

УДК 628.16.087

**Захватов Г.И.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: avtel@kgasu.ru

**Никитин Ю.В.** – заведующий лабораторией

E-mail: yunik@kgasu.ru

**Тахциди Ю.Н.** – кандидат технических наук, доцент**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

### Электрохимическая стабилизация качества оборотной воды

#### Аннотация

В статье представлены результаты исследования электрохимического метода стабилизации качества оборотной воды машиностроительных, а также других предприятий, оборотные воды которых содержат ионы цветных, тяжелых и черных металлов. Метод основан на использовании электрохимического процесса с использованием нерастворимых анодов. Осаждение ионов металлов происходит в прикатодном пространстве за счет их гидратации и коагуляции. Это, в свою очередь, связано с возрастанием рН в этой зоне до 7,0 единиц и выше, вследствие протекания катодных реакций.

**Ключевые слова:** оборотное водоснабжение, стабилизация качества воды, электрохимические методы очистки.

Электрохимические методы очистки жидкостей получили достаточно широкое применение [1-4]. В системах оборотного водоснабжения термин «очистка» не всегда отвечает требованиям, предъявляемым к оборотной воде. По-видимому, в этом отношении целесообразнее говорить о стабилизации качества оборотной воды, подразумевающей поддержание основных параметров воды на определенном допустимом уровне, несколько отличающемся от исходного. К таким основным параметрам для многих промышленных и, прежде всего, машиностроительных предприятий следует отнести жесткость, рН, содержание в воде ионов черных, цветных и тяжелых металлов.

Комплексное решение обсуждаемого вопроса для одного из машиностроительных предприятий [5] осуществлено электрохимическим методом с использованием нерастворимых анодов.

Данный метод основан на проведении электролиза воды при достаточно высокой катодной плотности тока, когда в результате реакции  $2\text{H}_3\text{O}^{++} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (для сред, близких к нейтральным) уменьшается концентрация ионов водорода и, как следствие, возрастает рН в прикатодной области.

То обстоятельство, что большинство ионов металлов, таких как железо, хром, титан, цинк, алюминий и другие, полностью осаждаются при рН 7-8,5 [6], создает принципиальную возможность улучшения качества оборотной воды. Это подтвердили эксперименты с использованием обычной электрохимической ячейки с плоскими электродами в стационарных условиях (без движения воды) и с равными площадями катода и анода. В качестве объекта использовали воду машиностроительного предприятия. Катодом служили медь, нержавеющая сталь, анодом – графит, алюминий.

На рис. 1 приведены данные, показывающие влияние электрохимического процесса на изменение жесткости и величину рН воды. Жесткость воды существенно снижается с одновременным возрастанием рН в диапазоне катодной плотности тока 1-3 А·дм<sup>-2</sup>. Несколько большее снижение жесткости наблюдается при использовании нерастворимого анода из графита.

Катодная область тока выше 3 А·дм<sup>-2</sup> снижает жесткость воды незначительно, при этом наблюдается интенсивное растворение анода из алюминия и отслаивание частичек катода из графита. Примерно также влияет плотность тока на катоде при удалении из воды ионов никеля и хрома (рис. 2). Отличием здесь является то, что при использовании анода из графита более эффективно удаляется хром, а при использовании анода из

алюминия – никель. Удаление ионов железа, титана, меди электрохимическим методом достаточно эффективно, причем оптимум (с учетом энергетических затрат) близок к диапазону плотности тока на катоде  $2-3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ .

Это позволило перейти к исследованию возможности улучшения качества оборотной воды в приближении к реальным условиям, а именно, в динамическом (проточном) режиме. Так как аноды из графита неустойчивы при длительном использовании и нетехнологичны с точки зрения изготовления и монтажа, в качестве материала для анодов выбран титан. Однако известная склонность таких анодов к окислению привела к необходимости уменьшения плотности тока на аноде до  $0,1-0,2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ , т.е. на порядок ниже используемой плотности тока на катоде.

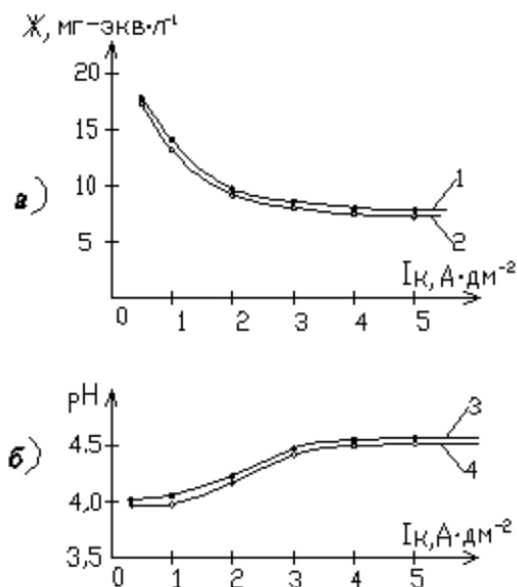


Рис. 1. Изменение общей жесткости (а) и величины рН (б) оборотной воды в зависимости от катодной плотности тока с алюминиевым (1, 4) и графитовым (2, 5) анодами

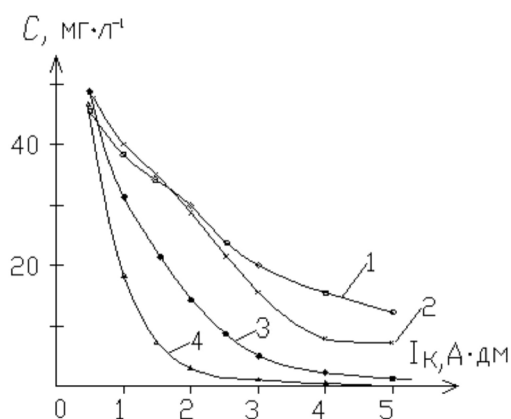


Рис. 2. Изменение содержания ионов никеля (1, 2) и хрома (3, 4) в зависимости от катодной плотности тока при электролизе оборотной воды в течение 1 часа с использованием алюминиевых (2, 3) и графитовых (1, 4) анодов

Для поддержания необходимого соотношения плотности тока на аноде и катоде выбрана цилиндрическая конструкция электролизера, в которой титановый цилиндр (ОТЧ) служил анодом, а коаксиально расположенный стержень из нержавеющей стали (ЯИТ) – катодом. Электролизер включали в систему, моделирующую замкнутую схему оборотного водоснабжения, и использовали плотность тока на анодах в пределах  $0,1-0,2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ .

В этих условиях существенное значение имеет линейная скорость движения воды в межэлектродном пространстве, с увеличением которой падает эффективность удаления ионов металлов и жесткости. То, что причиной здесь является изменение рН прикатодного пространства, хорошо иллюстрируется данными рис. 3, из которого видно, что увеличение линейной скорости приводит к заметному уменьшению рН прикатодного пространства.

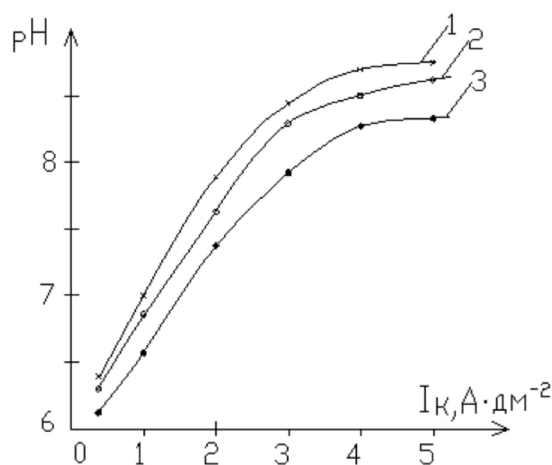


Рис. 3. Изменение рН прикатодного слоя в зависимости от катодной плотности тока при скорости движения воды 0,5 (1), 1 – (2) и 2 см·мин<sup>-1</sup> (3). (Отбор проб рН проводили на расстоянии 2 мм от поверхности электрода, рН необработанной воды 4,9)

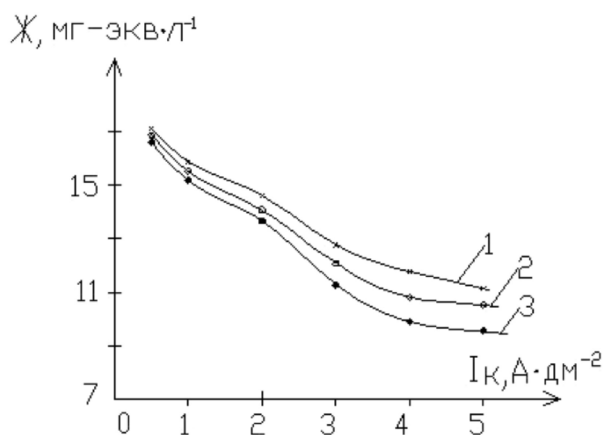


Рис. 4. Изменение общей жесткости воды при электролизе с титановым анодом в динамическом режиме в зависимости от катодной плотности тока при исходном рН 3,95 (1), 4,42 (2), 4,90 (3). Скорость движения воды 1 см·мин<sup>-1</sup>, начальная жесткость – 17,2

Как и при стационарном режиме, так и в этом случае наблюдается аналогичное снижение жесткости воды с увеличением плотности тока на катоде (рис. 4). При этом здесь, как и для других полученных данных, наблюдается общая закономерность возрастания эффективности процесса с увеличением начального значения рН воды. Это можно, по-видимому, отнести к влиянию объемного значения рН на рН прикатодного слоя.

Полученные данные свидетельствуют о возможности поддержания основных характеристик оборотной воды на уровне: общая жесткость 8-10 мг·экв·л<sup>-1</sup>; рН 7-8; содержание металлов, мг·л<sup>-1</sup>: железа 0,8-1,2, никеля – 10-15, хрома – менее 1, меди – 0,05-0,1, титана – 1-5. Это, по-видимому, вполне приемлемо для большинства оборотных вод машиностроительных предприятий, поскольку по содержанию ионов металлов оборотная вода, как правило, превышает указанные пределы на порядок и выше.

Энергетические затраты на стабилизацию качества оборотной воды данным способом зависят от состава оборотной воды, ее pH и, очевидно, от конструктивного оформления метода. При использовании лабораторной установки с коаксиальным расположением электродов с аксиальным расстоянием между ними 40 мм получены данные при плотности тока 2-3 А·дм<sup>-2</sup> и напряжении при обработке 8-15 В (при этом напряжение несколько изменялось в указанных выше пределах, в зависимости от состава обрабатываемой воды). В этих условиях энергозатраты на очистку воды от ионов металлов до отмеченных выше конечных концентраций составляют, Вт·ч·л<sup>-1</sup>: хрома – 1-5, железа – 1-3, меди – 2-4, титана – 1-2, никеля – 10-20 и для снижения жесткости – 10-30. Различия в энергетических затратах связаны с разным составом обрабатываемой оборотной воды: концентрацией ионов металлов в воде, величиной жесткости (повышение начальной жесткости увеличивает эффективность процесса очистки за счет соосаждения с солями жесткости), а также начальной величиной pH.

Существенным вопросом, касающимся данного метода обработки воды, является характер изменения pH после обработки. Естественно ожидать, что в катодном пространстве концентрация OH<sup>-</sup> уменьшается за счет реакции  $Me^{n+} + nOH^{-} \rightarrow Me(OH)_n$ . В сочетании с анодной реакцией разряда ионов гидроксила это должно, в конечном итоге, уменьшать значение pH воды после обработки. С этой точки зрения стабилизация качества оборотной воды с pH < 6,5 нецелесообразна.

Использование электрохимического метода с нерастворимыми электродами для стабилизации качества оборотной воды перспективно с экономической точки зрения ввиду относительно низких энергозатрат, что в сочетании с возможностью полной автоматизации процесса позволяет рекомендовать его для дальнейших исследований и внедрения в практику.

На основании приведенных здесь данных, а также ряда других работ, определено новое направление в области очистки воды, которое можно назвать стабилизацией качества оборотной воды, новизна которого подтверждена патентом [7]. На базе этих исследований был разработан метод удаления ионов тяжелых, цветных и черных металлов, который получил название метода электрохимической коррекции.

Для практической реализации данного метода возможны два варианта. Первый вариант связан с созданием установки, через которую будет циркулировать оборотная вода. Требуемая производительность установки не может быть определена теоретически, так как, помимо общего объема оборотной воды, она должна зависеть от скорости накопления в ней ионов металлов и жесткости, что для каждого предприятия имеет свой специфический характер. Поэтому в каждом отдельном случае она должна определяться опытным путем.

Более простым вариантом является монтаж установки непосредственно в одной из емкостей, входящих в состав системы оборотного водоснабжения. Как правило, в неё входят градирни, брызгальные бассейны, используемые для охлаждения оборотной воды. В ряде случаев для этой цели могут использоваться накопительные или другие емкости. Преимуществом данного варианта является отсутствие собственно корпуса, так как электродная система монтируется непосредственно в существующую емкость. Кроме того, производительность установки можно наращивать, подключая новые электродные блоки. Экономятся также производственные площади.

Важно отметить, что данный метод не обеспечивает глубокую очистку воды, но содержание ионов металлов, а также величина жесткости поддерживаются на определенном допустимом уровне, то есть стабилизируются. В связи с этим обстоятельством данный метод определяется не как очистка, а как стабилизация качества оборотной воды. К примеру, по данным анализа оборотной воды жесткость в течение времени возрастает с 8-10 единиц до 30-40. При этом вода с жесткостью 20-30 единиц продолжает использоваться. В случае же использования электрохимической стабилизации качества оборотной воды жесткость можно поддерживать на уровне, не превышающем 10 единиц. Подобный эффект будет наблюдаться и в отношении ионов металлов.

В случае использования электрохимического метода стабилизации качества оборотной воды предотвращается периодический сброс больших объемов загрязненной воды и повышается качество используемой оборотной воды.

### Список литературы

1. Кульский Л.А., Строкач П.П., Слипченко В.А., Сайгак Е.И. Очистка воды электрокоагуляцией. – Киев: Будівельник, 1978. – 112 с.
2. Грановский М.Б., Лавров И.С., Смирнов О.В. Электрообработка жидкостей. – Л.: Химия, 1976. – 156 с.
3. Смирнов Д.Н., Дмитриев А.С. Автоматизация процессов очистки сточных вод химической промышленности. – Л.: Химия, 1972. – 165 с.
4. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. – М.: Металлургия, 1980. – 195 с.
5. Захватов Г.И., Егоров Л.Я., Богачева Л.П. Безреагентная очистка воды в системе оборотного водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника, 1980, № 5. – С. 23-24.
6. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – С. 8.
7. Захватов Г.И., Никитин Ю.В., Поленов В.Ф. Способ очистки воды. Патент РФ № 947069. Гос. регистр. 15 октября 1993.

**Zahvatov G.I** – doctor of technical science, professor

E-mail: avtel@kgasu.ru

**Nikitin Y.V.** – chief of laboratory

E-mail: yunik@kgasu.ru

**Tachtsidi Y.N.** – candidate of chemical science, associate professor

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### Electrochemical quality of recalculating water

#### Resume

In this article is described the results of investigation of quality stabilization of circulating water. It is concerning the industrial water, containing the ions of heavy, black and color metals. The electrochemical method with insoluble titan electrodes is used for this purpose. The cathode process play basic role in given method. For current density 3-5 A•dm<sup>-2</sup> pH near cathode region reach to 7,0 units and most ions of metals are coagulating and above it. In these conditions most ions of metals are hydratizing and coagulating with form insoluble sediment. Summary value water pH is maintaining near constant value, for account the anode process.

Method does not provide clean water to the normative values corresponding to pure water. He maintains the concentration of metal ions at an acceptable level, in terms of technological standards. It is the cause that the method named as electrochemical method for quality stability of circulating water.

For practical use of the method are two possibilities. The first option is the production of an independent system. In a second embodiment, the electrode units are mounted in the existing system capacity. The second option has the advantage because of the lack of a special installation.

**Keywords:** recalculating water supply, stabilization of water quality, electrochemical method of wastewater.

### References

1. Kulski L.A., Strocach P.P., Slipchenco V.F., Saigak E.I. Wasterwater by electrocoagulation. – Kiev, Budivelnik, 1978. – 112 p.
2. Granovski M.B., Lavrov I.I., Smirnov O.V. The electrorteatmeht of Liquids. – L.: Chmistry, 1976. – 156 p.
3. Smirnov D.N., Dmitriev A.I. Avtomatization the proceses of wasterwater for chemical industriuy. – L.: Chmistry, 1972. – 165 p.
4. Smirnov D.N., Genkin V.E. Wasterwater in the proceses of metal treatment. – M.: Metallurgia, 1980. – 195 p.
5. Zahvatov G.I., Egorov L.J., Bogacheva L.P. Inreagent wasterwater is the recirculating water sytem. // Vodospabgenie i sanitarnaja technical, 1980, № 5. – P. 23-24.
6. Koganovski A.U., Klimenko N.A., Levchenko T.U. and another. Wasterwater and the using of sewage water in the industry watersuply. – M.: Himija, 1983. – P. 8.
7. Zahvatov G.I., Nikitin J.V., Polenov V.F. Patent RF № 947069. Date registr. 15.10.1993. The metod of wasterwater.