

## СОЧЕТАНИЕ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЗЕЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ОБРАБОТКИ ВОДНЫХ СТОКОВ

**Б.Д. Жуков**, сотр. ООО «Сибирские водные технологии», канд. хим. наук, доцент, [zhub@mail.ru](mailto:zhub@mail.ru)

**Ю.В. Островский**, проф. ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», д-р. техн. наук, [polyecosib@mail.ru](mailto:polyecosib@mail.ru)

**А.Б. Жуков**, директор ООО «Сибирские водные технологии». [zab\\_2000@mail.ru](mailto:zab_2000@mail.ru)

Рецензент: Е.В. Ульрих, д-р техн. наук, проф., ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет», [elen.ulrich@mail.ru](mailto:elen.ulrich@mail.ru)

*В статье обсуждается эффективность сочетания гальванохимических процессов в комбинированном модуле на примере песчаного фильтра, в загрузку которого введены микрогальванопары на основе железной стружки и гранул активированного угля для обработки растворов, которые моделируют стоки, содержащие синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), с естественными процессами в модулях природных фильтрующих устройств.*

*Показано, что продукты контактной коррозии железа с участием кислорода включают преимущественно ионы  $Fe^{2+}$ , и коллоидные частицы на основе гидроокиси железа эффективно связывают содержащиеся в водной среде СПАВ. Это существенно расширяет набор активных процессов водообработки в случае загрузки песочного фильтра. Поскольку процессы фильтрования характерны для базовых модулей естественной обработки стоков типа биологических площадок или почвенных фильтров, делается вывод о целесообразности сочетать гальванохимические и естественные процессы в базовых модулях зеленых технологий обработки стоков путем введения микрогальванопар непосредственно в загрузку этих модулей.*

**Ключевые слова:** зеленые технологии, комбинированная очистка сточных вод, обработка, песок, модули, гальванохимические, коррозия, микрогальванопара, гетерокоагуляция, железо, фильтр, естественные процессы, поверхностно-активные вещества.

## COMBINATION OF GALVANO-CHEMICAL AND NATURAL PROCESSES IN GREEN TECHNOLOGIES FOR WASTEWATER TREATMENT

**B.D. Zhukov**, Employee, LLC «Siberian Water Technologies», Doctor of Chemistry, associate professor, [zhub@mail.ru](mailto:zhub@mail.ru)

**Y.V. Ostrovsky**, Professor, Novosibirsk State Technical University (NSTU), Ph.D., [polyecosib@mail.ru](mailto:polyecosib@mail.ru)

**A.B. Zhukov**, Director, LLC «Siberian Water Technologies», [zab\\_2000@mail.ru](mailto:zab_2000@mail.ru)

*The effectiveness of combining galvanoc-chemical processes in a combined module is discussed using the example of a sand filter, which is loaded with microgalvanic couples based on iron shavings and activated carbon granules for processing solutions that simulate effluents containing surfactants with natural processes in modules of natural filter devices.*

*It has been shown that the products of contact corrosion of iron with the participation of oxygen include mainly  $Fe^{2+}$  ions and colloidal particles based on iron hydroxide effectively bind surfactants contained in an aqueous medium. This significantly expands the set of active water treatment*

*processes in the case of sand filter loading. Since filtration processes are typical for basic modules of natural wastewater treatment such as constructed treatment wetlands or soil filters, it is concluded that it is advisable to combine galvanochemical and natural processes in the basic modules of green wastewater treatment technologies by introducing microgalvanic couples directly into the loading of these modules.*

**Keywords:** green technologies, combination, wastewater treatment, processes, sand, modules, galvanochemical, corrosion, microgalvanic couple, heterocoagulation, iron, filter, natural, surfactants.

Известно, что технологию обработки стоков можно представить цепочкой взаимосвязанных процессов, протекающих в соответствующих базовых модулях. Например, в случае зеленых технологий к таким модулям относятся, прежде всего: песочные, почвенно-растительные фильтры, окислительные траншеи и другие устройства, в основе действия которых лежат природные процессы, протекающие в грунтах, почвах либо в водных объектах. Зеленые технологии отличаются простотой инженерного оформления, экологически обоснованны, их применение не требует значительных финансовых затрат, и в основном удовлетворяют критериям качества водообработки [1].

Существенными недостатками этих технологий являются потребность в больших площадях, ограничения по климату и топографии местности, невысокие скорости протекания процессов, а порой и неэффективность в разложении отдельных компонентов сточных вод, созданных в последнее время человеком, в силу их токсического действия на характерные для зеленых технологий биоценозы.

Повысить эффективность модулей зеленой технологии позволяет сочетание естественных и гальванохимических процессов в рамках комбинированных модулей водообработки. Примером такого комбинированного модуля является проточный гетерокоагулятор с загрузкой, содержащей микрогальванопары [2].

В таких установках в качестве коагулянтов примесей стока используются ионы металлов и продукты их взаимодействия с кислородом, которые получаются в результате электрохимической коррозии в пределах множества микрогальванопар, возникающих при контакте двух или более электропроводящих материалов. Часто микрогальванопары образованы железной стружкой (или железными опилками) в контакте с гранулами углеродсодержащих материалов, например, активного угля [2]. В большинстве своем базовые модули естественной обработки стоков неплохо сочетаются с модулем, содержащим микрогальванопары. Например, гетерокоагулятор желательнее использовать для предочистки стока от моющих средств, токсичных для микроорганизмов, перед подачей стока на песочные фильтры или устройства для микробиологической очистки стоков.

В настоящей работе речь идет о более высоком уровне сочетания, а именно: протекающие в гетерокоагуляторе процессы с участием микрогальванопар рекомендуется совмещать с процессами других модулей водообработки, без существенных изменений в их конструкции. С учетом вышеприведенного сделана попытка оценить перспективы обработки водных стоков в системах, сочетающих естественные и гальванохимические процессы обработки водных стоков путем внедрения коррозионных процессов на микрогальванопарах в модули зеленой технологии на примере песочного фильтра для локальных систем очистки сточных вод.

#### **Экспериментальная часть. Оборудование и реактивы**

В работе использовалось оборудование: опытный лабораторный образец гетерокоагулятора с комбинированной загрузкой, содержащей микрогальванопары и песок, весы электронные МН 100/0,01, кондуктометр ССТ-3320, спектрофотометр СФ-2000, стандартные кварцевые кюветы (внутренний размер 10×10 мм) с длиной оптического пути 1 см и фотометрический анализатор «ЭКСПЕРТ-003-ХПК».

Использовались реактивы марки ХЧ, калиброванный кварцевый песок крупностью 2–3 мм, мыльная основа (Crystal WST) и дистиллированная вода (удельная электропроводность 1,5–2 мкСм/см).

Загрузка с микрогальванопарами готовилась смешиванием прокаленных железных стружек с гранулами активированного угля в объемном соотношении 1:2.

### Методики измерений

*Химическое потребление* кислорода (ХПК) определялось путем измерения бихроматной окисляемости [3].

*Поверхностное натяжение* измеряли взвешиванием массы капель с помощью сталагмометра [4].

Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре 20–25 °С.

Использовались два варианта гетерокоагулятора. Первый – с горизонтальным размещением секторов с песком и загрузкой с микрогальванопарами, равномерно смешанными с песком в емкости из пластика объемом около 12 литров [2].

Свободный объем песчаной загрузки, рассчитанный с учетом того, что на объем жидкости в песке пришлось 0,4 см<sup>3</sup> на 1 см<sup>3</sup> песка, составил около 0,7 литра. Рабочее пространство гетерокоагулятора разделялось на секторы перегородками с отверстиями. В простейшем случае было четыре сектора. Первый сектор служил для приема обрабатываемой воды. В нем выделялись грубодисперсные компоненты, и происходило кондиционирование состава подаваемого на обработку раствора. Во втором секторе находилась загрузка с микрогальванопарами, равномерно распределенными по объему калиброванного кварцевого песка. Третий сектор содержал только песок и служил фильтром. Из последнего сектора отводилась обработанная вода на дополнительный анализ, вторичное использование или доочистку в другом модуле. Здесь также помещались нужные аналитические датчики рН и электропроводности.

Во втором варианте гетерокоагулятора с вертикальным расположением слоев загрузки использовалась конструкция, изготовленная из трубы из оргстекла диаметром 100 мм с открытым сверху торцом и патрубком с краном внизу. Смесь с микрогальванопарами двумя горизонтальными слоями через слой песка толщиной 6–7 см размещалась на слое песка толщиной около 10 см. Нижний слой песка отделялся ватой от патрубка с краном. Обрабатываемая жидкость подавалась сверху на слой с микрогальванопарами и отводилась снизу через патрубок.

### Результаты и их обсуждение

На начальном этапе исследований «гетерокоагулятор – песочный фильтр» (в дальнейшем «гетерокоагулятор») промывался водой до удаления видимой тонкодисперсной фракции загрузки. После этого через него в качестве исходного раствора пропусклся модельный раствор с концентрацией мыльной основы Crystal SLS-Free, равной 1 г/л и ХПК 806,2 мгО/л.

Пропущенный через гетерокоагулятор раствор собирался фракциями по 200 см<sup>3</sup>. Результаты измерений для последовательно собранных фракций для установки с горизонтальным размещением загрузки приведены в табл. 1.

Сравнение данных по ХПК и поверхностному натяжению для исходного раствора и обработанных в гетерокоагуляторе фракций показывает, что концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ) в обрабатываемом растворе после вытеснения промывных вод из свободного объема загрузки уменьшается и стабилизируется. Величина ХПК меняется примерно в 4 раза, что соответствует эффективности очистки ( $\eta_i$ ), равной 77 %, и позволяет существенно снизить нагрузку на модули последующей обработки стока. Примерно такой же результат дают оценки величины по данным для поверхностного натяжения.

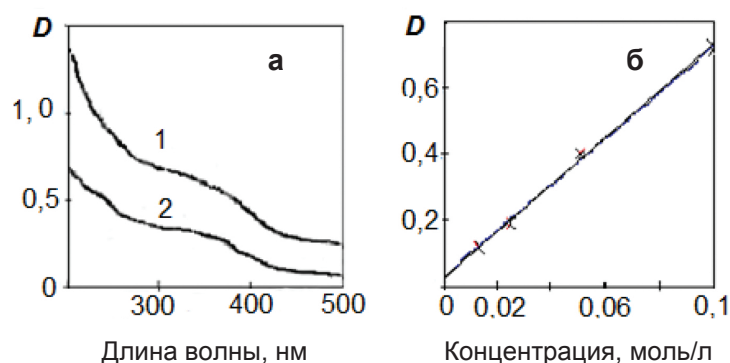
Представляет интерес уточнение состава стока из гетерокоагулятора при прохождении через него дистиллированной воды. С этой целью были измерены и сравнены показанные на рис. 1а спектры поглощения: свежеприготовленного водного раствора сульфата железа (кривая 1) и стока из гетерокоагулятора с вертикальным размещением слоев загрузки (кривая 2).

Таблица 1

**Показатели фракций жидкости на выходе из гетерокоагулятора  
с горизонтальным размещением загрузки**

| Фракция | pH  | s     | ХПК, мгО/л | c(Fe)*, мг/л |
|---------|-----|-------|------------|--------------|
| 1       | —   | 71,9  | —          | —            |
| 2       | 7,8 | —     | 26,1       | 0,03         |
| 3       | —   | 72,1  | —          | —            |
| 4       | 7,9 | 71,9  | 72,9       | 0,04         |
| 5       | —   | 70,3  | —          | 0,02         |
| 6       | 8,1 | 70,7  | 185,1      | 0,07         |
| 7       | 8,1 | 70, 7 | —          | 0,01         |
| 8       | 8,1 | 70,3  | 190,2      | —            |

\*Данные аналитической лаборатории ИОХ СО РАН.



**Рис. 1. Спектры поглощения: 1 — водного раствора  $\text{FeSO}_4$ , 2 — стока из гетерокоагулятора с вертикальным размещением слоев загрузки (поз. а) и градуировочный график (поз. б)**

Как следует из рисунка, в области длин волн 290–380 нм на кривых, представляющих спектры, наблюдаются похожие широкие неструктурированные полосы поглощения. Дальнейшие измерения спектров растворов  $\text{FeSO}_4$  разной концентрации показали, что эти полосы действительно характерны для ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , поскольку их можно использовать для построения калибровочного графика, например, при длине волны 350 нм (см. рис. 1, поз. б).

Из рисунка также видно, что градуировочный график проходит немного выше нулевой точки, что является систематической ошибкой, которая в свою очередь может быть связана с частичным окислением ионов  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом воздуха и образованием в результате гидролиза дисперсной фазы из частиц  $\text{Fe}(\text{OH})^3$ . Наличие дисперсной фазы в растворах  $\text{FeSO}_4$  подтверждается наблюдением даже у свежеприготовленных растворов слабовыраженного эффекта Тиндаля. Но это обстоятельство в общем случае не препятствует качественным оценкам состава растворов, содержащих ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , а при учете наличия дисперсной фазы и количественным оценкам.

Таким образом, на основании спектральных измерений, а также, пренебрегая окислением ионов железа кислородом и гидролизом, имеющими место в водной среде, можно заклю-

чить, что в результате коррозии железа микрогальванопар образуются преимущественно ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Эти ионы при наличии растворенного в воде кислорода легко окисляются [5] по реакции:



Вместе с тем, выполненный авторами [6, [www.vestnik.vgasu.ru](http://www.vestnik.vgasu.ru)] анализ показал, что при ионизации железа образуются ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при значительном превышении концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ . На основании вышесказанного можно принять, что в ионном составе продуктов коррозии железа преобладают ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Но это, по мнению авторов [6], не дает оснований исключать образование весьма реакционноспособных частиц нанокolloидного размера, включая коллоидные мицеллы переменного состава с агрегатом на основе гидроокиси железа. Одной из вероятных формул такой мицеллы может быть следующая:

$$\{[n\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \text{Fe}^{2+}(2m-x)\text{A}^{z-}\} \times \text{A}^{z-}, \quad (2)$$

где:  $\text{A}^{z-}$  — любые из имеющихся в сточных водах анионы с зарядом  $z-$ , например, равным 1.

Частицы этих мицелл, как видно из выражения (2), имеют положительный заряд. Это благоприятствует их взаимодействию с отрицательными углеводородными анионами синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), входящими в состав большинства бытовых моющих средств. В результате возникает взаимная гетерокоагуляция и образуются крупные хлопья, которые хорошо задерживаются фильтрующей загрузкой гетерокоагулятора.

Необходимо отметить, что, несмотря на порционное отведение из гетерокоагулятора обработанной воды, ее загрязнение железом остается незначительным. По данным анализа, выполненного в аналитической лаборатории Института органической химии (ИОХ) СО РАН в Новосибирске с помощью спектрометра ИСП-АЭС, концентрация железа заметно меньше значения ПДК железа в питьевой воде, равного 0,3 мг/л.

Также, как видно из табл. 1, обработанная в гетерокоагуляторе вода имеет pH в диапазоне 7,5–8,0, что вполне согласуется со значениями pH воды, пригодной для орошения растений [7].

Таким образом, введение микрогальванопар на основе железа и углерода в состав загрузки наиболее популярных базовых модулей естественной обработки стоков дополняет набор характерных для этих модулей процессов суммой гальванохимических процессов, что повышает эффективность очистки стока.

Подборка оптимальных вариантов сочетания гальванохимических и естественных процессов в комбинированных модулях обработки водных сред приведена в табл. 2.

Из таблицы видно, что спектр эффективных процессов, действующих на примеси водного стока в случае гетерокоагулятора, кроме отдельных процессов, которые характеризуют и базовые модули, содержит специфические гальванохимические процессы. Поэтому при сочетании процессов, протекающих в гетерокоагуляторе и в базовых модулях, происходит существенное расширение набора эффективных процессов в комбинированной конструкции модуля.

Следует отметить, что сочетание рассматриваемых процессов не предполагает обязательное введение микрогальванопар непосредственно в загрузку базового модуля. Как вариант, для случая с биореакторами можно использовать предобработку стока в гетерокоагуляторе с целью убрать нежелательную биоту или удалить избыточный кислород, если сток должен обрабатываться в анаэробных условиях.

Таблица 2

**Варианты сочетания гальванохимических и естественных процессов в комбинированных модулях обработки водных сред**

| Базовый модуль                                            | Эффективные процессы                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                           | в базовых модулях [7, 8]                                                                                                                  | в гетерокоагуляторе [2]                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Фильтрующая кассета, песочный фильтр                      | Гетерокоагуляция частицами дисперсной загрузки, фильтрование, действие микроорганизмов, изотермическая перегонка вещества дисперсной фазы | Электрохимическая коррозия с образованием ионов и гидроксидов металла, ионная коагуляция, мицеллообразование, гетерокоагуляция с участием продуктов коррозии, образование нерастворимых соединений продуктов коррозии с токсичными компонентами водных сред, избирательное угнетение микроорганизмов |
| Окислительная траншея, сток (поверхностный или подземный) | Фотохимические и окислительные реакции под действием кислорода воздуха и биоценоза, гетерокоагуляция частицами дисперсной фазы модуля     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Ботанические площадки                                     | Ионная коагуляция, гетерокоагуляция частицами почвы, избирательное действие биоценоза                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Биореакторы                                               | Избирательное действие микроорганизмов                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

### Заключение

Установлено, что состав стока, прошедшего через песочный фильтр, комбинированный с гетерокоагулятором, содержащим загрузку из микрогальванопар, образованных смесью железной стружки и активного угля, распределенных в песке, включает преимущественно ионы  $Fe^{2+}$ , а также частицы коллоидных размеров на основе гидроокиси железа. Эти вещества эффективно коагулируют загрязнители стока, содержащего анионактивные СПАВ, что расширяет набор эффективных процессов водообработки в случае песочного фильтра. Поскольку процессы фильтрования характерны для искусственных и природных фильтрующих устройств типа ботанических площадок, делается вывод о целесообразности сочетать гальванохимические и естественные процессы в базовых модулях обработки стоков путем введения микрогальванопар непосредственно в загрузку этих модулей.

### Список литературы

1. Жуков А.Б. Критерии оценки качества очистки воды. Вестник Инжэкона. Серия: Технические науки. 2011. Вып. 8 (51). С. 181–184.
2. Жуков Б.Д., Шамирзаев В.Т., Жуков А.Б. Устройство для обработки сточных вод. Патент RU 193 258 U1. Бюл. № 30.
3. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных вод. М. «Химия», 1984. 447 с.
4. Жуков Б.Д., Морозов А.В., Савиных И.С., Немировский А.М., Жуков А.Б., Козлова В.В. Отчет НИОКР. Разработка и изготовление экспериментальных модулей системы обработки хозяйственных сточных вод для лабораторного стенда. Зарегистрирован ЦИТиС No 215011350079.
5. Берне Ф., Кордонье Ж. Водочистка. Москва, «Химия», 1997. 288 с.
6. Баженов Ю.М., Фомичев В.Т., Ерофеев В.Т., Федосов С.В., Матвиевский А.А., Осипов А.К., Емельянов Д.В., Митина Е.А., Юдин П.В.. Моделирование электрохимических процессов, протекающих на электродах в природной воде при ее активации. Интернет-вестник ВолгГАСУ. Серия: Политематическая. 2012. Вып. 2 (22). URL: <https://www.vestnik.vgasu.ru>.
7. Жуков Б.Д. Экологическое домостроение. Устройства и технологии децентрализованной очистки бытовых сточных вод. Аналит. Обзор / СО РАН. ГПНТБ. Новосибирск. 1999. 113 с. (Сер. Экология. Вып. 54).
8. Natural Technologies of Wastewater Treatment Miloš Rozkošný, Michal Kriška, Jan Šálek, Igor Bodík, Darja Istenič. Global Water Partnership Central and Eastern Europe, 2014.

## References

1. Zhukov A.B. (2011) *Kriterii otsenki kachestva ochistki vody* [Criteria for assessing the quality of water purification] *Vestnik Inzhekon. Seriya: Tekhnicheskiye nauki* [Bulletin of Inzhekon. Series: Technical sciences]. Issue 8 (51). P. 181–184.
2. Zhukov B.D., Shamirzaev V.T., Zhukov A.B. *Ustroystvo dlya obrabotki stochnykh vod* [Device for wastewater treatment] *Patent RU 193 258 U1. Byul. No. 30* [Patent RU 193 258 U1. Bulletin No. 30].
3. Lurye Yu.Yu. (1984) *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh vod* [Analytical chemistry of industrial waters] «*Khimiya*» [«Chemistry»]. Moscow. 447 p.
4. Zhukov B.D., Morozov A.V., Savinykh I.S., Nemirovsky A.M., Zhukov A.B., Kozlova V.V. *Otchet NIOKR. Razrabotka i izgotovleniye eksperimental'nykh moduley sistemy obrabotki khozyaystvennykh stochnykh vod dlya laboratornogo stenda* [R & D Report. Development and Manufacturing of Experimental Modules of a Domestic Wastewater Treatment System for a Laboratory Bench] *Zaregistrovan TSITiS No 215011350079* [Registered by CIT&S. No. 215011350079].
5. Berne F., Cordonier J. (1997) *Vodoochistka* [Water Treatment] «*Khimiya*» [«Chemistry»]. Moscow. 288 p.
6. Bazhenov Yu.M., Fomichev V.T., Erofeev V.T., Fedosov S.V., Matvievsky A.A., Osipov A.K., Emelianov D.V., Mitina E.A., Yudin P.V. (2012) *Modelirovaniye elektrokhimicheskikh protsessov, protekayushchikh na elektrodakh v prirodnoy vode pri yeye aktivatsii* [Modeling of electrochemical processes occurring on electrodes in natural water during its activation] *Internet-vestnik VolgGASU. Seriya: Politematicheskaya* [Internet Bulletin of VolgGASU. Series: Polythematic]. Issue 2 (22). Available at: [www.vestnik.vgasu.ru](http://www.vestnik.vgasu.ru).
7. Zhukov B.D. (1999) *Ekologicheskoye domostroyeniye. Ustroystva i tekhnologii detsentralizovannoy ochistki bytovykh stochnykh vod* [Ecological housing construction. Devices and technologies for decentralized purification of domestic wastewater] *Analit. Obzor. SO RAN. GPNTB. Ser. Ekologiya* [Analytical review. SB RAS. State Public Scientific and Technical Library. Series: Ecology. Issue 54]. Novosibirsk. 113 p.
8. Natural Technologies of Wastewater Treatment Miloš Rozkošný, Michal Kriška, Jan Šálek, Igor Bodík, Darja Istenič. Global Water Partnership Central and Eastern Europe, 2014.