

А.В. Кравченко¹, В.С. Кублановский²

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД*

¹*Украинский государственный химико-технологический университет,
проспект Гагарина, 5, г. Днепропетровск, 49600, Украина*

²*Институт общей и неорганической химии НАН Украины им. В.И. Вернадского,
просп. Палладина, 32–34, г. Киев, 03680, Украина*

Резкое повсеместное ухудшение экологической ситуации привело к существенному многокомпонентному загрязнению водоемов и поверхностного слоя земли. В воде и почве в опасных концентрациях могут содержаться нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, ионы тяжелых металлов, пестициды, органические вещества и др.

Основным источником загрязнений водоемов и почвы являются сточные воды, содержащие загрязнения в опасных концентрациях. Так как водоемы являются основным источником водоснабжения населения, а эффективность водопроводных очистных сооружений в отношении многих указанных выше веществ незначительна, то весьма актуально стоит вопрос о высокоэффективной очистке сточных вод и обеспечении населения качественной питьевой водой.

Известные реагентные методы очистки жидких стоков наряду с достоинствами не лишены и недостатков. Упомянем основные из них:

- при введении реагента в раствор лишь некоторая его часть необходима для проведения реакции, другая часть является балластом, загрязняющим обрабатываемый раствор;
- при реакции действующего начала реагента с загрязнителем в воде накапливаются продукты реакции действующего начала реагента;
- при очистке разбавленных сточных вод технологически необходимо для обеспечения полноты реакции поддерживать избыточное количество реагента, что может способствовать вторичному загрязнению воды.

Для решения проблемы очистки сточных вод предлагается метод и установка люминесцентного электролиза, обеспечивающая очистку и тонкую доочистку промышленных сточных вод от органических и неорганических загрязнений до санитарных норм, позволяющих обеспечивать их сброс.

Применение метода низкотемпературного плазменного (люминесцентного) электролиза позволяет обеспечить уменьшение содержания вредных веществ в водном растворе не менее 95 – 99% при исходном уровне концентрации загрязнений, присутствующих в реальных сточных водах на уровне 2 – 5 предельно допустимых концентраций:

- ионов металлов (Hg, Cu, Zn, Fe, Pb, Cr, Ni, Mg, Ca, Ag, Au, Pb, Mn, Cd, U, Th и др.);
- анионов SCN^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HCO_3^- , NO_2^- и др.;
- органических соединений предельного и непредельного ряда и их производных – спиртов, альдегидов, эфиров, галогенпроизводных (хлороформ);
- ароматических и уникальных органических соединений и их производных – фенолов, анилина, бензпирена и др.;
- нефтепродуктов;
- поверхностно-активных веществ;

* Доклад на заседании Международной школы–семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов “Петровские чтения” 11 октября 2002 г.

– бактериальных, микробных и вирусных загрязнений – *E. coli*, *Aerococcus viridans*, *Salmonella tiphymurium*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aerogenosae*, *Proteus vulgaris*, *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus*.

Уникальность метода люминесцентного электролиза состоит в том, что он позволяет оказывать воздействие на жидкость с помощью электрического и фотохимического эффектов, а также электрохимических реакций, протекающих на электроде, погруженном в жидкость, и пролонгированного воздействия продуктов, образующихся в водном растворе при воздействии двух первых факторов.

На рис. 1 представлена схема установки для реализации метода люминесцентного электролиза в пленочном режиме протекания жидкости. Реактор 1 представляет собой полую трубку из диэлектрического материала с катодом 4, выполненным в виде кольца, и коаксиально расположенным анодом 3. Обрабатываемая жидкость, равномерно распределяемая с помощью форсунки 2 на стенки реактора, в виде пленки стекает вниз и попадает в зону обработки тлеющим разрядом, после чего собирается в приемной емкости 13, откуда при необходимости подается на фильтры 14. В дальнейшем обработанная жидкость может быть возвращена в технологический процесс, направлена в слив или на повторную обработку с целью повышения качества очистки.

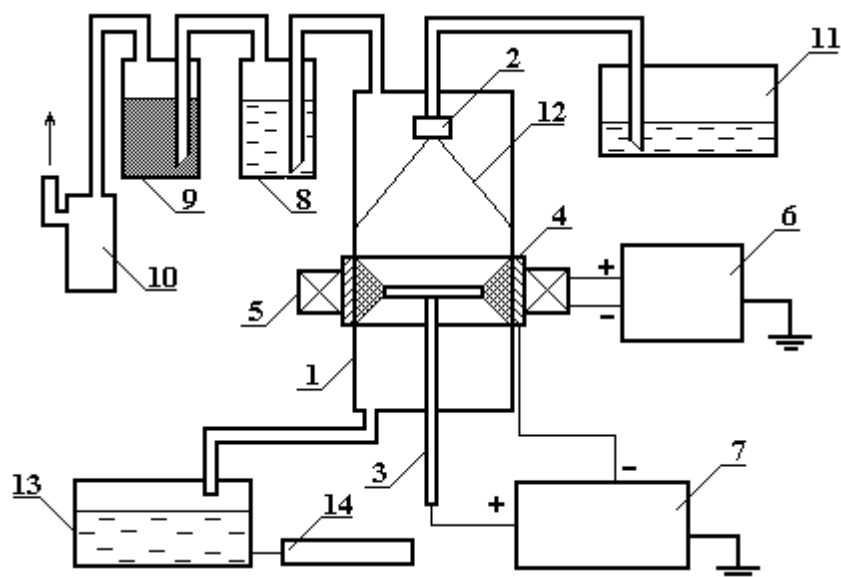


Рис. 1. Блок-схема установки для обработки жидкостей в проточном режиме: 1 – реактор; 2 – форсунка; 3 – анод; 4 – катод; 5 – электромагнит; 6 – источник питания электромагнита; 7 – источник питания разряда; 8 – поглотитель влаги первой ступени; 9 – поглотитель влаги второй ступени; 10 – вакуумный насос; 11 – необработанный раствор; 12 – пленка жидкости; 13 – раствор после обработки; 14 – фильтры

В методе низкотемпературного плазменного электролиза электрохимический фактор воздействия присутствует, но в весьма своеобразном аспекте. Анодные процессы протекают на границе газ-жидкость, обращенной в сторону жидкости и снабжают обрабатываемый раствор ионами и радикалами деструкции воды под действием электроразряда люминесцентного электролиза на жидкость, эти высокорекреакционные соединения способствуют образованию реакций лавинного характера с примесями присутствующими в воде [1 – 4].

Катодные процессы протекают в основном в виде образования атомарного и молекулярного водорода на поверхности электрода погруженного в жидкость. Атомарный водород является одним из самых сильных химических восстановителей. Такое направленное с двух сторон воздействие на обрабатываемую жидкость приводит к протеканию реакционных взаимодействий, приводящих к окислительно-восстановительным изменениям загрязнений, и, как следствие, высокой степени очистки воды.

При этом в исходный водный раствор не вносятся какие-либо дополнительные химические вещества, которые бы в последствии могли накапливаться в воде и вызывать ее дополнительное загрязнение. При очищении воды от одних загрязнений в нее не вносятся другие. Единственным расходным фактором является электрический ток, рост которого пропорционален росту количеству исходных загрязнений.

При использовании метода люминесцентного электролиза в жидкофазных системах использовали давление 50 – 100 мм рт. ст. Нижний предел обусловлен интенсивным парообразованием и вскипанием обрабатываемой жидкости, что приводит к дестабилизации тлеющего разряда и значительному снижению его эффективности. Верхний предел обусловлен резким повышением силы тока в электрохимической цепи и изменением протекающих в жидкости физико-химических процессов, что связано с переходом тлеющего разряда в дуговой [5].

Предлагаемый метод для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов позволяет производить очистку от ионов и анионов слабых кислот без внесения сторонних реактивов и балластных элементов, так как действующим началом процесса очистки является спектр физико-химических воздействий, оказываемых методом люминесцентного электролиза, пролонгированным химическим действием перекисных и надперекисных соединений, короткоживущих ионов и радикалов, образующихся в воде при контакте с плазмой. Результатом этого комплексного воздействия на водный раствор являются соединения, образующиеся при окислительно-восстановительных реакциях с элементами-загрязнителями. Например: цианид-ион разрушается с образованием углекислого газа и азота; ионы меди, цинка, никеля, железа образуют соответствующие гидроксиды, переходящие на стадии разделения фаз в осадок; ионы шестивалентного хрома восстанавливаются до трехвалентного и при соответствующем значении pH образуют гидроксид хрома трехвалентного [6 – 7].

Если к вопросу извлечения ионов тяжелых металлов подойти комплексно, то есть подвергать очистке выделенные разделенные стоки, то представляется возможным значительно упростить дальнейшую утилизацию образующегося осадка, так как в результате такой очистки образуется гидроксидный осадок, состоящий в значительной мере из гидроксидов одного металла и лишь незначительно загрязненный примесями других тяжелых металлов, неизбежно присутствующих в растворе. Это предотвращает проблему захоронения образующихся шламов, состоящих из большого числа элементов, присутствующих в совмещенном стоке, так как ил, состоящий из гидроксидов одного элемента, легко может быть переработан металлургическим или гидрометаллургическим способом в товарный продукт.

Помимо этого нужно отметить, что чем более разбавленным является сток, тем более эффективно применение устройств очистки методом люминесцентного электролиза, так как они позволяют очищать стоки с исходной концентрацией порядка 10^{-3} г/л до концентрации порядка 10^{-6} г/л, тем самым достигая уровня санитарных норм практически для любого загрязнителя.

Использование этого метода для очистки воды от органических загрязнителей позволяет одновременно сочетать физические возможности флотационного метода за счет присутствующего в объеме газообразного водорода, образующегося на электроде в жидкой фазе, и химические возможности окислительных методов за счет образования в поле действия люминесцентного пятна на жидкости высокорекреационных окислительных ионов, радикалов, перекисных и надперекисных соединений и контактного воздействия на поверхности жидкости люминесцентного пятна, заключающегося в одновременном воздействии электронного, ионного, атомного, молекулярного, фотонного ударов в поле действия образованных плазмой электрического и магнитного полей. Это комплексное воздействие приводит к деструкции органических соединений и, как правило, к их коагуляции. Обработанные этим методом сточные воды значительно легче подвергаются разделению по фазовым состояниям и, как правило, представляют желеобразные включения в основной массе воды.

На рис. 2 представлены зависимости деструкции поверхностно-активного вещества ДС-10 различными методами при одинаковых энергетических затратах. На основании этих зависимостей можно сделать вывод о несомненных преимуществах метода люминесцентного электролиза по отношению к другим рассмотренным методам [8 – 11].

При антимикробной очистке обработкой разрядом воды, не требующей очистки и имеющей коли-индекс 10^5 , обеспечивает ее обеззараживание по микробиологическим показателям в соответствии с ГОСТ "Вода питьевая". Эффективность обеззараживания воды не зависит от степени ее заражения кишечной палочкой в пределах 10^3 – 10^5 микробных клеток на один литр. В процессе обработки разрядом в воде образуются окислители, которые обеспечивают пролонгированное воздействие на микроорганизмы, что может представлять интерес для практического использования. Тлеющий разряд в водной среде обладает широким спектром антимикробной активности: он вызывает гибель вегетативных форм бактерий (*S. aureus*, *P. aeruginosa*), микробактерий, патогенных грибов (дрожжеподобных грибов *C. albicans*), вирусов (вирус полиомиелита I типа), среди которых наиболее резистентными к действию разряда являются *S. aureus* и микобактерий B5 [12 – 14].

Исследования показали возможность достижения высокой степени очистки природных вод от изотопов урана 238, 234 и радия 226. Известно, что содержание урана регламентируется по его токсичному действию и радиоактивности [15]. В настоящее время не существует эффективных систем для очистки воды от указанных элементов.

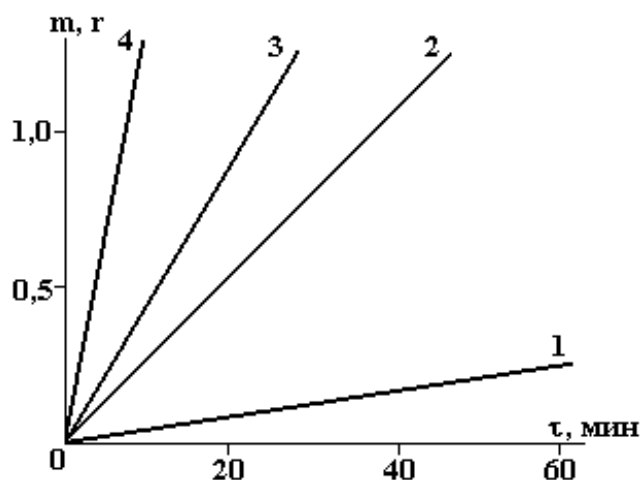


Рис. 2. Сравнительная характеристика деструкции синтанола ДС-10 различными методами при мощности электрических установок 500 Вт: 1 – озонирование; 2 – электрохимическое окисление; 3 – тлеющий разряд (периодический реактор); 4 – тлеющий разряд (пленочный режим протекания жидкости)

Исследования показали перспективность данного метода, а затраты на его реализацию вполне приемлемы [16 – 18]. Целесообразно проведение дальнейших исследований по оптимизации технологии очистки в зависимости от активности и состава радионуклидов. С помощью лабораторной установки достигнуто уменьшение α - и β -излучателей более чем в 300 раз (образец активностью 1570 Бк/л был очищен до 5 Бк/л).

В таблице представлены данные по очистке модельных растворов солей некоторых радиоактивных элементов. Радиохимическое определение плутония проводилось по методике НЦРМ АМН Украины, измерение радиоактивности производили на альфа-спектрометре фирмы "Canberra".

Калибровка и градуировка прибора проводилась по эталонам ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu и образцовому раствору ^{242}Pu . Раствор америция приготавливался на дистиллированной воде.

Как видно из представленных в таблице данных, после первого прохода и фильтрования наблюдается практически полная очистка водных растворов, содержащих изотопы плутония.

Зависимость изменения удельной активности и степени очистки от количества рециклов при применении люминесцентного электролиза

Количество проходов	Удельная активность				Степень очистки, %			
	Бк/л			имп/с				
	^{242}Pu	$^{239,240}\text{Pu}$	^{238}Pu	Am	^{242}Pu	$^{239,240}\text{Pu}$	^{238}Pu	Am
0	56,10	3,600	0,600	8,76	—	—	—	—
1	0,71	0,040	0,010	1,03	98,73	98,88	98,33	88,24
2	0,44	0,030	0,001	0,29	99,22	99,16	99,83	96,70
3	0,16	0,004	0,001	0,15	99,71	99,88	99,83	98,29
4	0,07	0,003	< 0,001	0,11	99,88	99,91	> 99,83	98,74
5	0,05	< 0,001	< 0,001	0,08	99,91	99,97	> 99,83	99,09

При очистке сточных вод кино-фотопроизводств воздействию тлеющего разряда подвергались промывные воды цеха обработки киноматериалов содержащие тиосульфатные комплексы серебра и свободный тиосульфат натрия, гексацианофераты, проявляющие вещества в разделенных смешанных потоках. Проведенные испытания показали: серебро из тиосульфатных растворов с исходной концентрации 60 – 100 мг/л извлекается на 99 – 99,5%, при этом концентрация тиосульфата снижается с

6 – 12 до 1 – 2,5 г/л; энергозатраты составляют 20 кВт·ч/м³. При обработке растворов, содержащих цветное проявляющее вещество и гексацианоферрат, снижение концентрации происходит на 90 и 75% соответственно, исходные концентрации 2 – 40 мг/л, энергозатраты 19 кВт·ч/м³ [19 – 20].

Таким образом, метод люминесцентного электролиза может применяться для очистки сточных вод предприятий коммунальных хозяйств, предприятий хлебопекарной, мясомолочной, сахарной промышленности, предприятий по производству медпрепаратов и биопродуктов, станций питьевого водоснабжения, инфекционных клиник, обогатительных комбинатов, атомных электростанций, специальных лечебных заведений, станций питьевого водоснабжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко А.В., Нестеренко А.Ф. Деструкция химически чистой воды в разрядах пониженного давления // Укр. хим. журнал. 1994. Т. 60. С. 429 – 432.
2. Кравченко А.В., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. О некоторых реакциях, протекающих при люминесцентном электролизе // Доклады НАН Украины. 1996. № 7. С. 115 – 120.
3. Кравченко А.В., Нестеренко А.Ф. Особенности протекания электрохимических реакций на границе раздела газ–жидкость // Укр. хим. журнал. 1994. Т. 60. С. 289 – 292.
4. Кравченко А.В. Физико-химические процессы при обработке водных сред люминесцентным электролизом // Вопросы химии и химической технологии. 1999. № 1. С. 196 – 198.
5. Еремин Е.Н. Элементы газовой электрохимии. М., 1968.
6. Кравченко А.В., Барский В.Д., Рудницкий А.Г. и др. Люминесцентный электролиз вод, содержащих ионы тяжелых металлов // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 2. С. 196 – 201.
7. Кравченко А.В., Подгорный О.А., Царенко В.В. и др. Физико-химический состав и органолептические свойства воды, обработанной тлеющим разрядом // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 1. С. 102 – 107.
8. Кравченко А.В., Рудницкий А.Г., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. Разложение синтанола ДС-10 с использованием реакции переноса энергии // Укр. хим. журнал. 1994. Т. 60. С. 749 – 752.
9. Кравченко А.В., Рудницкий А.Г., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. Эффективность использования электрических методов деструкции неионогенных ПАВ–отходов производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. Т. 4. № 3. С. 49 – 54.
10. Рудницкий А.Г., Кравченко А.В., Барский В.Д. и др. Влияние основных технологических факторов на процесс воздействия контактного тлеющего разряда на водные растворы, содержащие неионогенные ПАОВ // Вопросы химии и химической технологии. 1999. № 1. С. 283 – 285.
11. Рудницкий А.Г., Кравченко А.В., Барский В.Д., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. Об использовании различных электрических методов разрушения неионогенных ПАОВ // Вопросы химии и химической технологии. 1999. № 1. С. 285 – 287.
12. Кравченко А.В., Подгорный О.А., Царенко В.В. и др. Антимикробное действие тлеющего разряда на патогенные, условно-патогенные и индикаторные бактерии в воде // Химия и технология воды. 1995. Т. 17. № 5. С. 549 – 553.
13. Кравченко А.В., Подгорный О.А., Царенко В.В. и др. Влияние тлеющего разряда на гибель колифагов и вирусов в питьевой воде // Химия и технология воды. 1996. Т. 18. № 4. С. 430 – 435.
14. Берлизова С.А., Кравченко А.В., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. Применение люминесцентного электролиза для снижения бактериального загрязнения вод // Коммунальное хозяйство городов. 2001. Т. 30. С. 46 – 51.
15. Марков В.К., Виноградов А.В., Еминсон С.В. и др. Уран, методы его определения. М., 1960.
16. Кравченко А.В., Царенко В.В., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. О возможности использования люминесцентного электролиза в процессах очистки жидких радиоактивных сред // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. Вып. 1. С. 55 – 59.
17. Кублановский В.С., Кравченко А.В., Нестеренко А.Ф. и др. Выделение трансурановых элементов при люминесцентном электролизе с использованием реакторов проточного типа // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 4. С. 334 – 350.
18. Кравченко А.В. Использование реакторов проточного типа при выделении трансурановых элементов люминесцентным электролизом // Вопросы химии и химической технологии. 1999. № 1. С. 194 – 196.
19. Кравченко А.В., Барский В.Д., Рудницкий А.Г. и др. Люминесцентный электролиз электролитов, содержащих ионы серебра (I) и тиосульфат–ионы // Журнал прикладной химии. 1999 Т. 72. Вып. 3.

Summary

Peculiarities of the action of glow discharge plasma on aqueous solution containing different types of industrial contaminants, including soluble heavy and radioactive metal salts, surfactants, and pathogenic organisms, have been considered. A high effectiveness of the use of the method of low-temperature glow-discharge electrolysis in the purification of industrial wastewater of different composition has been shown.

С.А. Баранов

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МИКРОПРОВОДА ДЛЯ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ЭКРАНОВ

*Институт прикладной физики АН РМ
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Использование высоких и сверхвысоких частот в технике привело к необходимости создания защитных экранов. Литой аморфный микропровод может применяться как радиопоглощающий элемент в композиционном материале, например в каучуке [1]. Широкополосный радиопоглощающий материал можно создавать из микропровода различных сплавов с разной частотой естественного ферромагнитного резонанса. Явление естественного ферромагнитного резонанса в литом аморфном магнитом микропроводе подробно описано в работах [2 – 6]. Обсудим задачи оптимального конструирования композитов на основе микропровода. Так как поглощающие свойства материала связаны с высокочастотной проводимостью, проведем анализ обобщенной проводимости композитов.

Обобщенная проводимость композита

Радиопоглощающий материал с применением микропровода может быть основан на двух принципах размещения поглощающих элементов: а) стохастическая смесь из поглощающих отрезков, б) упорядоченная решетка. На самом деле можно использовать комбинацию этих способов размещения микропровода, но здесь рассмотрим их в отдельности. Важной электродинамической характеристикой поглощающей системы в обоих случаях является обобщенная высокочастотная проводимость. Воспользуемся результатом работ [7 – 9] и представим обобщенную проводимость композита в случае а) в следующей форме:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{ср}} &= A + \sqrt{A^2 + a\Sigma_1\Sigma_2}, \\ A &= \frac{1}{2}[\Sigma_1(x_1 - ax_2) + \Sigma_2(x_2 - ax_1)]. \end{aligned} \quad (1)$$

Для второго случая представим обобщенную проводимость

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{эф}} &= \Sigma_0(1 + x_2/B), \\ B &= (1 - x_2)/(1/a + 1) + \Sigma_0/(\Sigma_2 - \Sigma_0) \end{aligned} \quad (2)$$

(напомним, что это матричная система с эффективной проводимостью $\Sigma_{\text{эф}}$).

Индексы $i = 0; 1$ относятся к непоглощающей компоненте (0 – это, например, основа на которую наматывается микропровод, 1 – это непроводящий элемент стохастической смеси, например, резина), индекс $i = 2$ – микропровод, x_i – объемная концентрация и Σ_i – обобщенная проводимость данной компоненты смеси (которая в данном случае может быть импедансом или комплексной магнитной проводимостью).