

22. Pope C.A. 3rd, Turner M.C., Burnett R., Jerrett M., Gapstur S.M., Diver W.R. et al. Relationships between fine particulate air pollution, cardiometabolic disorders and cardiovascular mortality. *Circ. Res.* 2015; 116(1): 108–15.
23. Wong C.M., Lai H.K., Tsang H., Thach T.Q., Thomas G.N., Lam K.B. et al. Satellite-Based Estimates of Long-Term Exposure to Fine Particles and Association with Mortality in Elderly Hong Kong Residents. *Environ. Health Perspect.* 2015; 123(11): 1167–72.
24. He F., Shaffer M.L., Rodriguez-Colon S., Yanosky J.D., Bixler E., Cascio W.E. et al. Acute effects of fine particulate air pollution on cardiac arrhythmia: the APACR study. *Environ. Health Perspect.* 2011; 119(7): 927–32.
25. Link M.S., Luttmann-Gibson H., Schwanz J., Mittleman M.A., Wessler B., Gold D.R. et al. Acute exposure to air pollution triggers atrial fibrillation. *J. Am. Coll. Cardiol.* 2013; 62(9): 816–25.
26. Cesaroni G., Forastiere F., Stafoggia M., Andersen Z.J., Badaloni C., Beelen R. et al. Long term exposure to ambient air pollution and incidence of acute coronary events: prospective cohort study and meta-analysis in 11 European cohorts from the ESCAPE Project. *BMJ.* 2014; 348: f7412.
27. Franchini M., Mannucci P.M. Thrombogenicity and cardiovascular effects of ambient air pollution. *Blood.* 2011; 118(9): 2405–12.
28. Bauer M., Moebus S., Mohlenkamp S.M., Dragano N., Nonnemacher M., Fuchsluger M. et al. Urban particulate matter air pollution is associated with subclinical atherosclerosis: results from the HNR (Heinz Nixdorf Recall) study. *J. Am. Coll. Cardiol.* 2010; 56(22): 1803–8.
29. Lodovici M., Bigagli E. Oxidative stress and air pollution exposure. *J. Toxicol.* 2011; 2011: 487074.
30. Künzli N., Perez L., von Klot S., Baldassarre D., Bauerüü M., Basagana X. et al. Investigation air pollution and atherosclerosis in humans: concepts and outlook. *Prog. Cardiovasc. Dis.* 2011; 53(5): 334–43.
31. Fuks K., Moebus S., Hertel S., Viehmann A., Nonnemacher M., Dragano N. et al. Long-term urban particulate air pollution, traffic noise, and arterial blood pressure. *Environ. Health Perspect.* 2011; 119(12): 1706–11.
32. Cakmak S., Dales R., Kauri L.M., Mahmud M., Van Ryswyk K., Vanos J. et al. Metal composition of fine particulate air pollution and acute changes in cardiorespiratory physiology. *Environ. Pollut.* 2014; 189: 208–14.
33. Su T.C., Hwang J.J., Shen Y.C., Chan C.C. Carotid Intima-Media Thickness and Long-Term Exposure to Traffic-Related Air Pollution in Middle-Aged Residents of Taiwan: A Cross-Sectional Study. *Environ. Health Perspect.* 2015; 123(8): 773–8.
34. Li R., Kou X., Geng H., Xie J., Tian J., Cai Z. et al. Mitochondrial damage: An important mechanism of ambient PM_{2.5} exposure-induced acute heart injury in rats. *J. Hazard. Mater.* 2015; 287: 392–401.
35. Lee B.-J., Kim B., Lee K. Air pollution exposure and cardiovascular disease. *Toxicol. Res.* 2014; 30(2): 71–5.
36. Wu S., Deng F., Wei H., Huang J., Wang H., Shima M. et al. Chemical constituents of ambient particulate air pollution and biomarkers of inflammation, coagulation and homocysteine in healthy adults: a prospective panel study. *Part. Fibre Toxicol.* 2012; 9: 49.
37. Sharma B., Singh S., Siddiqi N.J. Biomedical implications of heavy metals induced imbalances in redox systems. *Biomed. Res. Int.* 2014. 2014; 2014: 640754.
38. Jomova K., Valko M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease. *Toxicology.* 2011; 283(2-3): 65–87.
39. Andreau K., Leroux M., Bouharrou A. Health and cellular impacts of air pollutants: from cytoprotection to cytotoxicity. *Biochem. Res. Int.* 2012; 2012: 493894.
40. Sarnat S.E., Winquist A., Schauer J.J., Turner J.R., Sarnat J.A. Fine particulate matter components and emergency department visits for cardiovascular and respiratory diseases in the St. Louis, Missouri-Illinois, Metropolitan Area. *Environ. Health Perspect.* 2015; 123(5): 437–44.
41. Almenara C.C., Broseghini-Filho G.B., Vescovi M.V., Angeli J.K., Faria Tde O., Stefanon I. et al. Chronic cadmium treatment promotes oxidative stress and endothelial damage in isolated rat aorta. *PLoS One.* 2013; 8(7): e68418.
42. Wei H., Zhang W.J., Leboeuf R., Frei B. Copper induces – and copper chelation by tetrathiomolybdate inhibits – endothelial activation in vitro. *Redox Rep.* 2014; 19(1): 40–8.
43. Tsou T.C., Liou S.H., Yeh S.C., Tsai F.Y., Chao H.R. Crucial role of Toll-like receptors in the zinc/nickel-induced inflammatory response in vascular endothelial cells. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2013; 273(3): 492–9.
44. Kolpakov F., Puzanov M., Koshukov A. BioUML: visual modeling, automated code generation and simulation of biological systems. In: «*Proceedings of the 5th International Conference on Bioinformatics of Genome Regulation and Structure, July 16–22, 2006, Novosibirsk, Russia*». 2006; 3: 281–5.

Поступила 07.12.15
Принята к печати 13.05.16

©КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2017

УДК 613.31:628.16.087

Аракчеев Е.Н.¹, Брунман В.Е.², Брунман М.В.², Коняшин А.В.², Дьяченко В.А.², Петкова А.П.²

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ И СТОКОВ И УСТАНОВКА–ПРОТОТИП ДЛЯ ЕЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

¹Группа компаний «Спецмаш», 606000, Дзержинск;

²ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», 195251, Санкт-Петербург

Рассмотрено применение комплексного автоматизированного электролизного агрегата для обеззараживания питьевой воды, окисления и коагуляции сточных вод, показана его экологическая и энергетическая эффективность. Приведены параметры технологического процесса получения анолита мембранным электролизом раствора поваренной соли для обеззараживания воды на коммунальных водопроводах и феррата натрия электрохимическим растворением железного анода в растворе щелочи NaOH для использования на очистных сооружениях. Обоснованы конструктивные решения модулей промышленного прототипа для производства анолита и феррата и прикладные аспекты автоматизации комплексного электролизного агрегата. Приведены результаты апробации электролизного феррата натрия для обеззараживания питьевой воды, окисления и коагуляции сточных, ливневых и поверхностных вод.

Ключевые слова: анолит; феррат; обеззараживание воды и стоков; комплексная технология; установка-прототип; параметры; испытания.

Для цитирования: Аракчеев Е.Н., Брунман В.Е., Брунман М.В., Коняшин А.В., Дьяченко В.А., Петкова А.П. Комплексная технология обеззараживания воды и стоков и установка–прототип для ее промышленной реализации. *Гигиена и санитария.* 2017; 96(2): 137–143. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-2-137-143>

Arakcheev E.N.¹, Brunman V.E.², Brunman M.V.², Konyashin A.V.², Dyachenko V.A.², Petkova A.P.²

COMPLEX TECHNOLOGY FOR WATER AND WASTEWATER DISINFECTION AND ITS INDUSTRIAL REALIZATION IN PROTOTYPE UNIT

¹Dzerzhinsk Limited Liability Company “Group of Companies “Spetsmash”, Dzerzhinsk, Russian Federation, 606000;

²Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, Russian Federation, 195251

Usage of complex automated electrolysis unit for drinking water disinfection and wastewater oxidation and coagulation is scoped, its ecological and energy efficiency is shown. Properties of technological process of anolyte production using membrane electrolysis of brine for water disinfection in municipal pipelines and potassium ferrate production using electrochemical dissolution of iron anode in NaOH solution for usage in purification plants are listed. Construction

of modules of industrial prototype for anolyte and ferrate production and applied aspects of automation of complex electrolysis unit are proved. Results of approbation of electrolytic potassium ferrate for drinking water disinfection and wastewater, rain water and environmental water oxidation and coagulation are shown.

Key words: *anolyte, ferrate, water and wastewater disinfection, complex technology, prototype unit, parameters, test operation.*

For citation: Arakcheev E. N., Brunman V. E., Brunman M. V., Konyashin A. V., Dyachenko V. A., Petkova A. P. Complex technology for water and wastewater disinfection and its industrial realization in prototype unit. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2017; 96(2): 137-143. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.1882/0016-9900-2017-96-2-137-143>

For correspondence: *Evgeny N. Arakcheev*, Group of Companies "Spetsmash" 606000, Dzerzhinsk. E-mail: arakcheew@yandex.ru

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. The work is performed with the financial support of the Ministry of Education and Science of Russia, project No RFMEFI57514X0080.

Received: 30 November 2016

Accepted: 14 January 2017

Введение

Применение хлорсодержащих реагентов является на сегодняшний день основным методом обеззараживания природных и сточных вод, позволяющим обеспечить пролонгированное действие дезинфектанта [1, 2]. Наиболее перспективным хлорсодержащим реагентом пролонгированного действия для обеззараживания природных вод является анолит (смесь газообразного хлора, диоксида хлора, синглетного кислорода). Он обладает минимальным (IV) классом токсичности, эффективен против всех патогенных микроорганизмов, включая бактерии, вирусы, микобактерии, возбудители анаэробных инфекций, возбудители особо опасных инфекций, грибы, споры [3]. Однако применение хлорсодержащих реагентов для обеззараживания стоков может приводить к образованию еще более токсичных продуктов (например, хлорфенола), чем исходные загрязнители [4]. Кроме того, хлор и его соединения не должны содержаться в сточных водах, сбрасываемых в поверхностные воды [5].

Биологические методы очистки сточных вод экологичны и эффективны для удаления макрозагрязнений (биоразлагаемых органических веществ, соединений азота, фосфора, серы и т. д.), но малоэффективны в отношении загрязнения грунтовых вод диоксинами и их производными, фосфонатными пестицидами, метилтретбутиловым эфиром, бытовой химией, фармацевтическими препаратами, тяжелыми металлами [4].

Поэтому актуальной является проблема разработки альтернативных экологически чистых способов очистки сточных вод, загрязненных устойчивыми к биоразложению микрозагрязнителями, превосходящими по эффективности существующие промышленные методы.

Ферраты (VI) являются наиболее мощными из известных окислителей и способны разлагать токсичные химические вещества до малотоксичных продуктов (окисляющее действие) и вызывать гибель микроорганизмов (дезинфицирующее действие). Они обладают (IV) классом токсичности, продуктом их разложения является гидроксид железа, выделяющийся в виде коллоидных агрегатов с очень развитой поверхностью, которые эффективно адсорбируют ионы тяжелых металлов, радионуклиды, частицы суспензий и органические остатки, обеспечивая коагуляцию загрязнителей (коагулирующее действие) [6–9]. Применение ферратов щелочных металлов не дает пролонгированного эффекта, поэтому ферраты используют для обработки стоков и вод поверхностных источников [6–9], либо могут использовать для обеззараживания воды в сочетании с хлорсодержащими реагентами [10]. Это позволит снизить уровень хлорирования подготовленной воды или отказаться от первичного хлорирования.

Таким образом, наиболее перспективным реагентом для обеззараживания воды на коммунальных водопроводах является обладающий пролонгированным действием анолит (раствор хлора в воде), получаемый электролизом насыщенного раствора поваренной соли в воде, а для очистки стоков на станциях по обработке технических и сточных вод перспективным продуктом является феррат натрия Na_2FeO_4 , получаемый на месте использования электрохимическим растворением стального анода

Для корреспонденции: *Аракчеев Евгений Николаевич*, Группа компаний «Спецмаш», 606000, Дзержинск. E-mail: arakcheew@yandex.ru

в растворе щелочи NaOH, нарабатываемой в качестве побочного продукта электролиза в процессе выработки анолита. Технология, позволяющая получать анолит и феррат натрия в едином комплексном электролизном агрегате [10], не имеет отечественных и зарубежных аналогов.

Поэтому целью настоящей работы является разработка и апробация технического решения промышленного прототипа комплексного электролизного агрегата (КЭА) для одновременного производства хлорсодержащего анолита для обеззараживания воды и ферратов для обеззараживания стоков, например, в условиях водоканала, позволяющего повысить экологическую безопасность, производительность и качество обеззараживания воды и стоков при одновременном снижении стоимости процесса по сравнению с существующими технологиями.

1. Состав установки-прототипа КЭА

Выполненный анализ известных методов электролиза и существующих на рынке устройств для производства хлорсодержащих реагентов и ферратов, производимых бездиафрагменным методом, электролизом в реакторе с диафрагмой и мембранным электролизом, позволил выбрать мембранный электролиз с катионообменной мембраной как наиболее производительный и экономичный метод для получения анолита и ферратов, обеспечивающий большую единичную мощность установки и позволяющий регулировать энергопотребление процесса электролиза в зависимости от требуемой производительности.

Разработанная установка-прототип комплексного электролизного агрегата (КЭА) включает модули для получения анолита и феррата мембранным электролизом и автоматизированную систему управления установкой с модульным контроллером и отдельными интерфейсными окнами для хлораторов и феррататора, предусматривающую возможность их раздельного функционирования. В первом модуле КЭА (хлораторе) мембранным электролизом производится анолит, содержащий растворенный газообразный хлор для обеззараживания воды с пролонгированным действием дезинфектанта, а во втором (ферраторе) – из побочного продукта первого процесса – щелочи NaOH с концентрацией около 20% и железосодержащего расходуемого электрода, – также мембранным электролизом вырабатывается феррат натрия для обеззараживания стоков. Конструктивно-компоновочная схема установки-прототипа КЭА приведена на рис. 1.

На схеме представлены два хлоратора – на первичном и вторичном хлорировании. Резервный хлоратор для обеспечения бесперебойного обеззараживания воды на водоканале на схеме не показан. Наличие резервного хлоратора обеспечивает возможность проведения их планового обслуживания, а при возникновении внештатной ситуации и необходимости ремонта – быстрого переключения на резервный хлоратор. Каждый хлоратор имеет свою систему циркуляции электролита, систему подачи рабочих растворов из баков и источник питания, которые обеспечивают автономность работы каждого из хлораторов.

1.1. Состав хлоратора и параметры технологического процесса получения анолита

Хлораторы вырабатывают анолит на месте применения методом мембранного электролиза солевого насыщенного раствора NaCl в воде под действием постоянного тока. Исходными материалами для производства анолита являются вода и хлорид

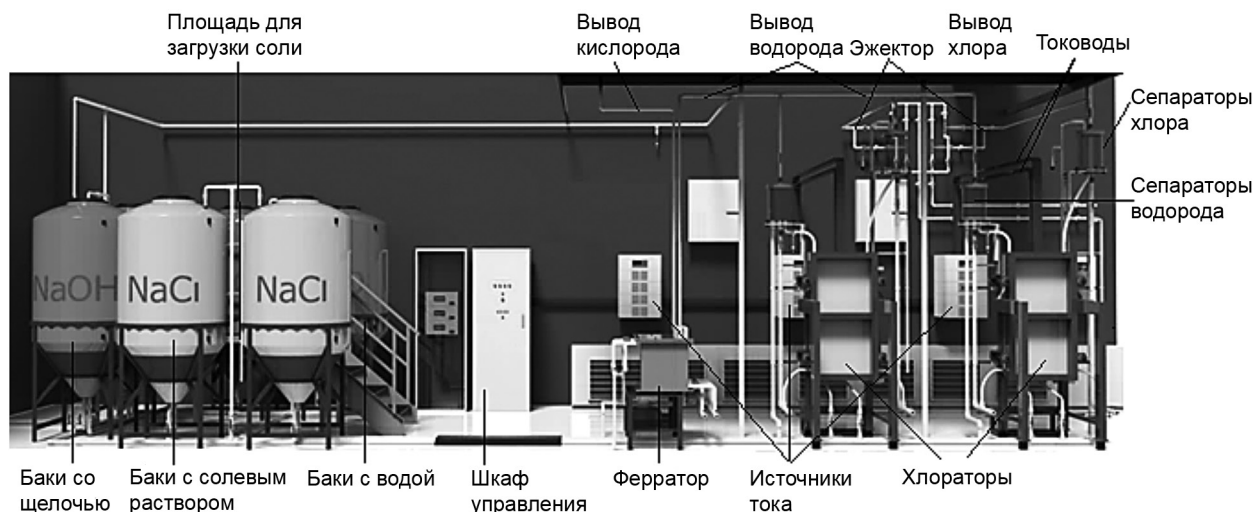


Рис. 1. Конструктивно-компоновочная схема установки-прототипа КЭА.

натрия. Для приготовления исходного солевого раствора используется вода питьевая водопроводная (ГОСТ Р 51232–98 и СанПиН 2.1.4.559–96) и соль пищевая марки «Экстра» (ГОСТ 13830–84). В катодную камеру хлоратора подается очищенная от примесей и умягченная вода. В анодную камеру подается насыщенный солевой раствор с концентрацией до 300–330 г/л с температурой не менее 5°C.

Модуль для получения анолита (хлоратор) включает камеры с блоком электродных элементов, систему циркуляции электролита и опорную конструкцию (рис. 2, а).

Блок электродных элементов хлоратора состоит из двух монополюсов (анод и катод), разделенных ионообменной сульфокатионитной мембраной (рис. 2, б). Катод выполнен из перфорированной углеродистой стали и приварен к токоведущим ребрам катодной камеры. Анод выполнен из перфорированного листа титана, покрытого оксидами рутения, и приварен к токоведущим ребрам анодной камеры. Габаритные размеры анода и катода, используемые в хлораторе, составляют $0,6 \times 1,14$ м (площадь $0,6$ м²), плотность тока на электродах не превышает 1600 А/м². Перфорация электродов обеспечивает циркуляцию электролита и снижение газонаполнения в межэлектродном пространстве.

Между электродными элементами установлена катионообменная сульфокатионитная мембрана Flemion 811 или Nafion-424. Камеры электролизера соединяются через уплотнительную резиновую прокладку (рис. 2, б). Анодная и катодная камеры снабжены штуцерами для подсоединения циркуляционных трубок. Ввод растворов осуществляют через нижние штуцеры, а вывод продуктов электролиза – через верхние.

Системы подачи и рециркуляции анолита и католита служат для подачи и распределения по ячейкам раствора поваренной соли и умягченной воды и вывода продуктов электролиза. Каждая из этих систем состоит из насоса мембранного типа, обеспечивающего подачу электролита в соответствующую камеру (рис. 2, в), сепаратора и рециркуляционного контура, выполненного из Х-ПВХ (рис. 2, а). Сепараторы для отделения газообразных хлора и водорода от раствора электролита выполнены из оргстекла и имеют прозрачные корпуса, что обеспечивает возможность визуального контроля за уровнем электролита в электролизере. Анолитный сепаратор имеет штуцер для подсоса атмосферного воздуха. Для обеспечения избыточного давления со стороны анолита анолитный сепаратор устанавливают выше католитного.

Опорная конструкция служит для установки и сжатия блока электродных элементов, системы циркуляции анолита и католита и сепараторов. В состав опорной конструкции входят: рама опорная, рама прижимная, стяжные шпильки, опорные кронштейны, изоляторы (рис. 2, а, б).

Слева от электролизеров на специальной подставке установлены полипропиленовые баки для солевого раствора (желтые), воды (синие) и щелочи (красные) ($V = 1000$ л) с откидными крышками (рис. 2, з). В баки с солевым раствором и водой через стенки по трубопроводу сверху поступает умягченная вода, заданный

уровень которой поддерживается с помощью поплавкового датчика; снизу из баков по трубопроводам раствор NaCl насосом подается в анодную камеру, а вода – в катодную камеру хлоратора. В накопительный полипропиленовый бак ($V = 1000$ л) поступает образовавшаяся в хлораторе щелочь – 20%-й раствор NaOH.

Источник постоянного тока (рис. 1 и 2, а) подключен к токоведущим на аноде и катоде токоведущими шинами. Он преобразует переменное напряжение электросети в постоянный ток для подачи на электроды (анод и катод) хлоратора. Источник тока имеет вход для удаленного управления подачей токовой нагрузки на электроды хлоратора, благодаря чему осуществляется регулирование его производительности.

В хлораторе под действием постоянного электрического тока образуется хлорная вода (в анодной камере), электролитическая щелочь и водород (в катодной камере). Электролитические ячейки работают в проточном режиме: в электролизер непрерывно подается солевой раствор и вода и отводятся анолит и щелочь. Эжектором осуществляется подача анолита в трубопровод хлорной воды. Электролитическая щелочь (NaOH) с концентрацией 20%, образующаяся в процессе электролиза, из сепаратора католита самотеком отводится в емкость-накопитель щелочи. Водород из сепаратора католита отводится трубкой в атмосферу за пределы здания.

Рабочая температура в электролизере находится в пределах 35–60°C. Рабочий диапазон токов – до 960 А на ячейку, плотность тока на мембране – до 1800 А/м², напряжение – от 3,5 до 4 В. Сила тока подбирается из условия обеспечения запланированного количества хлора в час и энергопотребления не более 3,5 кВтч и 3 кг соли на 1 кг продукта с учетом выхода по току не менее 83%.

Концентрация хлора в анолите контролируется по остаточному хлору в воде и косвенно – по концентрации производимой щелочи. Производительность по хлору регулируется увеличением/уменьшением силы тока соответственно заданному хлоропотреблению. Пропорционально производительности по хлору меняется и производительность по щелочи, она поддерживается постоянной за счет изменения количества качков насосов в минуту.

Уровень рабочих растворов в хлораторе (анолита и католита) контролируется датчиками уровня на сепараторах хлора и водорода. Уровень рабочих растворов в баках с водой, с солью и в баке со щелочью контролируется поплавковыми датчиками уровня.

В процессе реакции разложения соли на аноде выделяется хлор, а на катоде при разложении воды выделяется водород. Для контроля наличия газов устанавливают датчики контроля хлора и водорода на газоотводящие трубопроводы, а также в помещении хлораторной: хлора на полу, водорода на потолке.

Контроль за процессом электролиза и управление токовой нагрузкой осуществляется системой автоматического управления (САУ), включающей модульный контроллер Siemens и панель управления оператора (рис. 3). Операторский интерфейс САУ хлораторов отражает состояние датчиков контроля наличия и уровня концентрации Cl₂ и H₂, уровня рабочих растворов в сепараторах, давления в системе вакуумпрерывателя и отве-

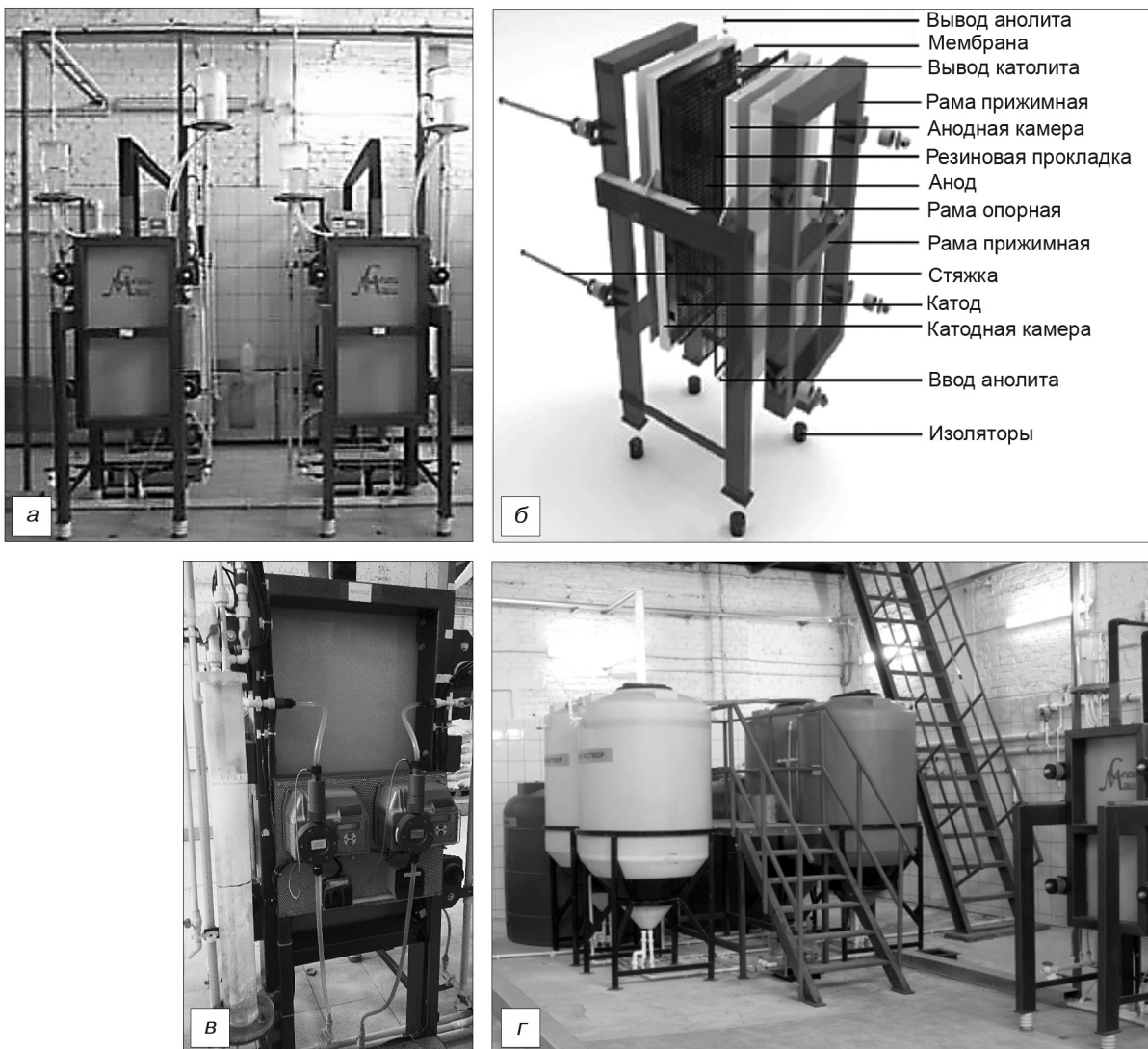


Рис. 2. Конструктивные модули хлоратора.

дения водорода, температуры в хлораторе, показания датчика остаточного хлора в воде. В полуавтоматическом режиме работы САУ хлораторов в интерфейсном окне на контурах первичного и вторичного хлорирования задается сила тока, определяемая производительностью по хлору, скорость работы насосов для дозирования раствора соли и воды для поддержания концентрации и производительности на заданном уровне, контролируется напряжение на электролизере и температура католита.

В автоматическом режиме работы САУ хлоропотребление контролируется датчиком остаточного хлора в воде после первичного и вторичного хлорирования, по уставке адаптивно изменяется сила тока и производительность по хлору при суточных изменениях водопотребления и, соответственно, хлоропотребления.

Суммарные энергозатраты при мембранном электролизе анолита на 25–40% ниже, а удельный расход соли в 2,5–3 раза меньше, чем в электролизерах, производящих гипохлорит на месте применения. Отличием мембранного процесса от бездиафрагменного метода получения гипохлорита является возможность изменения токовой нагрузки на электролизерах без нарушения процесса. С целью снижения себестоимости продукции это позволяет регулировать токовую нагрузку на электролизеры в течение суток в зависимости от требуемой производительности.

1.2. Состав ферратора и параметры технологического процесса получения феррата натрия

Сырьем для получения феррата являющаяся нарабатываемая в хлораторах электролизная щелочь и стальной расходуемый анод.

Модуль для получения феррата натрия (ферратор) состоит из корпуса, блока электродных элементов, системы циркуляции электролита и опорной конструкции (рис. 1, 4, а и б).

Корпус ферратора, состоящий из электродных камер прямоугольной формы, выполнен из полипропилена толщиной 15 мм (рис. 4, в). Рамка для фиксации мембраны между камерами электролизера выполнена также из полипропилена толщиной 5 мм. Рамки с зажатой между ними мембраной вставляются в пазы в стенках электролизера глубиной 5 мм, выполненные на границах анодной и катодной камер (рис. 4, в). Аноды и катоды зафиксированы внутри камер электролизера при помощи держателей из полипропилена.

Крышка электролизера выполнена из полипропилена и фиксируется к верхнему фланцу стальными шпильками. К крышке приклеена прокладка из химически стойкой резины, предотвращающая выход паров щелочи и смешивание газообразных продуктов реакции в корпусе электролизера. В крышке расположены выводы для газообразных продуктов (кислорода и водорода) из анодных и катодных камер, выполненные из Х-ПВХ, снабженные запорными вентилями (рис. 4, а). В днище расположены выводы для слива продуктов из анодных и катодных камер, выполненные из Х-ПВХ, на каждом из которых имеются запорные вентили (рис. 4, а).

Блок электродных элементов состоит из 10 пар «монополяр–катод – монополяр–анод», разделенных ионообменными мембранами (рис. 4, в). Монополяр–аноды помещены в пять анодных камер, а монополяр–катоды – в шесть катодных камер. Нерасхо-

дурый катод выполнен из нержавеющей стали. Между электродными элементами устанавливается ионообменная сульфокатионитная мембрана марки Флеминг 811 или Nafion-324, разделяющая катодные и анодные камеры. Поверхность каждого электрода параллельна поверхности мембраны. Размеры анода определяются расчетной плотностью тока в ферраторе, равной 500 A/m^2 , обеспечивающей необходимый выход по току феррата и энергопотребление. Габаритные размеры анодов, используемых в ферраторе, составляют $0,35 \times 0,45 \text{ м}$, эффективная поверхность анода соответствует площади мембраны и составляет $0,15 \text{ м}^2$. Габаритные размеры катода аналогичны.

Анодные и катодные камеры снабжены стойкими к феррату и щелочи штуцерами из Х-ПВХ для подсоединения циркуляционных трубок. Ввод растворов проводится через нижние штуцеры, а вывод продуктов электролиза – через верхние. На циркуляционных трубках имеются вентили из Х-ПВХ для прекращения циркуляции анолита и католита в случае необходимости. Система циркуляции анолита и католита аналогична по конструкции и служит для подачи и распределения по ячейкам электролита и вывода продуктов электролиза. Каждая из циркуляционных систем состоит из насоса мембранного типа, обеспечивающего подачу электролита в соответствующую камеру, и рециркуляционного контура, выполненного из Х-ПВХ (рис. 4, а и б).

Опорная конструкция служит для установки блока электродных элементов и системы циркуляции анолита и католита. На опорной конструкции установлен ферратор, а на обратной ее стороне закреплены два насоса для подачи и вывода из ферратора растворов NaOH и Na_2FeO_4 (рис. 4, а и б). Над ферратором установлены трубопроводы для отвода водорода и кислорода соответственно из катодных и анодных камер. Из ферратора по трубопроводу раствор феррата натрия поступает на обеззараживание (рис. 4, а).

Источник постоянного тока расположен за ферратором и подключен к токосъемным разъемам на анодах и катодах питающими кабелями. Он служит для преобразования переменного напряжения электросети в постоянный ток, необходимый для подачи на электроды ферратора. Источник тока имеет вход для удаленного управления подачи токовой нагрузки на электроды ферратора, благодаря чему осуществляется регулирование его производительности.

Для полной автономности работы хлорных и ферратного модулей и удобства рециркуляции в последнем использовался дополнительный промежуточный бак-накопитель щелочи (красного цвета, рис. 4, а), расположенный за ферратором, в который раствор с концентрацией около 20% подавался из бака-накопителя электролизной щелочи хлораторов.

В ферраторе под действием постоянного электрического тока в результате разложения стального анода в щелочном растворе происходит образование феррата натрия (в анодной камере); побочными продуктами реакции являются кислород (в анодной) и водород (в катодной камере). Газообразные продукты раздельно отводятся за пределы здания. Камеры

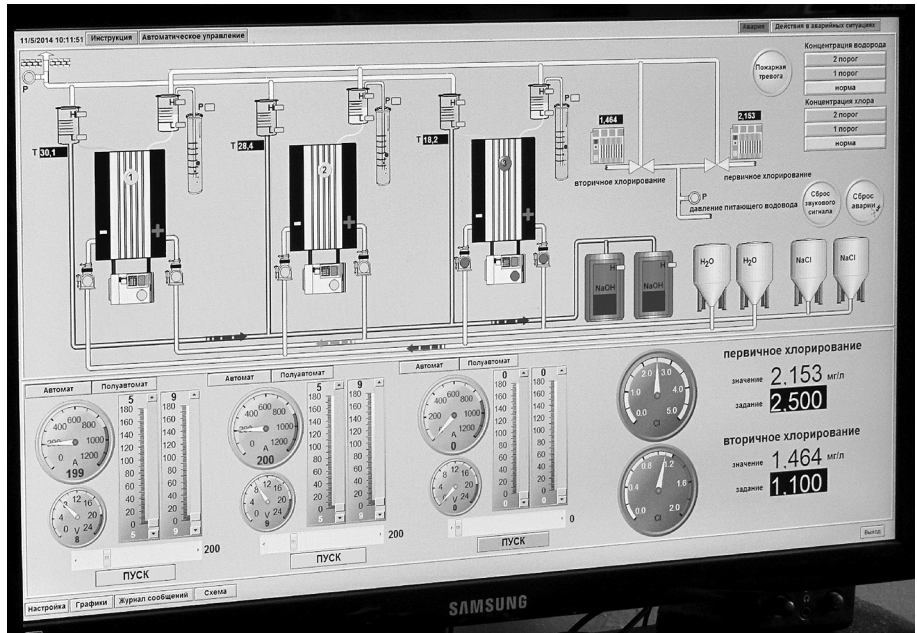


Рис. 3. Операторский интерфейс САУ хлораторов.

электролизера работают в проточном режиме. Катодные и анодные камеры одновременно заполняются раствором 20% электролизной щелочи из промежуточного бака-накопителя. При включении режима рециркуляции из анодных камер образовавшийся в процессе электролиза раствор феррата натрия самотеком выводится в проточный фотоколориметрический датчик контроля концентрации феррата, который показывает концентрацию в г/л. Из фотоколориметра феррат поступает в промежуточную емкость для накопления феррата, откуда дозируется на обезза-

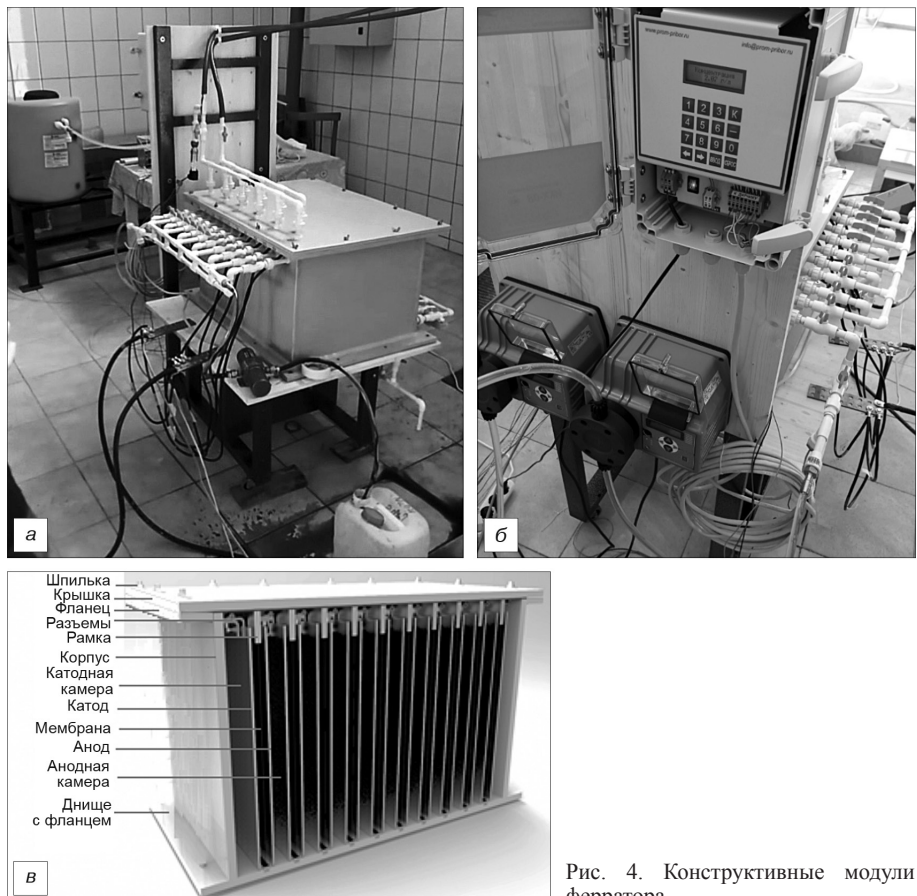


Рис. 4. Конструктивные модули ферратора.

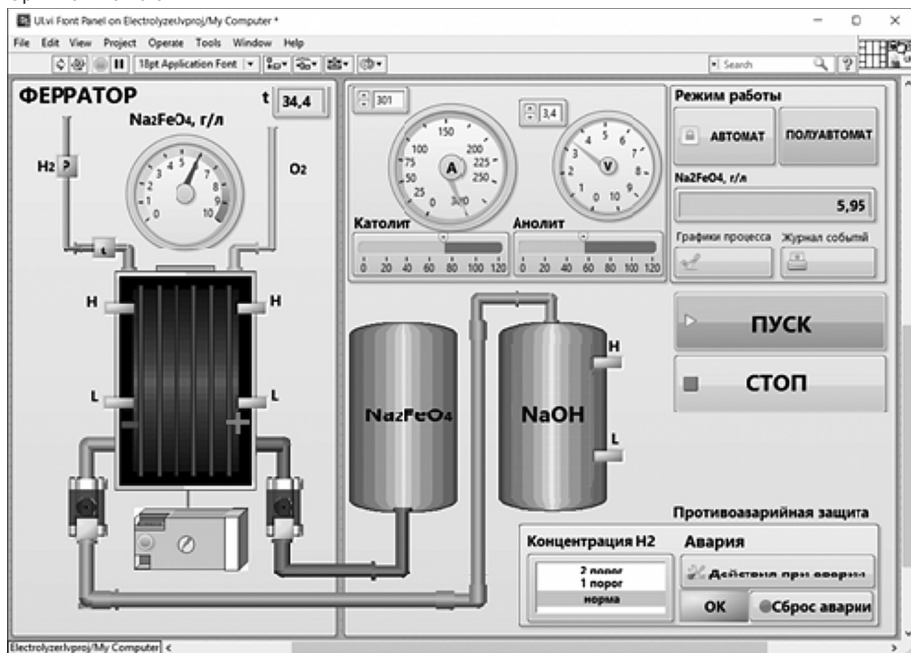


Рис. 5. Операторский интерфейс САУ феррата.

раживание. Из промежуточного бака анодные камеры пополняются свежей щелочью, подаваемой анолитным насосом. За счет односторонней проводимости катионообменной мембраны ионы натрия, образующиеся в процессе разложения щелочи в анодной камере, проникают в катодную камеру, где незначительно (примерно на 0,5%/ч) поднимается концентрация щелочи, в то время как в анодной камере она падает. Из катодных камер электролизера щелочь самотеком отводится на вход католитного насоса, который возвращает ее в промежуточный бак. Такой режим рециркуляции позволяет поддерживать концентрацию щелочи в катодных и анодных камерах постоянной и выводить растворенный в католите газообразный водород.

Температура щелочного электролита находится в диапазоне 20–40 °С, расстояние между электродами и мембраной составляет 7 мм. Рабочий диапазон токов – до 75 А на пару электродов, плотность тока на анодах, катодах и мембране – до 500 А/м², напряжение – от 3 до 4 В. Размер электродов выбирается из расчета обеспечения плотности тока до 500 А/м². Сила тока подбирается из условия обеспечения запланированного количества феррата в час и энергопотребления не более 6 кВтч/кг продукта с учетом планируемого выхода по току не менее 54%.

Производительность по феррату регулируется увеличением/уменьшением силы тока соответственно суточным изменениям водоотведения (соответствуют водопотреблению). Уровень рабочих растворов в ферраторе (анолита и католита) и на промежуточном баке со щелочью контролируется ультразвуковыми датчиками уровня. Для контроля наличия водорода на газотводящий трубопровод ферратора устанавливаются датчики контроля водорода. Также имеется датчик наличия водорода в воздухе в помещении. Температура электролиза измеряется датчиком температуры, размещенным на католитном трубопроводе на выходе из ферратора.

Контроль за процессом электролиза и управление токовой нагрузкой в ферраторе осуществляются САУ, включающей модульный контроллер NI CompactRIO и панель управления оператора (рис. 5).

Интерфейс оператора САУ феррата отражает состояние датчиков контроля наличия и уровня концентрации H₂, уровня рабочих растворов в анодных и катодных камерах, давления в системе отведения водорода, температуры в ферраторе, показания датчика концентрации феррата в растворе. В полуавтоматическом режиме работы САУ ферратора в интерфейсном окне задается сила тока, определяемая производительностью по феррату, скорость работы насосов для дозирования щелочи в катодные и анодные камеры для поддержания концентрации и производительности на заданном уровне, контролируется напряжение на электролизере и температура католита.

В автоматическом режиме работы САУ выработка феррата контролируется по уставке, по которой адаптивно изменяется сила тока и концентрация феррата в растворе при суточных изменениях водоотведения (соответствуют водопотреблению, определяемому расходомером).

Полученный феррат натрия неустойчив, в нем идет реакция разложения с выделением кислорода. Поэтому его необходимо оперативно использовать для очистки и обеззараживания воды.

Основными преимуществами получения феррата натрия мембранным электролизом являются значительное увеличение выхода по току и низкое энергопотребление, связанные с предотвращением разложения феррата на катоде и проточной выработкой феррата с адаптивным изменением производительности, в отличие от электролиза в неразделенной ячейке, где используют непроточный режим при неизменной токовой нагрузке. Еще одним преимуществом мембранного электролиза для получения феррата натрия является изоляция газообразного водорода, отводимого из катодной камеры, от газообразного кислорода, выделяющегося при разложении феррата. Благодаря разделению камер опасность образования взрывоопасных смесей водорода и остаточного кислорода сводится к минимуму и исключается необходимость в инертной газовой продувке, которая потребовалась бы в неразделенной ячейке.

По зарубежным оценкам, технология производства ферратов на месте потребления является наиболее дешевой по сравнению с производством гипохлорита (в том числе и на месте) или обработкой ультрафиолетом и озоном как в плане капитальных затрат, так и в плане эксплуатации и технического обслуживания в ценах за 1 л реагента. Использование в технологическом процессе 20% электролизной щелочи снижает стоимость щелочи в пересчете на сухое вещество в 10–11 раз по сравнению с аналогами, работающими на 40–45% щелочи при сопоставимых энергозатратах.

Результаты и их обсуждение

Разработанное и испытанное техническое решение прототипа комплексного электролизного агрегата (КЭА) обеспечивает:

- повышение безопасности обеззараживания воды анолитом (хлором) в результате применения малорисковой технологии мембранного электролиза для его получения и использования непосредственно на месте производства;

- повышение безопасности и качества обеззараживания стоков за счет применения экологически чистого мощного реагента – феррата натрия, получаемого из отходов производства анолита.

Экспериментальный образец установки-прототипа КЭА был собран и испытан на водоочистных сооружениях в Дзержинске, отлажена и протестирована модульная система управления хлораторами и ферратором. Установка-прототип КЭА представляет собой независимо функционирующие электролизные модули с индивидуальными САУ – хлораторы (производят анолит для хлорирования воды и щелочь) и ферратор (производит феррат натрия из электролизной щелочи и расходомерного анода). Установка-прототип промышленного КЭА позволяет производить до 1040 г/ч хлора (до 25 кг/сут) при энергозатратах до 3,5 кВтч/кг хлора и до 420 г/ч феррата (до 10 кг/сут) при энергозатратах до 6 кВтч/кг феррата. Прототип КЭА позволяет обеззараживать до 300 м³/ч питьевой воды (из расчета до 3,5 мг/л) и до 80 м³/ч сточных вод (из расчета до 5 мг/л). Концентрация хлора и феррата, достаточная для обеззараживания и очистки воды, существенно зависит от ее загрязненности, поэтому указаны усредненные значения концентраций реагентов.

При реализации изложенной концепции производства феррата натрия из электролизной щелочи представляют практический интерес следующие области применения феррата натрия для обеззараживания воды и стоков:

- обеззараживание питьевой воды на станциях водоподготовки вместо первичного хлорирования;
- обеззараживание стоков (доочистка после аэрации и биологической очистки) вместо гипохлорита;
- очистка и детоксикация промышленных стоков;
- очистка и обеззараживание вод поверхностных источников.

Для оценки применимости получаемого электролизным способом раствора феррата натрия для решения перечисленных задач была проведена апробация его как дезинфектанта, окислителя и коагулянта на различных водах (поверхностных, сточных и токсичных).

Апробировано обеззараживание раствором феррата натрия питьевой воды из реки Волга. Общие колиморфные и термотолерантные колиморфные бактерии не обнаружены при введенных дозах феррата, начиная с 0,5 мг/л (количество хлора, необходимое для получения такого же результата, составило 4,5 мг/л). Качество воды после обеззараживания раствором феррата натрия концентрацией от 0,5 мг/л соответствует требованиям СанПиН 2.1.4.1074–01. Также апробирован феррат натрия на воде из артезианской скважины – мутность уменьшилась в 30 раз, цветность в 100 раз, вода соответствовала требованиям СанПиН. По предварительным результатам, перспективна замена первичного хлорирования на обработку ферратом натрия.

Апробирована очистка раствором феррата натрия промышленных сточных вод на ливневых водах и воде трех кислых карт 56, 66 и 67 полигона «Красный Бор». Требования ПДК к хозяйственным стокам были выполнены на ливневых стоках после окисления дозами феррата 10–20 мг/л, на картах – при 50–60 мг/л. Это подтверждает сведения об эффективности феррата при окислении органики и ряда **токсичных химических веществ**.

Также феррат в качестве коагулянта был опробован для очистки воды искусственного водоема с цветностью 140 град. и мутностью 28, обусловленными высокодисперсными частицами глины с размерами 0,1–0,5 мкм (98%) и 1–2 мкм (2%). Совместное введение оксихлорида алюминия (40 мг/л) и феррата натрия (1,2 мг/л) позволило получить результат не хуже, чем при введении 100 мг/л коагулянта (цветность – 20 град, мутность 2).

На очищенных хозяйственных стоках (после азротенков и биологической очистки) для доочистки ферратами достаточна доза 5–6 мг/л для ведения очистки до требований ПДК, что согласуется с данными литературы. По предварительным результатам, также перспективны замена гипохлорита на феррат натрия для предотвращения образования токсичных хлорсодержащих соединений при обработке сточных вод (хлорфенол и др.) и отсутствие хлора и его соединений после обработки ферратами сточных вод, сбрасываемых в поверхностные источники.

Выводы

1. Новизна предлагаемых научных и технологических решений состоит в создании современной адаптивной электролизной установки для параллельного производства анолита для дезинфекции питьевой воды с пролонгированным действием и феррата для обеззараживания стоков, а также разработке конструкции прототипа комплексного электролизного агрегата и адаптивной системы управления производительностью агрегата для дальнейшего промышленного применения.

2. Практическая значимость работы состоит в разработке и апробации комплексной экологичной энергоэффективной станции обеззараживания для очистки питьевой воды и стоков, не имеющей отечественных аналогов и обеспечивающей конкурентоспособность отечественных систем водоочистки по сравнению с зарубежными аналогами по производству ферратов в части стоимости и энергоэффективности.

3. Применение хлорсодержащих реагентов является на сегодняшний день основным методом обеззараживания природных и сточных вод, позволяющим обеспечить пролонгированное действие дезинфектанта. Однако их применение для обеззараживания стоков может приводить к образованию даже более токсичных продуктов, чем исходные загрязнители. Кроме того, хлорсодержащие реагенты не должны использоваться для очистки сточных вод, сбрасываемых в поверхностные источники.

4. Обработка воды и стоков ферратами щелочных металлов обеспечивает дезинфицирующее и коагулирующее действие, но не дает пролонгированного эффекта, поэтому в современных условиях может использоваться либо для обработки стоков, либо

для обеззараживания воды в сочетании с хлорсодержащими реагентами. Это позволит снизить уровень хлорирования подготовленной воды в системах коммунального водоснабжения или отказаться от первичного хлорирования с заменой его на обработку раствором ферратов, получаемым на месте использования.

5. При раздельном функционировании модулей производства феррата и анолита в пространстве и во времени, предусмотренной модульной конструкцией КЭА и его системы управления, хлораторы, работающие на водоканале, производят хлор для обеззараживания питьевой воды и в качестве побочного продукта электролиза – щелочь с концентрацией около 20%. Ферратеры, использующие произведенную хлораторами щелочь, могут устанавливаться на промышленных очистных сооружениях для очистки токсичных стоков, на полигонах токсичных отходов, на очистных сооружениях для доочистки сточных вод хозяйственного назначения, для очистки природных и ливневых вод.

6. Рассмотренное оборудование может быть установлено на различных народнохозяйственных объектах, таких как городские водоканалы, промышленные предприятия. С помощью этого оборудования можно обеззараживать как питьевую и техническую воду, так и промышленные и бытовые стоки. На объектах, уже использующих мембранные электролизеры для очистки воды и стоков, может использоваться технология дооснащения существующего оборудования.

7. Использование разрабатываемого оборудования на водоканалах приведет к снижению стоимости обеззараживания воды и стоков, что обеспечит снижение стоимости подачи питьевой воды и услуг канализации для предприятий и населения.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, номер проекта RFMEFI57514X0080.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература (п.п. 6–9 см. References)

1. ГОСТ 2874–82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. М.: Издательство стандартов; 1982.
2. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России; 2002.
3. Бахир В.М., ред. *Электрохимическая активация: универсальный инструмент зеленой химии*. М.: ВНИИИМТ; 2005.
4. СанПиН 4630–88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. М.: Министерство здравоохранения СССР; 1988.
5. Хенце М. *Очистка сточных вод*. Перевод с английского. Калужный С.В., ред. М.: Мир; 2006.
10. Аракчеев Е.Н., Брунман В.Е., Брунман М.В., Волков А.Н., Дьяченко В.А., Кочетков А.В., Петкова А.П. Современная перспективная технология обеззараживания воды и стоков. *Гигиена и санитария*. 2015; 94(4): 25–31.

References

1. State standard 2874–82. Drinking water. Hygienic requirements and quality control. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1982. (in Russian)
2. Sanitary and epidemiological rules and norms 2.1.4.1074–01. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Moscow: Minzdrav Rossii; 2002. (in Russian)
3. Bakhir V.M., ed. *Electrochemical Activation: a Universal Tool of Green Chemistry [Elektrokhimicheskaya aktivatsiya: universal'nyy instrument zelenoy khimii]*. Moscow: VNIIMT; 2005. (in Russian)
4. Sanitary and epidemiological rules and norms 4630–88. Sanitary rules and norms for the protection of surface waters from pollution. Moscow: Ministerstvo zdравookhraneniya SSSR; 1988. (in Russian)
5. Khentse M. *Wastewater Treatment [Ochistka stochnykh vod]*. Transl. from Engl. Kalyuzhnyy S.V., ed. Moscow: Mir; 2006. (in Russian)
6. Sharma V.K. Oxidation of inorganic compounds by ferrate (VI) and ferrate (V): One-electron and two-electron transfer steps. *Environ. Sci. Technol.* 2010; 44 (13): 5148–52.
7. Jiang J.Q. Progress in the Development and Use of Ferrate Salt as An Oxidant and Coagulant for Water and Wastewater Treatment. *Water Res.* 2002; 36(6): 1397–408.
8. Sharma V.K., Jiang J.Q., Bouzek K., eds. *Innovative Ferrate(VI) Technology in Water and Wastewater Treatment: Proceedings of International Symposium*. Prague, Czech Republic; 2004.
9. Light S., Yu X. Recent Advances in Fe(VI) Synthesis. In: Virender K. Sharma, ed. *Ferrates. Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment*. American Chemical Society; 2008: 2–51.
10. Arakcheev E.N., Brunman V.E., Brunman M.V., Volkov A.N., Dyachenko V.A., Kochetkov A.V., Petkova A.P. Modern advanced technology for disinfection of water and wastewater RUNOFFS Gигиена i Sanitariya. 2015; 94(5): 25–31 (in Russian)

Поступила 30.11.16

Принята к печати 14.01.17