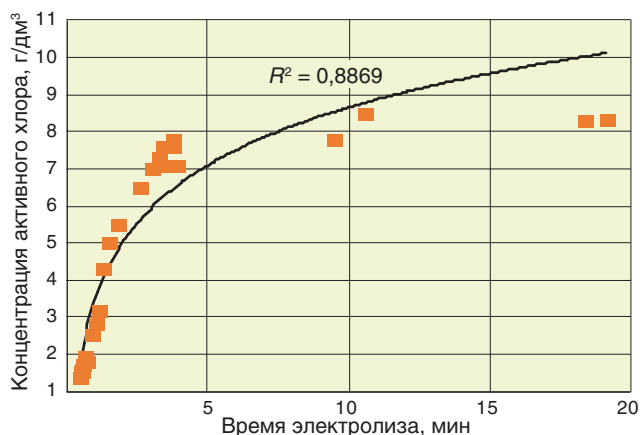


Рис. 9. Изменение концентрации активного хлора от времени электролиза морской воды с добавлением антискаланта (плотность тока 1000 А/м²)

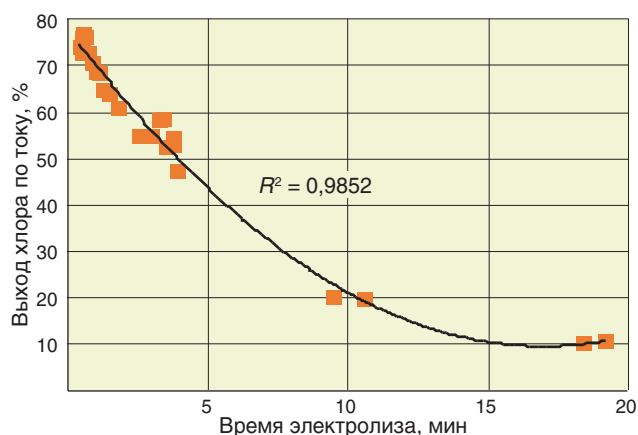


Рис. 10. Зависимость выхода хлора по току от времени электролиза ингибированного электролита через ячейку (плотность тока 1000 А/м²)



Рис. 11. Электроды и корпус электролизной ячейки после 75 часов работы в растворе с антискалентом

Сравнительный анализ полученных результатов электролиза с антискалентом (рис. 9, 10) с графиками электролиза декарбонизированной воды (рис. 6, 7) показывает, что применение ингибитора положительно влияет на снижение интенсивности обрастания (сравнение рис. 8 и 11), однако полностью не исключает данный процесс.

По результатам проведенных экспериментов была разработана технологическая схема получения ГХН из морской воды (рис. 12). Исходная морская вода подается в блок механической

очистки, откуда очищенная от взвешенных и плавающих органических веществ поступает в электролизер. Далее смесь гипохлорита натрия, морской воды, газообразного водорода и хлорноватистой кислоты проходит через дегазационную колонну для разбавления выделяемого на катоде водорода воздухом до безопасной концентрации и выпуска этой смеси в атмосферу. Полученный ГХН хранится в специальных баках-накопителях, откуда дозируется непрерывной или ударной дозой в охлаждающий контур АЭС.

Выводы

1. Экспериментально подтверждена возможность получения гипохлорита натрия прямым электролизом воды Средиземного моря для дезинфекционной обработки охлаждающей воды АЭС «Эль-Дабаа». При электролизе с анодной плотностью тока 1000 А/м^2 возможно достичь максимальной концентрации по активному хлору — $7,9 \text{ г/дм}^3$, при 600 А/м^2 — до $6,8 \text{ г/дм}^3$.

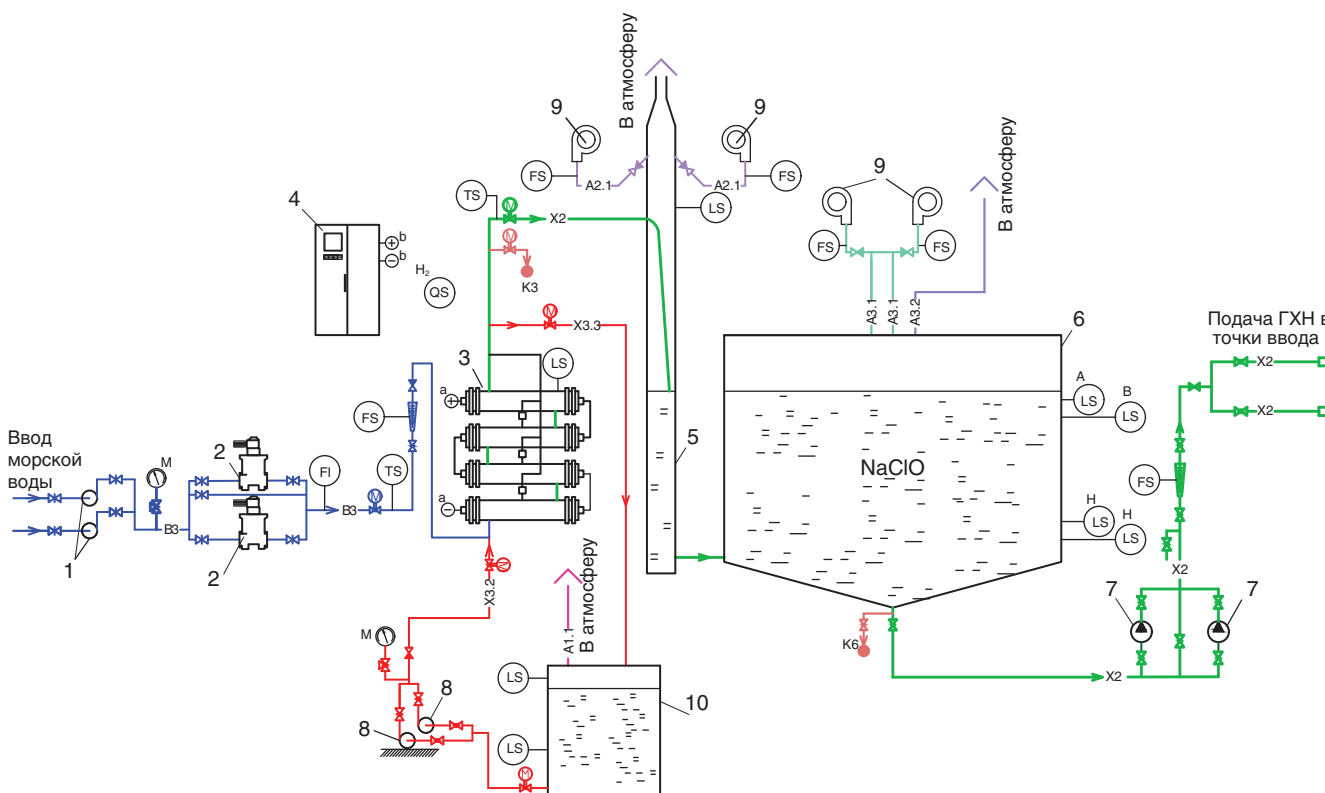


Рис. 12. Технологическая схема получения ГХН из морской воды

1 – насос подачи морской воды; 2 – фильтр механической очистки морской воды; 3 – проточный электролизер; 4 – блок питания; 5 – дегазационная колонна; 6 – накопитель ГХН; 7 – насос-дозатор ГХН; 8 – насос подачи соляной кислоты на промывку электролизера; 9 – вентилятор; 10 – емкость 5%-ной соляной кислоты

2. Минимальные удельные энергозатраты 3–3,5 кВт·ч/кг вырабатываемого хлора наблюдаются при концентрации активного хлора в пределах 1,8–2,2 г/дм³, при этом выход хлора по току достигает своих максимальных значений и составляет 85–90%, что обуславливает технологическую и экономическую целесообразность получения гипохлорита натрия из морской воды с концентрацией в нем активного хлора $2 \pm 0,2$ г/дм³. Поскольку сырье (хлориды) представляет собой практически бесплатный неисчерпаемый продукт (в отличие от искусственно приготовленного 3%-ного солевого раствора из покупаемой пищевой соли), нет необходимости в получении максимального количества активного хлора (до 8–9 г/дм³) из единицы объема сырья.

3. Предварительная декарбонизация морской воды практически не влияет на снижение интенсивности осадкообразования в прикатодном пространстве, при этом осадок на 85–87% состоит из гидроксида магния. Более низкий выход хлора по току (80–85% против 90% без декарбонизации), повышенный удельный расход электроэнергии, суточное потребление большого количества 36% соляной кислоты (более 2 тонн), а также необходимость строительства объемных дегазаторов свидетельствуют о неприемлемости метода декарбонизации морской воды для снижения интенсивности осадкообразования в электролизном аппарате. Более рациональным решением следует считать использование кислотной промывки электролизеров, а также получение гипохлорита натрия при более высоких скоростях протока морской воды через электролизный аппарат (более высокий расход воды). Это не дает образующимся карбонату кальция, гидроксиду магния и сульфату кальция закрепиться на катоде, они выносятся потоком за пределы электролизера.

4. Применение ингибиторов (антискалантов) снижает интенсивность образования осадка на поверхности катода и в межэлектродном пространстве, однако полностью не исключают процесс осадкообразования. Использование ингибиторов требует своего последующего экономического расчета и обоснования целесообразности его применения в сравнении с методом периодической кислотной промывки электролизных аппаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драгинский В. Л. Установки по производству электролитического гипохлорита натрия / Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД–2008»: Материалы Международной научно-практической конференции. — Калуга: «Оникс+», 2008. С. 31–37.
2. Системы OSEC® для производства низкоконтрированного гипохлорита натрия [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ecocontrol.ru/courses/stati-pro-obezzarazhivanie-vody/sistemy-osec-dlya-proizvodstva-nizkokontsentririrova/> (дата обращения 25.08.2020).
3. De Nora Water Technologies. SEACLOR® [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.denora.com/products/seawater-systems/seaclor.html> (дата обращения 25.08.2020).
4. Фесенко Л. Н., Игнатенко С. И., Пчельников И. В., Териков А. С. Установки получения гипохлорита натрия электролизом морской воды // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2017. № 7 (115). С. 30–35.
5. Пчельников И. В. Совершенствование технологии производства обеззараживающего реагента — гипохлорита натрия электролизом морской воды (на примере Черного моря): Дисс. ... канд. техн. наук. — Новочеркасск, 2014. 155 с.
6. Медриш Г. Л., Тейшева А. А., Басин Д. Л. Обеззараживание природных и сточных вод с использованием электролиза. — М.: Стройиздат, 1982. 81 с.

REFERENCES

1. Draginskii V. L. [Units for the production of electrolytic sodium hypochlorite]. TECHNOVOD—2008 Water Treatment Technologies. Proceedings of the International Scientific-Practical Conference. Kaluga, ONIKS+ Publ., pp. 31–37. (In Russian).
2. [OSEC® systems for the production of low-concentration sodium hypochlorite]. URL: <http://www.ecocontrol.ru/courses/stati-pro-obezzarazhivanie-vody/sistemy-osec-dlya-proizvodstva-nizkokontsentririrova/> (accessed August 25, 2020).
3. [De Nora Water Technologies. SEACLOR®]. URL: <http://www.denora.com/products/seawater-systems/seaclor.html> (accessed August 25, 2020).
4. Fesenko L. N., Ignatenko S. I., Pchel'nikov I. V., Terikov A. S. [Units for the production of sodium hypochlorite by seawater electrolysis]. *Vodochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*. 2017, no. 7 (115), pp. 30–35. (In Russian).
5. Pchel'nikov I. V. *Sovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva obezzarazhivaiushchego reagenta — gipokhlorita natriia elektrolizom morskoi vody (na primere Chernogo moria)* [Improving the technology of producing a disinfecting agent — sodium hypochlorite (through the example of the Black Sea)]. Synopsis of a thesis for Ph. D. degree in Engineering. Novocherkassk, 2014, 155 p.
6. Medrish G. L., Teisheva A. A., Basin D. L. *Obezzarazhivanie prirodnkh i stochnykh vod s ispol'zovaniem elektroliza* [Natural and waste water disinfection with the use of electrolysis. Moscow, Stroiizdat Publ., 1982, 81 p.].

Исследование и разработка технологии получения электролитического гипохлорита натрия электролизом морской воды

И. В. Пчельников *

** Пчельников Игорь Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова; руководитель отдела реализации продукции, ООО НПП «ЭКОФЕС»
346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел.: +7 (8635) 26-56-13,
e-mail: pchel'nikov.igor@mail.ru*

Хлорирование продолжает оставаться самым распространенным в мире способом обеззараживания воды в силу своей санитарно-гигиенической надежности, относительной простоты и экономичности. Токсичность хлора, необходимость его транспортировки по селитебной территории, а также хранение под избыточным давлением послужили основанием поиска альтернативных путей обеспечения промышленной безопасности и антитеррористической устойчивости систем водоснабжения. К числу альтернативных хлору реагентов прежде всего относится электролитический гипохлорит натрия, получаемый на месте потребления электролизом водного раствора поваренной соли. В качестве сырья для получения гипохлорита натрия перспективно использование природных вод, содержащих хлориды. Использование природных вод существенно упрощает

технологическую схему и позволяет отказаться от покупки поваренной соли, что снижает стоимость готового продукта. Представлены результаты исследований и разработки технологии получения электролитического гипохлорита натрия прямым электролизом черноморской воды. Экспериментально подтверждена целесообразность и определены оптимальные условия производства гипохлорита натрия электролизом морской воды. Представлены результаты исследования отложений, образующихся на катодах при электролизе черноморской воды. Составлены рекомендации по выбору технологических схем производства гипохлорита натрия электролизом морской воды.

Ключевые слова: обеззараживание, гипохлорит натрия, морская вода, прямой электролиз морской воды, электролизер, электроды.

Research and development of the technology for the production of electrolytic sodium hypochlorite by electrolysis of seawater

I. V. Pchel'nikov *

** Pchel'nikov Igor, Ph. D. (Engineering), Associate Professor, «Water Management, Utilities and Environmental Protection» Department, Platov South-Russian State Polytechnic University; Head of Sales Department, EKOFES SPE LLC
132 Prosveshcheniia St., 346428, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-56-13,
e-mail: pchel'nikov.igor@mail.ru*

Chlorination continues to be the most widely used method of water disinfection in the world owing to the sanitary-hygienic reliability, relative simplicity and economic efficiency. The toxicity of chlorine, the need for the transportation through the residential areas, as well as storage under excessive pressure served as the basis for the search for alternative ways to ensure industrial safety and anti-terrorist sustainability of water supply systems. Among the chemicals alternative to chlorine, electrolytic sodium hypochlorite obtained at the point of consumption by electrolysis of an aqueous solution of sodium chloride takes the first place. The use of natural water containing chlorides as a raw material for the production of sodium hypochlorite is most promising. The use of natural water simplifies essentially the process flow scheme and provides for abandoning the purchase of sodium chloride which reduces the cost of the finished product. The results of research and development of the technology for producing electrolytic sodium hypochlorite by direct electrolysis of the Black Sea water are presented. The expediency of the technology was experimentally confirmed and the optimal conditions for the production of sodium hypochlorite by electrolysis of seawater were determined. The results of the study of deposits formed on the cathodes during the electrolysis of the Black Sea water are presented. Recommendations for the selection of process flow schemes for the production of sodium hypochlorite by electrolysis of seawater have been compiled.

Key water: disinfection, sodium hypochlorite, seawater, direct electrolysis of seawater, electrolyzer, electrodes.

Введение

В России в 1909 г. во время эпидемии холеры в Кронштадте впервые применили новую систему очистки воды по методу профессора Дзержевского, который рискнул использовать токсичный хлор для обеззараживания питьевой воды.

Это было революционное решение, которое помогло спасти миллионы жизней. После Кронштадта такую систему использовали в Санкт-Петербурге, а затем и по всей стране [1]. Несмотря на то что применение газообразного хлора в системах водоподготовки имеет более чем 100-лет-

ную историю, токсичность хлора, усиленная высокой концентрацией сжиженного реагента, а также необходимость его транспортировки по селитебной территории и хранение под избыточным давлением послужили основанием поиска альтернативных путей обеспечения промышленной безопасности и антитеррористической устойчивости систем водоснабжения. К числу альтернативных хлору реагентов прежде всего относится электрохимический и электролитический гипохлорит натрия (ГХН). Благодаря высокой антибактериальной активности и широкому спектру действия на различные микроорганизмы присутствие ГХН на рынке дезинфицирующих средств продолжает расти и остается вторым по объему применения после хлора.

Объем потребления гипохлорита натрия в промышленности США и России составляет 1700 тыс. т/год и 87 тыс. т/год соответственно, в бытовом применении — 2500 тыс. т/год приходится на США и лишь 32 тыс. т/год потребляет Россия. Объем потребления хлора для дезинфекции воды в России составляет 60 тыс. т/год, а в США — 600 тыс. т/год [2]. В некоторых регионах Америки наблюдается тенденция перехода с гипохлорита натрия на хлор, но в России, по утверждению исполнительного директора Ассоциации «РусХлор» Б. Ю. Ягуда, вероятность такого перехода минимальна. Это объясняется тем, что отечественные водоканалы ориентируются на практику использования гипохлоритов ведущих Московском и Санкт-Петербургском водоканалах. Кроме того, жесткие федеральные требования к безопасности ограничивают применение хлора на объектах водоподготовки [2].

Электрохимический или технический высококонцентрированный раствор ГХН (третий класс опасности) с высоким значением pH (12 и более ед.) и концентрацией активного хлора 140–190 г/дм³ производится на химических заводах путем пропускания хлор-газа через раствор едко-натровой щелочи и доставляется к объекту специальным транспортом [3; 4].

Многие из проблем, возникающих при применении электрохимического высококонцентрированного ГХН, снимаются при использовании технологии и оборудования для получения электролитического низкоконцентрированного (6–8 г/л) раствора ГХН [4]. Низкоконцентрированный гипохлорит натрия получают электролизом искусственно приготовленных растворов пищевой поваренной соли. Производство гипохлорита натрия из 3%-ных растворов NaCl связано с многотоннажными поставками поваренной соли, ее складированием и хранением. Примене-

ние поваренной соли требует специальной подготовки солевых растворов и воды для ее растворения — декарбонизации или умягчения.

Установлено, что затраты на поваренную соль при использовании ее в качестве исходного электролита — искусственно приготовленного 3%-ного раствора NaCl составляют до четверти от общей себестоимости производства низкоконцентрированного ГХН в зависимости от производительности станции. Так, затраты на сырье (соль и соляная кислота) при эксплуатации электролизной станции производительностью 100 кг/сут по эквиваленту активного хлора в течение первых четырех лет работы составляют 18% от общих затрат на эксплуатацию станции (рис. 1). При этом известно, что существует возможность получения электролитического гипохлорита натрия из природного сырья — минерализованных хлоридных вод, воды морей и океанов, что позволит исключить этап искусственного приготовления солевых растворов.

Разнообразие ионного состава морской воды (табл. 1), наличие в которой хлоридных ионов позволяет использовать ее в качестве сырья для получения обеззараживающего реагента — гипохлорита натрия, представляется перспективнее классического метода получения ГХН из искусственных растворов, как в экономическом, так и в технологическом плане. Актуальным следует считать целесообразность получения низкоконцентрированного ГХН прямым электролизом воды морей и океанов на объектах тепловой и атомной энергетики [5], на морских платформах по добыче шельфовой нефти, в судостроительной отрасли [6]. В России нет известных примеров реализации крупнотоннажного производства низкоконцентрированного ГХН из морской воды. Однако мировой опыт зарубежных компа-

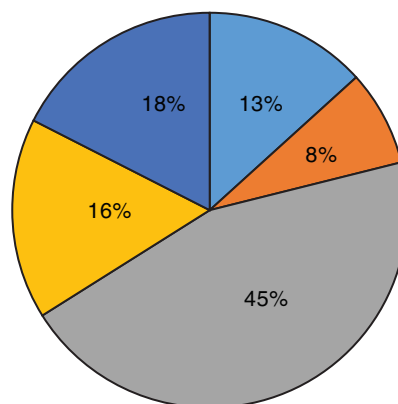


Рис. 1. Диаграмма распределения затрат на производство ГХН

■ ремонтные работы; ■ техобслуживание; ■ фонд оплаты труда; ■ электроэнергия; ■ сырье (соль, кислота)

Таблица 1

Показатель	Раствор поваренной пищевой соли (3% по NaCl)		Вода Средиземного моря		Вода Черного моря		Вода Каспийского моря	
	мг/дм ³	мг-экв/дм ³	мг/дм ³	мг-экв/дм ³	мг/дм ³	мг-экв/дм ³	мг/дм ³	мг-экв/дм ³
Ca ²⁺	130	6,5	420	21	204	10,2	400	20
Mg ²⁺	54,68	4,5	1470	120,7	704,7	58	800	65,84
Na ⁺ +K ⁺	11782,9	512,3	12150	528,1	6095	264,5	3300	143,48
HCO ₃ ⁻	189,1	3,1	140	2,3	173,9	2,85	180	2,95
SO ₄ ²⁻	187,2	3,9	3050	63,5	1248	26	3500	72,92
Cl ⁻	18303	516,3	21410	604	10741	303	5000	140,85
Минерализация (P), мг/дм ³	30646,9		38640		19430		13180	
pH	7,9	8,5	8,4	8,3				

ний свидетельствует об успешном применении технологии получения гипохлорита натрия прямым электролизом морской воды [7–11].

Целью исследований является определение оптимальных технологических и электрохимических параметров бездиафрагменного электролиза морской воды и совершенствование технологии получения низкоконцентрированного электролитического ГХН на базе местного сырья.

Материалы и методы исследований

Экспериментальные исследования проводили на воде Черного моря, химический состав которой представлен в табл. 1, по двум направлениям: по первому — изучали влияние физико-химических параметров электролиза морской воды (плотности тока, расход электролита) на количество образующегося активного хлора в проточном режиме электролиза; по второму направлению определяли состав и различие структуры катодных отложений, образующихся при электролизе морской воды и 3%-ного солевого раствора.

Исследования проводили в бездиафрагменной электрохимической ячейке ($W_{\text{яч}} = 66 \text{ см}^3$) на постоянном электрическом токе в проточном режиме работы при плотности тока 600, 800 и 1000 А/м², исходной температуре раствора 25 °С (рис. 2). В качестве электродов использовали оксидный иридиево-рутениеово-титановый анод (ОИРТА). Рабочая площадь анода и катода составляла по 13,5 см². Электролизная установка включала в себя: цилиндрическую ячейку 1, изготовленную из прозрачного винипласта, состоящую из крышки, токоподводов, входного и выходного штуцеров и электродов 2; инверторного блока питания марки GW INSTEK 3610 с системой автоматического поддержания силы постоянного тока 3; емкости-накопителя 4; пе-

ристаллического насоса Etatron DS B-V-3-3 с регулируемой подачей 5. Рабочий раствор из емкости 4 перистальтическим насосом 5 с заданным расходом подавали в ячейку через подводящий штуцер, расположенный в нижней части корпуса электролизной ячейки 1. Образующийся при электролизе раствор гипохлорита натрия отводили в емкость 4 через верхний сливной штуцер, установленный на противоположной стороне корпуса ячейки. Величину pH определяли pH-метром «Эксперт pH» 10 с комбинированным электродом ТДС-3.

Результаты исследований и их обсуждение

В соответствии с задачами первого направления исследований экспериментально уста-

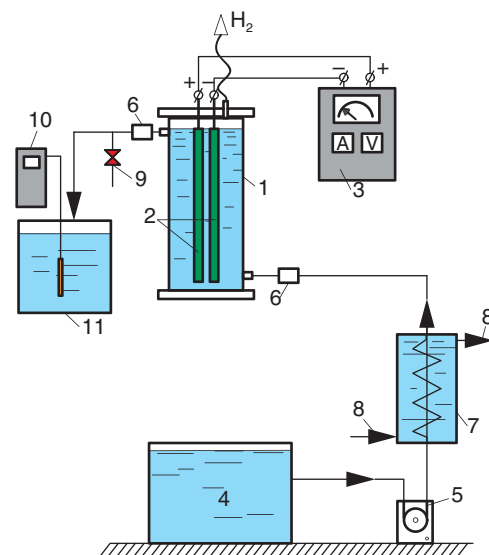


Рис. 2. Схема экспериментальной установки проточного типа

1 – электролизная ячейка; 2 – электроды; 3 – блок питания; 4 – емкость исходной морской воды; 5 – перистальтический насос; 6 – термометр; 7 – термостат; 8 – патрубок подвода и отвода охлаждающей воды; 9 – пробоборник; 10 – pH-метр; 11 – емкость-накопитель ГХН

новлено, что на количество активного хлора в получаемом ГХН оказывают влияние продолжительность электролиза, температура электролита и плотность тока. Полученные зависимости концентрации активного хлора для проточного (рис. 3) режима электролиза характеризуются кривыми, достигающими некоторого предельного значения, величина которого зависит от условий проведения электролиза. В проточном режиме (рис. 3) сокращение продолжительности электролиза сопровождается снижением концентрации активного хлора в растворе ГХН от максимальных значений 5–5,5 г/дм³ при времени электролиза 40 мин (расход 0,1 дм³/ч) до 0,3–0,5 г/дм³ при времени электролиза 0,8–0,9 мин (расход 2,5–4,5 дм³/ч).

Эффективность процесса электролиза оценивали по выходу активного хлора по току (рис. 4), который находился в пределах 45–90% в зависимости от продолжительности электролиза (расхода электролита). Уменьшение времени электролиза приводит к росту выхода хлора по току при всех исследуемых значениях плотности тока (рис. 4). При этом наибольший рост выхода хлора по току наблюдался на интервале 0,9–10 мин (расход 0,1–2 дм³/ч), и его значения достигали в среднем 60–65%. С уменьшением времени электролиза до 0,8 мин рост выхода хлора по току повышался, и его значения находились в пределах 80–90%.

При электролизе морской воды в проточном режиме напряжение на электролизере в пределах одной плотности тока существенно не менялось (рис. 5). При уменьшении времени электролиза напряжение на электролизере возрастало в среднем на 0,01–0,02 В независимо от плотности тока. Среднее напряжение при работе на морской воде с плотностью тока 1000 А/м² составляло 5,26 В, 800 А/м² – 4,81 В, 600 А/м² – 4,32 В. Установлено, что в первые 20–30 минут электролиза

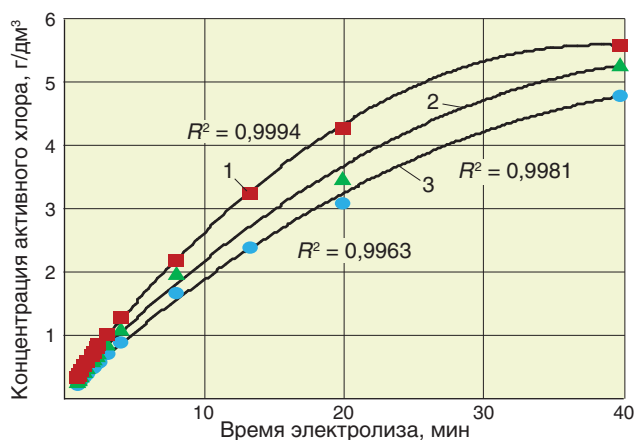


Рис. 3. Зависимость концентрации активного хлора от времени электролиза морской воды
плотность тока, А/м²: 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000

в проточном режиме на электролизере устанавливается постоянное значение напряжения.

Оценку электролиза морской воды в проточном режиме с энергетической точки зрения иллюстрирует рис. 6, где представлены зависимости, характеризующие влияние времени электролиза на удельный расход электроэнергии на производство 1 кг активного хлора. Как видно из рис. 6, удельные затраты электроэнергии мини-

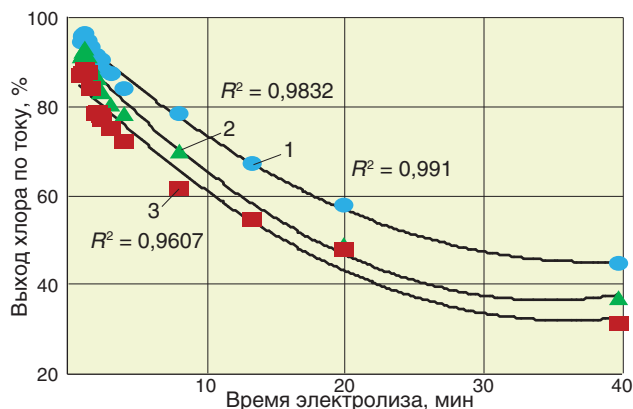


Рис. 4. Зависимость выхода хлора по току от времени электролиза морской воды
плотность тока, А/м²: 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000

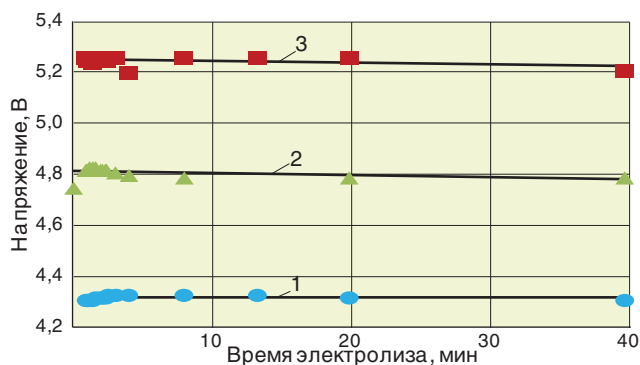


Рис. 5. Изменение напряжения от времени электролиза морской воды
плотность тока, А/м²: 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000

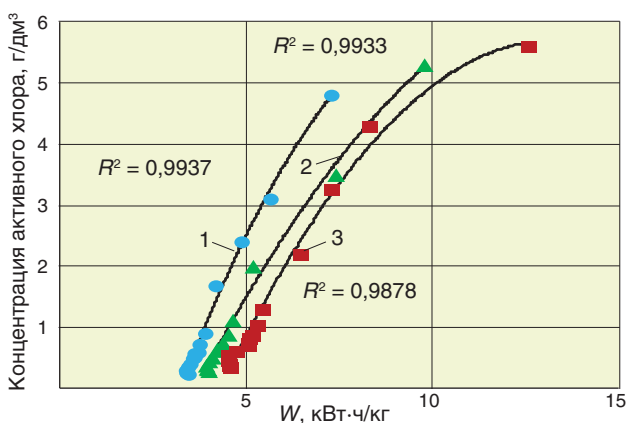


Рис. 6. Зависимость концентрации активного хлора от количества электроэнергии, расходуемой на получение 1 кг активного хлора, при электролизе воды Черного моря
плотность тока, А/м²: 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000

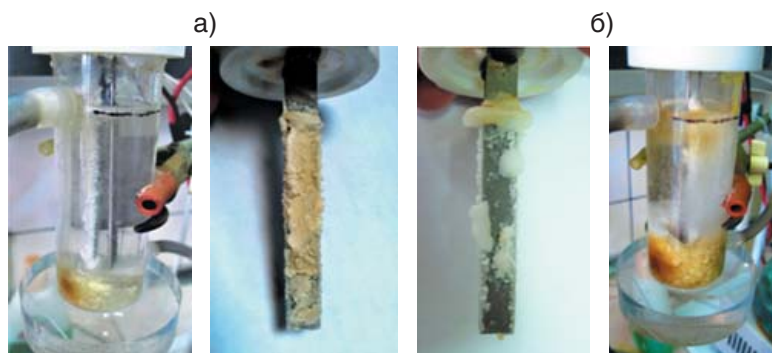


Рис. 7. Катодные отложения и осадок, образовавшиеся на дне ячейки в течение 168 часов в проточном режиме электролиза
а – 3%-ный раствора NaCl; б – морская вода

мальны при концентрации активного хлора в диапазоне $0,3\text{--}2\text{ г/дм}^3$ при всех значениях плотности тока. С повышением плотности тока удельные затраты энергии увеличиваются, при работе с плотностью тока 1000 А/м^2 они составляют $4,2\text{--}12,5\text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$, уменьшение плотности тока до 600 А/м^2 понижает энергетические затраты, что соответствует более низкому напряжению (рис. 5), и процесс протекает при $3,5\text{--}6,5\text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$. На основании полученных экспериментальных и расчетных данных установлены оптимальные технологические параметры электролиза морской воды: плотность тока 600 А/м^2 ; концентрация активного хлора $0,5\text{--}2\text{ г/дм}^3$; выход хлора по току $60\text{--}85\%$ при времени электролиза $2\text{--}8\text{ мин}$ (расход $0,5\text{--}2\text{ дм}^3/\text{ч}$); удельные затраты электроэнергии $4,5\text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$.

Состав морской воды существенно отличается от состава растворов поваренной соли (табл. 1). Особенно заметно в морской воде значительное (до 5 раз) превышение концентрации ионов магния над ионами кальция. Из чего следует, что осадки, образующиеся на поверхности катода при электролизе морской воды и раствора пищевой поваренной соли, значительно различаются не только по химическому составу, но и по физическим свойствам. При этом надежность работы электролизеров на морской воде в основном связана с образованием на поверхности катодов нерастворимых соединений CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что приводит к нештатному режиму электролиза,

перегреву и короблению электродной системы, разрушению оксидного покрытия анодов, резкому снижению производительности установки и др. Поэтому вопрос предотвращения карбонатных отложений при электролизе морской воды требует особого внимания.

Качественный состав и структуру отложений на катоде, образующихся при электролизе морской воды, оценивали в сравнении с 3%-ным раствором поваренной соли (рис. 7). Изучение осадка на катоде проводили в проточном режиме на установке в течение 168 ча-

сов. Осадок в 3%-ном растворе NaCl получается плотным и распределяется равномерно по всей поверхности катода (рис. 7, а). При электролизе морской воды осадок имел рыхлую структуру, отделялся от поверхности катода и интенсивно оседал на дно ячейки (рис. 7, б). Также было установлено, что садок из морской воды образует пузырчатые шаровидные пустотелые формы. Из рис. 7, б в видно, что большая часть осадка образовалась в верхней части электрода, при этом основная часть катода – чистая. Гравитационные измерения показали, что вес осадка на катоде после испытаний в 3%-ном растворе поваренной соли составил $1,8788\text{ г}$, в морской воде – $0,8314\text{ г}$. Изменение соотношения Ca/Mg в 3%-ном солевом растворе до электролиза – $2/1$, в катодном осадке – $10/1$, в морской воде до электролиза – $1/5$, в осадке – $2/1$.

Схему производства ГХН рекомендуется принимать исходя из потребного суточного количества в активном хлоре (кг/сут) и объема дезинфицируемой воды ($\text{м}^3/\text{сут}$), а также целевого назначения объекта (табл. 2, рис. 8). Режимы электролиза назначаются исходя из требуемой производительности электролизной станции по активному хлору. При суточной потребности в активном хлоре до 10 кг рекомендуется применять схемы I и II, свыше 10 кг – схемы III и IV. Для индивидуальных пользователей электролизных установок малой производительности предпочтительна схема I.

Таблица 2

Схема	Производительность по активному хлору, кг/сут	Концентрация по активному хлору, г/дм^3	Объем обрабатываемой воды, тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$	Возможные объекты использования
I	$0,01\text{--}0,5$	$0,5\text{--}2$	До $0,1$	Бассейны, фонтаны
II	$0,5\text{--}10$	$6\text{--}7$	$0,1\text{--}2$	Столовые, санатории аквапарки, бассейны, морские суда и др.
III	$10\text{--}1000$	$6\text{--}7$	$10\text{--}100$	ВОС, КОС и др.
IV	> 1000	$0,5\text{--}2$	> 100	АЭС, ТЭС

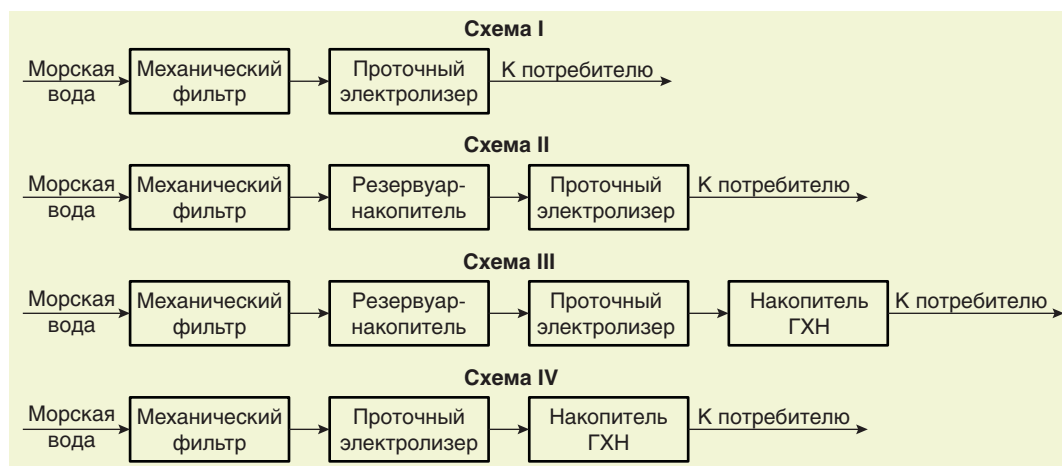


Рис. 8. Принципиальные схемы производства гипохлорита натрия электролизом морской воды

Выводы

1. На основании полученных экспериментальных и расчетных данных установлены оптимальные технологические параметры электролиза морской воды: плотность тока 600 А/м^2 ; концентрация активного хлора $0,5\text{--}2 \text{ г/дм}^3$; выход хлора по току $60\text{--}85\%$ при продолжительности электролиза $2\text{--}8 \text{ мин}$ (расход $0,5\text{--}2 \text{ дм}^3/\text{ч}$); удельные затраты электроэнергии $4,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$.

2. Удельные затраты электроэнергии при работе на плотности тока 600 А/м^2 несколько ниже ($4,5\text{--}5,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$) остальных (от $5,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$) при выходе хлора по току до 60% . Наилучшие показатели выхода хлора по току ($60\text{--}80\%$) были получены при температуре морской воды в интервале $10\text{--}20^\circ\text{C}$. Повышение температуры и, как следствие, снижение напряжения смещает электролиз в область меньших затрат электроэнергии. Электролиз при низких температурах ($< 5^\circ\text{C}$) экономически нецелесообразен, поскольку удельные затраты энергии при этом достигают значений $6,5\text{--}7 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$.

3. Экспериментально установлен химический состав и структура отложений на катоде, образующихся при электролизе морской воды в сравнении с 3% -ным раствором поваренной соли. Показано, что превышение ионов магния над кальцием в растворе морской воды приводит к образованию неплотного, рыхлого осадка, в котором преобладает гидроксид магния.

4. Составлены рекомендации по выбору технологических схем производства гипохлорита натрия из морской воды в зависимости от требуемой производительности электролизной установки по активному хлору и количества обеззараживаемой воды. При суточной потребности в активном хлоре до 10 кг рекомендуется применять схемы без накопителей ГХН, свыше 10 кг — с накоплением ГХН и его дальнейшим введением в обрабатываемую воду насосами-дозаторами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Орлов И. Б. Коммунальная страна: становление советского жилищно-коммунального хозяйства (1917–1941). — М.: Издательский дом Высшей школы экономики, 2015. 335 с.
- Результаты конференции «Гипохлориты 2018». Организатор — CREON Chemicals. [электронный ресурс], режим доступа: <http://www.creon-conferences.com/consulting/detailConf.php?ID=125265> (дата обращения 21.08.2020).
- Григорьев А. Б., Расс Р. Сравнительная оценка высоко- и низкоконтрированного гипохлорита натрия для дезинфекции питьевых вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2006. № 10. С. 42–46.
- Скрябин А. Ю., Фесенко Л. Н., Игнатенко С. И., Пчельников И. В. Низко и высококонтрированный гипохлорит натрия: преимущества и недостатки применения в схемах обеззараживания питьевых вод // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2014. № 2 (74). С. 48–52.
- Фесенко Л. Н., Пчельников И. В., Геркен А. Е., Игнатенко С. И. Исследования получения электролитического гипохлорита натрия электролизом морской воды персидского залива для нужд ТЭС «Хормозган» Исламской Республики Иран / Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД–2016»: Материалы IX Международной научно-практической конференции. 2016. С. 157–165.
- Фесенко Л. Н., Игнатенко С. И., Пчельников И. В. Области применения гипохлорита натрия, получаемого электролизом морской воды / Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД–2012»: Материалы VII Международной научно-практической конференции. Санкт-Петербург, 18–21 апреля 2012 г. — Новочеркасск: Лик, 2012. 203 с.
- «Wallace & Tiernan» Электролитическая система хлорирования [электронный ресурс] http://www.evoqua.com/en/brands/Wallace_and_Tiernan/Pages/Hypochlorite-Generation-Equipment.aspx (дата обращения 25.08.2020).
- Системы OSEC® для производства низкоконтрированного гипохлорита натрия [электронный ресурс], режим доступа: <http://www.ecocontrol.ru/clauses/stati-pro-obezbrazhivanie-vody/sistemy-osec-dlya-proizvodstva-nizkokontsentririrova/> (дата обращения 25.08.2020).

10. NT-H Series Electro-chlorination from seawater [электронный ресурс], режим доступа: <http://en.cnsciye.com/djhss/html/?22.html> (дата обращения 1.09.2020).
11. Chloropure® Electrolyzer [электронный ресурс], режим доступа: <http://www.sespi.it/tech-information/>
- electrochemistry/chloropure-electrolyzer-by-sespi (дата обращения 1.09.2020).
12. SEACLOR® [электронный ресурс], режим доступа: <http://www.denora.com/markets-products/electrolyzers/seaclor.html> (дата обращения 1.09.2020).

REFERENCES

1. Orlov I. B. *Kommunal'naya strana: stanovlenie sovetskogo zhilishchno-kommunal'nogo khoziaistva (1917–1941)* [Communal country: the establishment of the Soviet housing and utility services. Moscow, Higher School of Economics Publ., 2015, 335 p.].
2. [Proceedings of «Hypochlorites 2018» Conference. Organized by CREON Chemicals]. URL: <http://www.creon-conferences.com/consulting/detailConf.php?ID=125265> (accessed August 21, 2020).
3. Grigor'ev A. B., Russ R. [Comparative evaluation of high- and low-concentration sodium hypochlorite for disinfection of drinking water]. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaya Tekhnika*, 2006, no. 10, pp. 42–46. (In Russian).
4. Skriabin A. Iu., Fesenko L. N., Ignatenko S. I., Pchel'nikov I. V. [Low- and high-concentration sodium hypochlorite: benefits and drawbacks of use in the water disinfection schemes]. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 2014, no. 2 (74), pp. 48–52. (In Russian).
5. Fesenko L. N., Pchel'nikov I. V., Gerken A. E., Ignatenko S. I. [Study of the production of electrolytic sodium hypochlorite by the electrolysis of the Persian Gulf seawater for the needs of Hormozgan power plant of the Islamic Republic of Iran]. *TECHNOVOD–2016 Water Treatment Technologies. Proceedings of the International Scientific-Practical Conference*. 2016, pp. 157–165. (In Russian).
6. Fesenko L. N., Ignatenko S. I., Pchel'nikov I. V. [Areas of use of sodium hypochlorite produced by sea water electrolysis]. *TECHNOVOD–2012 Water Treatment Technologies. Proceedings of the International Scientific-Practical Conference*, Saint-Petersburg, April 18–21, 2012, Novocherkassk, Lik Publ., 2012, 203 p. (In Russian).
7. [Wallace & Tiernan electrolytic chlorination system]. URL: http://www.evoqua.com/en/brands/Wallace_and_Tiernan/Pages/Hypochlorite-Generation-Equipment.aspx (accessed August 25, 2020).
8. [OSEC® systems for the production of low-concentration of sodium hypochlorite]. URL: <http://www.ecocontrol.ru/clauses/stati-pro-obezzarazhivanie-vody/sistemy-osec-dlya-proizvodstva-nizkokontsentririrova/> (accessed August 25, 2020).
9. [NT-H Series Electro-chlorination from seawater]. URL: <http://en.cnsciye.com/djhss/html/?22.html> (accessed September 1, 2020).
10. [Chloropure® Electrolyzer]. URL: <http://www.sespi.it/tech-information/electrochemistry/chloropure-electrolyzer-by-sespi> (accessed September 1, 2020).
11. [SEACLOR®]. URL: <http://www.denora.com/markets-products/electrolyzers/seaclor.html> (accessed September 1, 2020).

ПОДПИСКА

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!



Благодарим Вас за выбор журнала «Водоснабжение и санитарная техника».

Наш журнал основан в 1913 г. на первых этапах становления водопроводного дела в России. Мы с вами более 100 лет, и будем рады оставаться с Вами и в 2021 г.

Оформить подписку на ежемесячный научно-технический и производственный журнал «Водоснабжение и санитарная техника» можно с любого месяца.

Подписаться на печатную и электронную версии журнала можно, отправив заявку в редакцию журнала в произвольной форме

E-mail: post@vstnews.ru, vst-msk@list.ru

Тел.: +7 (903) 520-85-29

Подписка принимается отделениями почтовой связи по каталогу агентства «Роспечать» «ГАЗЕТЫ, ЖУРНАЛЫ».

ИНДЕКС 70136

Также подписку можно оформить в ООО «Урал-Пресс».

Тел.: +7 (495) 789-86-36, <http://www.ural-press.ru/>

Подробнее на сайте: www.vstnews.ru

В РОЗНИЧНУЮ ПРОДАЖУ ЖУРНАЛ НЕ ПОСТУПАЕТ.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации от 20 мая 1992 г. ПИ 01109, ISSN 0321-4044

УДК 628.237.2:628.521

Исследования абсорбционной очистки вентиляционных и канализационных газовоздушных выбросов от сероводорода

А. Ю. Черкесов¹, Р. В. Исраилов², С. А. Щукин³



А. Ю. Черкесов



Р. В. Исраилов



С. А. Щукин

¹ Черкесов Аркадий Юльевич, кандидат технических наук, главный инженер, ООО НПП «ЭКОФЕС»

346421, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, Баклановский просп., 200В, тел.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: 65613@mail.ru

² Исраилов Руслан Васильевич, аспирант кафедры «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды»,

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова; инженер-проектировщик, ООО НПП «ЭКОФЕС»

346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел.: +7 (8635) 25-53-34, e-mail: ruslan2694@mail.ru

³ Щукин Сергей Анатольевич, аспирант кафедры «Водное хозяйство, инженерные сети и защита окружающей среды», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова; инженер-проектировщик, ООО НПП «ЭКОФЕС»

346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел.: +7 (8635) 25-53-34, e-mail: s.a.shchukin@mail.ru

Приведены результаты исследований абсорбционной очистки вентиляционных и канализационных газовоздушных выбросов от сероводорода на орошаемой гипохлоритом натрия насадке. Исследования проводились на лабораторной установке. Объектом исследований служила искусственно приготовленная газовая смесь воздуха и сероводорода, полученного путем дозирования сероводородного раствора в кислый раствор (газовый генератор). Варьирование концентрации сероводорода в воздухе достигалось изменением подачи дозатора сероводородсодержащего раствора. Лабораторная установка представляла собой абсорбер с объемной насадкой, выполненной по подобию колец Рашига. В качестве поглотительного раствора использовали хлорсодержащий 0,3%-ный хлоридно-натриевый раствор. Регенерацию активного хлора (восстановленного сероводородом в хлориды) в абсорбенте осуществляли прямым электролизом в проточном электролизере, установленном на линии подачи поглотителя в абсорбер. Установлена ре-

альная доза активного хлора для окисления абсорбированного поглотителем сероводорода. Приведены основные зависимости, описывающие хемосорбцию сероводорода и электрохимическую регенерацию гипохлорита натрия в абсорбенте. Представлена методика расчета абсорбера лабораторной установки. Установлены удельные затраты электроэнергии на очистку воздуха от сероводорода. Полученные результаты позволяют при дальнейших исследованиях рассчитать затраты на очистку воздуха, оценить эксплуатационные расходы и провести технико-экономическое сравнение предлагаемого и конкурирующих методов удаления дурнопахнущих веществ вентиляционных выбросов канализационных сооружений. Представленный метод может быть рекомендован в схемах очистки вентиляционных выбросов на сооружениях канализации.

Ключевые слова: абсорбция, сероводород, дурнопахнущие вещества, гипохлорит натрия, очистка вентиляционных выбросов.

WASTEWATER TREATMENT

Study of removing hydrogen sulfide from ventilation and sewage gas-air emissions by absorption cleaning

A. Iu. Cherkesov¹, R. V. Israilov², S. A. Shchukin³

¹ Cherkesov Arkadii, Ph. D. (Engineering), Chief Engineer, EKOFES SPE LLC

200B Baklanovskii Ave., 346421, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 26-56-13, e-mail: 65613@mail.ru

² Israilov Ruslan, Postgraduate, «Water Management, Utilities and Environmental Protection» Department, Platov South-Russian State Polytechnic University; Design Engineer, EKOFES SPE LLC
132 Prosveshcheniia St., 346428, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 25-53-34,
e-mail: russlan2694@mail.ru

³ Shchukin Sergei, Postgraduate, Teaching Assistant, «Water Management, Utilities and Environmental Protection» Department, Platov South-Russian State Polytechnic University; Design Engineer, EKOFES SPE LLC
132 Prosveshcheniia St., 346428, Novocherkassk, Rostov Region, Russian Federation, tel.: +7 (8635) 25-53-34,
e-mail: s.a.shchukin@mail.ru

The results of studying the removal of hydrogen sulfide from ventilation and sewage gas-air emissions by absorption cleaning on a packing irrigated with sodium hypochlorite are presented. The studies were carried out in a laboratory setup. The subject of research was artificially prepared gas mixture of air and hydrogen sulfide obtained by dosing hydrogen sulfide solution into acidic solution (gas generator). Variation of the hydrogen sulfide concentration in the air was achieved by changing the feed from a hydrogen sulfide-containing solution dispenser. The laboratory setup included an absorber with a volumetric packing made on the model of Raschig rings. Chlorine-containing 0.3% sodium chloride solution was used as the absorption solution. The regeneration of active chlorine (reduced by hydrogen sulfide to chlorides) in the absorbent was carried out by direct electrolysis in a flow-through electrolyzer installed in the line supplying the absorbent to the absorber. The actual dose of active chlorine for the oxidation of hydrogen sulfide absorbed by the absorbent was determined. The main dependences describing the chemisorption of hydrogen sulfide and the electrochemical regeneration of sodium hypochlorite in the absorbent are presented. A method for calculating the absorber of the laboratory setup is presented. Specific electricity consumption for removing hydrogen sulfide from air was determined. In the follow-up studies the obtained results will provide for calculating the costs of air purification, estimating the operating costs and conducting an engineering and economical comparison of the proposed and competing methods of removing malodorous substances from ventilation emissions from sewer facilities. The presented method can be recommended in the schemes for cleaning ventilation emissions at the wastewater treatment facilities.

Key words: absorption, hydrogen sulfide, malodorous substances, sodium hypochlorite, cleaning of ventilation emissions.

Введение

Основой регулирования качества атмосферного воздуха населенных мест являются гигиенические нормативы, соблюдение которых обеспечивает отсутствие прямого и косвенного влияния на здоровье населения и условия его проживания. Предотвращение неблагоприятного воздействия загрязнения атмосферного воздуха на здоровье человека, а именно появления запахов, раздражающего действия и рефлекторных реакций, является основной задачей СанПиН 2.1.6.1032-01 «Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест». Документ устанавливает необходимость соблюдения гигиенических нормативов при размещении, проектировании, строительстве, реконструкции (техническом перевооружении) и эксплуатации объектов, а также при разработке всех стадий градостроительной документации.

Увеличение плотности застройки городов и, как следствие, сокращение разрыва между жилой зоной и объектами канализации заставляет по-новому взглянуть на вопрос очистки вентиляционных выбросов от сооружений канализации: насосных станций, вентиляционных шахт коллекторов глубокого заложения, приемных отделений очистных сооружений, первичных отстойников и других. Основным решением проблемы дурнопахнущих веществ на всех ныне действующих сооружениях является обеспечение санитарно-защитной зоны, отделяющей их от объектов жилого и социально-культурного назначения, в то время как очистка воздуха, от-

водимого от технологических блоков, реализована в стране только на единичных объектах.

Совокупность газов, выделяемых при разложении органических веществ и присутствующих в воздухе вентиляционных выбросов, образует дурнопахнущие вещества. Основным и в то же время токсичным компонентом дурнопахнущих веществ в выделяемых при эксплуатации канализационных очистных сооружений и насосных станций газах, является сероводород [1].

Известны следующие методы очистки воздуха от дурнопахнущих веществ, которые подразделяют на группы: термические, биологические, сорбционные (абсорбционные и адсорбционные), каталитические, фотокаталитические, химические, электроразрядные, прямого фотолиза.

В практике очистки воздуха получили распространение методы, использующие твердые поглотители с высокой сорбционной емкостью (безжидкостные процессы). Однако у таких технологий есть два существенных недостатка — обратимость процесса (десорбция сероводорода) и сложность восстановления сорбционных свойств твердых поглотителей (короткий срок службы сорбента). Жидкостные, или «мокрые» технологии извлечения сероводорода из газовых выбросов предусматривают применение следующих поглотителей: многоатомные спирты, алканамины, водные растворы оснований (NaOH, Ca(OH)₂ или NH₃) [2]. Данные технологии основаны на концентрировании сероводорода в среде жидкого поглотителя, после чего проводят рекуперацию растворителя и выделение концентри-

рованного сероводорода для использования в органическом синтезе и производстве серы [3]. Недостатком «мокрых» технологий следует считать невозможность повторного применения поглотителя, поскольку после его использования необходимы замена и утилизация.

Сероводород обладает высокой токсичностью. ПДК сероводорода в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг/м^3 , в смеси с углеводородами — 3 мг/м^3 (ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»), в воздухе населенных мест — $0,008 \text{ мг/м}^3$ (ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест»). В связи с этим минимизация выброса сероводорода от сооружений канализации является актуальной задачей. Для ее реализации необходимы поиск и разработка более дешевых и надежных способов очистки вентиляционных выбросов от сероводорода.

Известно, что сероводород, являясь хорошим восстановителем, легко окисляется до серы и ее окислов практически всеми известными окислителями, прежде всего такими как хлор (гипохлорит натрия) [4] и кислород [5]. Исходя из этого, одним из перспективных методов очистки газовых выбросов от сероводорода представляется метод мокрой газоочистки с использованием циркулирующего поглотительного раствора, содержащего окислитель — гипохлорит натрия, генерируемый в потоке циркулирующего раствора электрохимическим путем [6]. Возможность реализации такой технологии впервые была высказана профессором Л. Н. Фесенко в работе [7].

Цель работы — исследование абсорбционной очистки вентиляционных и канализационных газозоудных выбросов от сероводорода на орошаемой гипохлоритом натрия насадке. Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих задач: конструирование лабораторной установки, определение параметров абсорбера для поглощения сероводорода, расчет проточного электролизера электрохимической регенерации абсорбента, обработка полученных данных и их анализ.

Материалы и методы исследований

Объектом исследования служила искусственно приготовленная газовая смесь воздуха и сероводорода, полученная путем дозирования сульфидного раствора в кислый раствор (газовый генератор). Концентрацию сероводорода в воздухе варьировали изменением подачи дозатора сероводородсодержащего раствора. Определение



Рис. 1. Общий вид лабораторной установки удаления сероводорода из воздуха

концентрации сероводорода в растворе проводили по методике ПНД Ф 14.1:2:4.178-02 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфидов, гидросульфидов и сероводорода в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом». Концентрацию сероводорода в модельной газовой смеси определяли по методике ГОСТ 22387.2-2014 «Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы».

Для проведения исследований была изготовлена лабораторная установка (рис. 1 и 2), работающая следующим образом: при помощи компрессора 3 воздух нагнетался в генератор газообразного сероводорода 5. Генератором служила емкость, заполненная соляной кислотой (10%). Раствор сульфида натрия Na_2S дозировали из емкости 1 в генератор сероводорода насосом-дозатором 2 (подача от 0,2 до 2 л/ч).

При поступлении раствора в кислоту при pH менее 5 практически весь сероводород переходил в молекулярную форму. После чего газообразный сероводород вместе с нагнетаемым воздухом подавался в нижнюю часть абсорбера 6, заполненного условными «кольцами Рашига» (цилиндры, нарезанные из силиконовой трубки диаметром 2 мм и длиной 5 мм). В верхнюю часть абсорбера насосом 8 подавался поглотительный раствор гипохлорита натрия с концентрацией хлорида натрия 0,3%. Поглотительный раствор перед поступлением в абсорбер проходил через электролизер, в котором генерировался гипохлорит натрия.

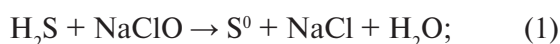
Производительность по активному хлору регулировалась силой тока на лабораторном блоке питания. Концентрацию сероводорода в модель-

ном воздухе варьировали подачей компрессора 3, концентрацией сероводородсодержащего раствора и задаваемой производительностью насоса 2 и меняли от 25 до 170 мг/м³ при расходах сероводородной воды в диапазоне от 0,2 до 2 л/мин. Расход воздуха контролировали ротаметром 4. Остаточную концентрацию сероводорода в воздухе определяли по количеству поглощенного в склянках 10 (рабочая) и 11 (контрольная) сероводорода за единицу времени. Индикаторным контрольным поглотительным раствором служил 0,1 н раствор йода.

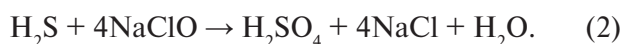
Регенерацию активного хлора в абсорбенте осуществляли прямым электролизом в проточном электролизере 9, установленном на линии подачи поглотителя в абсорбер.

Процесс химической абсорбции и окисления сероводорода гипохлоритом натрия описывается следующими основными уравнениями:

в кислой среде:



в щелочной среде:



Это классическая окислительно-восстановительная реакция, необратимо протекающая в водном растворе до конца. Стехиометричес-

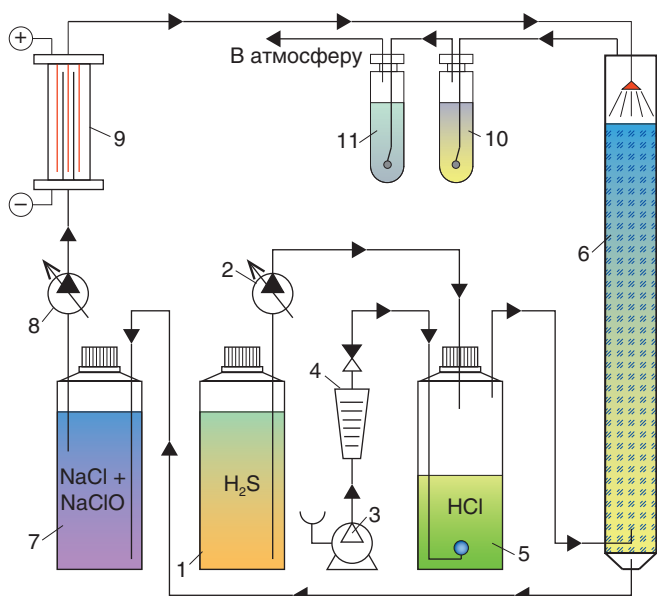


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторной установки удаления сероводорода из воздуха

1 – емкость сероводородсодержащего раствора; 2 – насос-дозатор сероводородсодержащего раствора; 3 – компрессор; 4 – ротаметр на воздух; 5 – генератор газообразного сероводорода – емкость с кислотой; 6 – абсорбер; 7 – емкость хлоридного поглотительного раствора; 8 – циркуляционный насос хлоридного поглотительного раствора; 9 – электролизер для получения гипохлорита натрия из хлоридного раствора; 10, 11 – склянки для поглощения сероводорода для газового анализа

кий удельный расход окислителя составляет 2,19–8,76 мг/мг H₂S. В нейтральных средах окисление сероводорода происходит и до серы, и до сульфатов, т. е. параллельно протекают обе реакции (1) и (2):



Количественное соотношение между S⁰ и SO₄²⁻ определяется pH среды, так же как и доза гипохлорита натрия, которую можно рассчитать по формуле [8]:

$$D = 0,216\text{pH} + 1,707, \text{ мг/мг H}_2\text{S}.$$

Электрохимическое получение гипохлорита натрия может быть описано суммарной реакцией:



Количество NaClO в пересчете на эквивалент активного хлора, образующегося при электролизе за все время прохождения электрического тока через электролит, в общем виде определяет закон электролиза Фарадея:

$$m = kIt,$$

где k – электрохимический эквивалент вещества, для Cl₂ равен 1,32 г/(А·ч); I – электрический ток, А; t – время электролиза, ч.

На практике вклад побочных и вторичных электродных процессов характеризуется достигаемым коэффициентом использования хлоридов α , который зависит от условий проведения электролиза – конфигурации электролизной ячейки, концентрации хлоридов в растворе, расхода электролита, плотности тока (i , А/м²), температуры и др.

Основной характеристикой электролизного аппарата является площадь анода (s , м²), на котором происходит процесс образования Cl₂. Сила тока связана прямо пропорционально с плотностью тока и площадью анода. В лабораторной установке (рис. 2) был применен электролизер с одной электрохимической ячейкой с площадью анодного покрытия 0,00351 м².

При хемосорбции (абсорбция, сопровождаемая химическими реакциями) сероводород в абсорбере в жидкой фазе переходит в S⁰ и SO₄²⁻ по уравнениям (1) и (2). Поскольку этот процесс необратим, равновесное давление сероводорода над раствором ничтожно мало, что обеспечивает возможность полного его поглощения. Процесс хемосорбции газов подробно представлен в [9].

Противоточный абсорбер 6 для поглощения сероводорода из газовой смеси водным раствором, содержащим активный хлор, был рассчитан по следующей методике. Обозначим:

концентрация H_2S в воздухе $C_{г1}$ (кмоль/м³), на выходе $C_{г2}$; концентрация активного хлора в поступающем поглотителе растворе B_2 (кмоль/м³), в уходящем B_1 ; коэффициент массоотдачи в газовой фазе $\beta_{гв}$ (с⁻¹), в жидкой $\beta_{жв}$; константа фазового равновесия m_c ; расход воздуха G (м³/с). Тогда получим следующую последовательность расчета абсорбера по методике В. М. Рамма [9] для поглощения сероводорода из газовой смеси водным раствором, содержащим активный хлор при условии протекания реакции (3) мгновенно.

Коэффициент извлечения:

$$\varphi = 1 - C_{г2}/C_{г1}.$$

Удельный расход поглотителя при стехиометрическом коэффициенте q (реакция (3), равен $5/2 = 2,5$):

$$l = (C_{г2} - C_{г1})q/(B_2 - B_1).$$

Расход поглотителя — водный раствор, содержащий активный хлор:

$$L = lG \text{ (м}^3\text{/с)}.$$

Абсорбционный фактор:

$$A = l/m_c.$$

Тогда концентрация газа на границе зон определяется уравнением:

$$C_{г, кр} = (AM_0 + 1 - \varphi)C_{г1}\psi/(\psi + l\beta_{гв}/\beta_{жв}),$$

где $M_0 = mB_2/qC_{г1}$; ψ — безразмерная величина, равная для пленочной модели: $\psi = D_B/D_A$, для модели обновления: $\psi = (D_B/D_A)^{0,5}$; D_A , D_B — коэффициенты диффузии соответственно для сероводорода и активного хлора.

Таким образом, получим число единиц переноса для зоны внутренней реакции (нижняя зона абсорбера):

$$N'_{ог} = 1/(1 - \psi/A) \ln[(A + (AM_0 - \varphi)\psi)/[(A - \psi)C_{г, кр}/C_{г1} + (1 - \varphi + AM_0)\psi]],$$

а число единиц переноса для зоны поверхностной реакции:

$$N''_{ог} = 1/(1 + m\beta_{гв}/\beta_{жв}) \ln(C_{г, кр}/C_{г2}).$$

Общее число единиц переноса составит:

$$N_{ог} = N'_{ог} + N''_{ог}.$$

Коэффициент массопередачи при фазовой абсорбции (с⁻¹):

$$K_{гв} = 1/(1/q + m_c/C_{г2}).$$

Необходимый рабочий объем абсорбера (м³):

$$V_{ап} = N_{ог} G / K_{гв}. \quad (4)$$

Результаты исследований

Для параметров и условий лабораторной установки (рис. 2) расчетный объем абсорбера по вышеприведенному расчету составляет 0,000068 м³ уравнение (4). Исходя из конструктивных условий, объем лабораторного абсорбера был равным 0,000091 м³, что в полной мере обеспечивало поглощение сероводорода из газовой смеси водным раствором, содержащим активный хлор. Предварительно для используемого в установке (рис. 2) электролизера при плотности тока в диапазоне от 25 до 100 А/м², расходе электролита 0,2 л/ч и концентрации NaCl 0,3% было определено среднее значение коэффициента $\alpha = 0,46$, используемого в расчетах требуемой силы тока для получения задаваемого количества активного хлора, вырабатываемого электролизером. Напряжение на ячейке составляло $U = 1,2$ В. Во время эксперимента варьировали расход подаваемой газовой смеси на установку, концентрацию сероводорода в нем, расход циркулирующего поглотительного раствора и силу тока на электролизере, определяли остаточное содержание сероводорода в очищенном воздухе.

Для определения действительной дозы гипохлорита натрия по эквиваленту активного хлора проводили серию опытов, в которых при заданных значениях расхода воздуха и концентрации в нем сероводорода увеличивали силу тока в электролизере до момента наступления снижения концентрации остаточного сероводорода в воздухе до величины, меньшей предела аналитического определения (0,0002 мг/м³). Каждая серия опытов проводилась с трехкратной повторяемостью. Полученные результаты экспериментальных исследований абсорбции и окисления сероводорода воздуха электрохимическим активным хлором по усредненным значениям приведены в **таблице**.

Обсуждение результатов

Как следует из таблицы, очевидна устойчивая связь между массовым расходом сероводорода (расход воздуха и концентрация сероводорода) и количеством потребленного активного хлора, полученного расчетным путем исходя из силы тока на электролизере. Доза гипохлорита натрия по эквиваленту активного хлора на окисление 1 мг сероводорода составила 26,07 мг. Исследованием установлена окислительная способность лабораторной установки (рис. 1), которая составила 19,8 мг/ч H_2S (исходная концентрация сероводорода 165 мг/м³, расход воздуха 2 л/мин), которая была ограничена производительностью электролизера (площадь анодного покрытия 0,00351 м²,

Расход воздуха, л/мин	Концентрация сероводорода в воздухе, мг/м ³	Расход поглотителя, л/мин	Сила тока, А	Массовый расход сероводорода, мг/ч	Теоретический выход активного хлора, мг/ч	Доза активного хлора, мг/мг сероводорода	Присутствие сероводорода в очищенном воздухе
1	50	0,5	0,011	3	6,68	2,23	Следы
2	50	0,5	0,08	6	48,58	8,1	
2	25	1,65	0,08	3	48,58	16,19	
2	75	1,65	0,4	9	54,65	26,99	Отсутствие
2	25	1,65	0,11	3	66,8	22,26	Следы
2	25	1,65	0,14	3	85,01	28,34	Отсутствие
2	150	1,65	0,85	18	516,12	28,67	
2	165	1,65	0,85	19,8	516,12	26,07	
2	170	1,65	0,85	20,4	516,12	25,3	Следы

$i = 100 \text{ А/м}^2$) и объемом лабораторного абсорбера ($V_{\text{ан}} = 0,000091 \text{ м}^3$).

На основании анализа полученных результатов определены удельные затраты электроэнергии для окисления 1 кг сероводорода, содержащегося в воздухе, которые составили $5,15 \cdot 10^{-5} \text{ кВт} \cdot \text{ч/мг H}_2\text{S}$. Затраты электроэнергии на очистку 1 м³ воздуха при концентрации сероводорода 150 мг/м³ (спонтанный выброс сероводорода при свободном изливке воды месторождения Магеста) составят $7,73 \cdot 10^{-3} \text{ кВт} \cdot \text{ч}$; при усредненной концентрации сероводорода вентиляционного выброса канализационной насосной станции — 0,342 мг/м³ (на примере ГКНС-1 г. Краснодара, производительность 400 тыс. м³/сут, валовый годовой выброс сероводорода от приемной камеры $1,76 \cdot 10^{-5} \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$, или 2060 кВт·ч/год, или 5,64 кВт·ч/сут). Полученные результаты свидетельствуют о реальной возможности промышленного применения предлагаемого метода абсорбционной очистки вентиляционных и канализационных газозагрязненных выбросов от сероводорода на орошаемой гипохлоритом натрия насадке.

Для очистки вентиляционных выбросов от сооружений канализации — насосных станций, вентиляционных шахт коллекторов глубокого заложения, приемных отделений очистных сооружений, первичных отстойников может быть рекомендована следующая технология очистки воздуха. Механически очищенный вентиляционный воздух от сооружения поступает на установку газоочистки. Для преодоления аэродинамического сопротивления абсорбера высокопроизводительным средненапорным вентилятором повышают давление воздуха. Затем газозагрязненная смесь поступает в нижнюю часть противоточного абсорбера, выполненного в виде поглотительной колонны с насадкой из колец Рашига или иной формы с более высокой пло-

щадью на единицу объема. Абсорбент — 0,3%-ный хлоридно-натриевый раствор, подается через распределительную систему в верхнюю часть абсорбера. Предварительно абсорбент проходит через проточный электролизер, генерирующий в растворе активный хлор в количестве, пропорциональном содержанию сероводорода в очищаемом воздухе. Прошедший абсорбер раствор забирается насосом из поддона абсорбера и, пройдя через фильтр для отделения частиц агломерировавшейся молекулярной серы, поступает обратно в электролизер и далее в абсорбер.

В дальнейшем планируется продолжение исследований по уточнению полученных результатов в промышленных условиях, определению параметров поглотительного раствора, выявлению соотношения продуктов реакции окисления сероводорода $\text{S}^0 - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{S}_n\text{O}_m$. В настоящее время полупроизводственная установка изготавливается на производстве ООО НПП «ЭКОФЕС», пилотные испытания планируются осенью 2020 г. на одной из канализационных станций Водоканала г. Ростова-на-Дону. Полученные результаты позволят в дальнейшем рассчитать затраты на очистку воздуха, оценить эксплуатационные затраты и провести технико-экономическое сравнение предлагаемого и существующих методов удаления дурнопахнущих веществ вентиляционных выбросов канализационных сооружений.

В защиту авторских прав подана заявка на получение патента Российской Федерации на изобретение на предлагаемый метод очистки воздуха от сероводорода.

Выводы

1. Теоретически обоснована и предложена принципиальная технологическая схема очистки вентиляционных выбросов от дурнопахнущих веществ их окислением электролитическим гипохлоритом натрия на орошаемой насадке.

2. Метод отличается простотой, что крайне востребовано при эксплуатации технологии на объектах водопроводно-канализационного хозяйства, энергоэффективен и экономически предпочтителен в сравнении с получившими распространение фотосорбционно-каталитическим, фотохимическим и фото-каталитическим методами.
3. Установлена окислительная способность лабораторной установки 19,8 мгH₂S/ч (концентрация сероводорода 165 мг/м³, расход воздуха 2 л/мин), которая была ограничена мощностью электролизера (при $i = 100$ А/м²) и возможной подачей компрессора.
4. Установлена реальная доза гипохлорита натрия на окисление сероводорода в пересчете на активный хлор, которая составила 26,07 мг/мг H₂S.
5. Определены удельные затраты электроэнергии для окисления 1 кг сероводорода, содержащегося в воздухе, которые составляют 51,515 кВт·ч/кг H₂S. Энергопотребление на очистку 1 м³ воздуха при концентрации сероводорода 150 мг/м³ составляет 0,0075 кВт·ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В. М., Малков А. В. Газы в канализационной сети, их вред и пути ликвидации // Техника и технологии мира. 2016. № 3–4 (81–82). С. 48–53.

2. Агаев Г. А., Настека В. И., Сеидов З. Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. — М.: Недра, 1996. 301 с.
3. Patent US 6,544,492 B1. Regeneration method for process which removes hydrogen sulfide from gas streams. Crystatech, Inc., DeBerry David W. 21.07.1999. Published 08.04.2003. Bulletin No. WO00/05171.
4. Фесенко Л. Н. Очистка воды от сероводорода с использованием электрохимических процессов. — Ростов-на-Дону: Издательство СКНЦ ВШ, 2001. 150 с.
5. Пат. 2515300, РФ. МПК B01D 53/14. Способ селективной очистки пирогаза от сероводорода и двуокиси углерода / Черкесов А. Ю., Игнатенко С. И., Фесенко Л. Н. // Изобретения. Полезные модели. 2014. № 13.
6. Фесенко Л. Н. и др. Промышленные системы вентиляции канализационных сооружений и насосных станций — новые подходы и решения / Технология очистки воды «ТЕХНОВОД—2018»: Материалы XI Международной научно-практической конференции, г. Сочи, Красная Поляна, 11–14 декабря 2018 г. — Новочеркасск: Лик, 2018. С. 289–295.
7. Фесенко Л. Н. Научное обоснование, разработка технологий очистки и дальнейшего использования вод, содержащих йод, бром, сероводород: Дисс. ... доктора техн. наук. — М., 2004. 377 с.
8. Игнатенко С. И. Рациональные методы очистки сероводородных вод от молекулярной серы: Дисс. ... канд. техн. наук. — Л., 1987. 160 с.
9. Рамм В. М. Абсорбция газов. — М.: Химия, 1976. 655 с.
10. Методическое пособие по расчету, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. — СПб., ОАО «НИИ Атмосфера», 2012. 223 с.

REFERENCES

1. Vasil'ev V. M., Malkov A. V. [Gases in a sewer network, their harm and ways of elimination]. *Tekhnika i Tekhnologii Mira*, 2016, no. 3–4 (81–82), pp. 48–53. (In Russian).
2. Agaev G. A., Nasteka V. I., Seidov Z. D. *Okislitel'nye protsessy ochistki sernistykh prirodnikh gazov i uglevodorodnykh kondensatov* [Oxidative processes for the purification of sulfurous natural gases and hydrocarbon condensates. Moscow, Nedra Publ., 1996, 301 p.].
3. Patent US 6,544,492 B1. Regeneration method for process which removes hydrogen sulfide from gas streams. Crystatech, Inc., DeBerry David W. 21.07.1999. Published 08.04.2003. Bulletin No. WO00/05171.
4. Fesenko L. N. *Ochistka vody ot serovodoroda s ispol'zovaniem elektrokhimicheskikh protsessov* [Removal of hydrogen sulfide from water with the use of electrochemical processes. Rostov-on-Don, SKNTS VSH Publ., 2001, 150 p.].
5. Cherkesov A. Yu., Ignatenko S. I., Fesenko L. N. [Pat. 2515300, RF. MPC B01D 53/14. Method of selective removal of hydrogen sulfide and carbon dioxide from pyrolysis gas]. *Izobretenia. Poleznye Modeli*, 2014, no. 13. (In Russian).
6. Fesenko L. N., et al. [Industrial-scale ventilation systems of the wastewater treatment facilities and pumping stations]. *TECHNOVOD—2018 Water Treatment Technologies. Proceedings of the International Scientific-Practical Conference. Sochi, Krasnaia Poliana, December 11–14, 2018, Novocherkassk, Lik Publ., 2018, pp. 289–295. (In Russian).*
7. Fesenko L. N. *Nauchnoe obosnovanie, razrabotka tekhnologii ochistki i dal'neishego ispol'zovaniia vod, sodержashchikh iod, brom, serovodorod* [Scientific substantiation and development of the purification technology and further use of water containing iodine, bromine and hydrogen sulfide. Dissertation for the degree of Doctor in Engineering. Moscow, 2004, 377 p.].
8. Ignatenko S. I. *Ratsional'nye metody ochistki serovodorodnykh vod ot molekuliarnoi sery* [Rational methods of removing molecular sulfur from hydrogen sulfide water. Dissertation for the degree of Ph. D in Engineering. Leningrad, 1987, 160 p.].
9. Ramm V. M. *Absorbtсия газов* [Gas absorption. Moscow, Khimiia Publ., 1976, 655 p.].
10. *Metodicheskoe posobie po raschetu, normirovaniu i kontroliu vybrosov zagriazniaiushchikh veshchestv v atmosfernyi vozdukh* [Method book for the calculation, regulation and control of emissions of pollutants into the air. Saint-Petersburg, NII Atmosfera OJSC Publ., 2012, 223 p.].

По вопросам размещения рекламы, финансовым и договорным вопросам обращайтесь к генеральному директору ООО «Издательский дом ВСТ» Оксане Николаевне Юдаковой:
тел.: +7 903 520-85-29; e-mail: post@vstnews.ru, vst-msk@list.ru.

Авторы опубликованных материалов несут ответственность за подбор и точность приведенных фактов, цитат, собственных имен и прочих сведений. Редакция может публиковать статьи, не разделяя точку зрения автора. За содержание рекламных объявлений редакция ответственности не несет. Перепечатка материалов журнала без письменного согласия редакции не допускается.

Подписано в печать 10.09.2020. Формат 64×90 1/8
Усл. печ. л. 4
Зак. №
Отпечатано в типографии ООО «Вива-Экспресс»
107023, Москва, ул. Электrozаводская, д. 20, стр. 3
Тел.: +7 (495) 737-63-53, факс: +7 (495) 730-40-06