

УДК 66.067

І. А. Козоріз, аспірант,
e-mail: Irochka1991@ukr.net

Г. С. Столяренко, д.т.н., професор,
завідувач кафедри хімічних технологій та водоочищення,
e-mail: radikal@ukr.net

Б. І. Тупицький, спеціаліст кафедри хімічних технологій та водоочищення
e-mail: bogdan.tupitskiy@gmail.com

Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ОЧИЩЕННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОАКТИВАЦІЇ

Якість водних ресурсів з кожним роком все більше погіршується, тому очищення водних ресурсів є актуальним питанням та пріоритетним напрямком практично всіх європейських країн. Для своїх потреб людина використовує не тільки поверхневі, але й підземні води. Раніше підземні води вважалися найбільш чистими, але нині, в результаті господарської діяльності, вони також піддаються забрудненню і потребують очищення.

В статті розглянуто методи очищення підземних вод, їх переваги і недоліки.

Проведено дослідження ефективності очищення підземних вод методом електроактивації, а також визначено залежності параметрів електрохімічного впливу на склад підземних вод. Отримано графічні залежності ступеня очищення підземних вод від різних параметрів (сили струму, напруги, відстані між електродами, часу проведення електроактивації, об'єму відбору проб аноліту в процесі електроактивації), проведено їх аналіз та зроблено висновки щодо використання процесу електрохімічної активації для очищення підземних вод у промисловості.

Ключові слова: підземні води, електроактивація, ступінь очищення, очищення води, електроактиватор.

Постановка проблеми. «Чистая вода – больший дефицит, чем энергия. У нас есть альтернативные источники энергии, но альтернативы воды нет» – Ю. Одум. І хоча вода – найбільш поширена неорганічна сполука і відноситься до невичерпних ресурсів, однак вона піддається значним змінам в процесі техногенезу, а при значному забрудненні можливе вичерпання цього життєво необхідного ресурсу. Уже сьогодні 700 млн людей, які живуть в 43 країнах світу, страждають від постійного дефіциту води, а понад 900 млн осіб не мають доступу до джерел чистої, питної води [1]. Тому очистка води є однією з найактуальніших проблем сьогодення.

Для своїх потреб людина широко використовує не тільки поверхневі, але й підземні води. Підземні води є дуже важливим джерелом прісної води, що складає 97 % доступних запасів прісної води в світі. Близько двох мільярдів людей у світі залежать від підземних вод для побутових потреб. Раніше ці води вважалися найбільш чистими, але в даний час в результаті господарської діяльності багато

джерел підземної води також піддаються забрудненню. Основними джерелами забруднення є недостатньо очищені чи взагалі неочищені стічні води промислових і комунальних підприємств, відходи виробництва при розробці рудних копалин, гідроенергетичному будівництві, води шахт, рудників, пестициди, токсичні хімічні речовини з підземних резервуарів-сховищ і дірявих звалищ і т.д. [2]. Нерідко це забруднення настільки велике, що вода у них стала непридатною для пиття. Тому підземні води не менше поверхневих чи стічних потребують попередньої очистки перед їх споживанням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. До теперішнього часу більшість наукових і експериментальних робіт в сфері очищення підземних вод були направлені на первинне їх очищення – освітлення, знезараження, демінералізацію і нейтралізацію. Очищення підземних вод звичайно проводиться механічними, хімічними, фізичними, електрохімічними і біологічними методами [3, 4].

Оскільки основними забруднювачами більшості підземних вод є їх висока мінералізація та наднормова твердість води [5], то надалі розглянемо методи, що застосовуються для де мінералізації води.

У публікаціях [6, 7, 8] розглядаються реагентні методи очищення високомінералізованих вод, що мають хороші результати, однак необхідно враховувати такі значні недоліки, як необхідність детального підбирання реагентів для різного ступеня забруднення вод, значна вартість хімічних реагентів та можливість вторинного забруднення катіонами та аніонами солей внаслідок використання хімічних реагентів.

Пропонується також очищення високомінералізованих підземних вод мембранними методами, зокрема, зворотнім осмосом [9]. Результати показують, що даний метод очищення забезпечує необхідну якість очищеної води незалежно від перепадів складу вихідної підземної води. Застосування мембран гарантує високу якість очищеної води, крім того, мембранні установки відрізняються компактністю, простотою конструкції і експлуатації [10]. Однак, досвід використання мембранної установки для очищення підземної води показав, що використання зворотного осмосу потребує проведення ретельного і ефективного попереднього очищення для запобігання небезпеки утворення осаду на мембранах і швидкого їх зносу [9]. Крім того, було встановлено, що зворотньоосмотичні мембрани погано затримують сульфат-іони, тому не є цілком придатним для підземних вод із високим вмістом сульфатів.

Впродовж останніх років набувають поширення електрохімічні методи очищення високомінералізованих вод. Зокрема, пропонується метод очищення високомінералізованих вод електродіалізом [11, 12]. З даних досліджень видно, що метод електродіалізу забезпечує ефективне очищення води від хлоридів та сульфатів при ефективному її пом'якшенні, що даний метод можна застосовувати для демінералізації вод із солевмістом до 12000 мг/л, при чому ступінь очищення води становить до 94 %, після чого для кінцевого доочищення воду можна направляти на установку зворотного осмосу. Однак, основним недоліком електродіалізного методу є концентраційна поляризація, що призводить до осадження солей на поверхні мембран і зниженню показників очищення, крім того,

забезпечення невеликої продуктивності по воді, що очищається (до 50 м³/год), вимагає значних капітальних затрат на будівництво електродіалізної установки [13, 14].

Оскільки електродіаліз відноситься до мембранних методів знесолення, він, так само як і зворотний осмос, потребує надійної попередньої підготовки води. Для збереження основної переваги електродіалізу і зворотного осмосу, як безреагентних методів, попередня підготовка в принципі також має здійснюватися без зовнішніх хімічних реагентів. В цьому сенсі перспективні електрохімічні (електроокиснення, електрохімічне пом'якшення, електрокоагуляція) методи [10].

Особливо активно привертає до себе увагу метод електроактивації, що заснований на використанні електродіалізу і електролізу на початковій його стадії, і реалізується в апаратах діафрагмового електролізу. Його головною відмінністю є те, що пом'якшена вода утворюється в катодній і анодній камерах, що дозволяє збільшити продуктивність установок [14].

Вже відомо багато побутових електроактиваторів, які широко застосовуються для побутового доочищення питної води [13].

У [15] розглядається застосування мембранного електролізу для очищення мінералізованих стічних вод, що містять сульфати, з якого видно, що позитивним моментом даного методу є те, що окрім демінералізації можливе також отримання лугів та кислот.

З [16] можна зробити висновок, що проведені дослідження зміни хімічного складу в процесі електроактивації дозволяють вважати доцільним застосування даного методу для часткового знесолення води в схемах попереднього очищення перед іонним обміном, перед фільтрами пом'якшення в схемах підготовки води котлів середнього тиску, паро перетворювачів установок підживлення тепломереж.

З проаналізованих даних можна зробити висновок, що цілком можливе застосування методу електроактивації, в якості попередньої очистки, для очищення високо мінералізованих підземних вод.

Метою даної роботи є – дослідження ефективності очищення підземних вод методом електроактивації, а також визначення залежності параметрів електрохімічного впливу на склад підземних вод.

В даній роботі розглядаються варіанти первинної підготовки технічної води для оборотного водопостачання підприємств, а також підготовка води для подальшої демінералізації мембранними методами.

Викладення основного матеріалу. Для дослідження було взяту підземну воду та визначено початковий склад цієї води, потім проведено її первинне очищення методом хімічної електроактивації. Після проведення дослідів було повторно визначено склад води. Під час проведення дослідів аналіз води здійс-

нювали наступними методами: загальну твердість води визначали комплексометричним методом згідно ГОСТ 4151-72; для визначення хлоридів у досліджуваній воді був застосований аргентометричний метод визначення по Мору відповідно до ДСТУ ISO 9297:2007; сухий залишок визначали гравіметричним методом згідно ГОСТ 18164-72; вміст сульфатів визначали турбідиметричним методом згідно ГОСТ 4389-72, та визначення pH проводилося потенціометричним методом. Отримані дані були зведені у табл. 1.

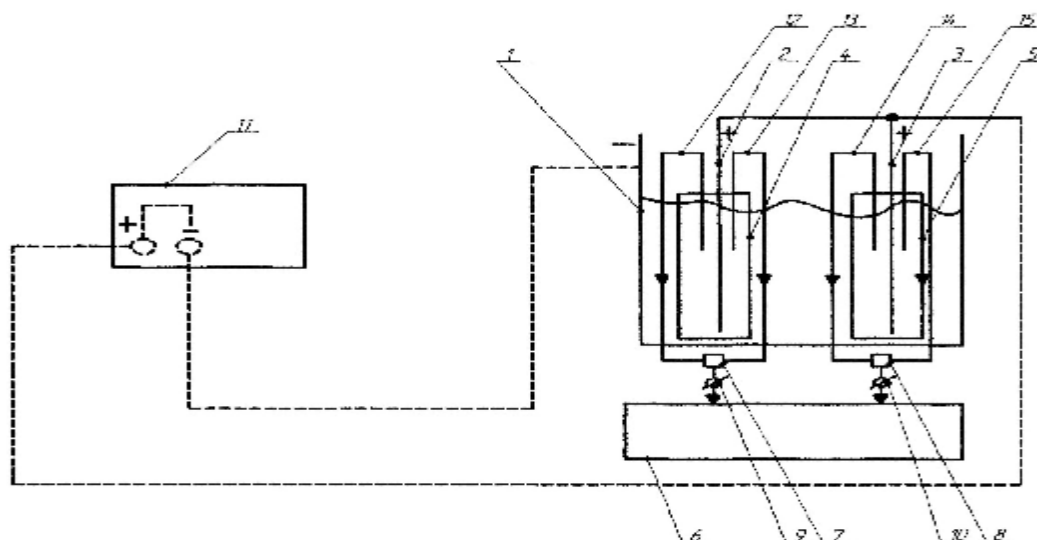
Таблиця 1

Результати первинної очистки підземної води методом електроактивації

Найменування показника якості води	Результати дослідження		
	Вихідна вода	Після очищення методом електроактивації	Ступінь очищення, %
Сухий залишок, мг/дм ³	9806	4665	52,4
Сульфати, мг/дм ³	450	270	40
Хлориди, мг/дм ³	2958	700	76,3
Загальна твердість, мг/дм ³	43,8	20,5	53,2

На рис. 1 зображена лабораторна електроактиваторна установка для очистки підземної води. Перед подачею досліджуваної води на установку, її було попередньо профільтровано через паперовий фільтр для очищення від грубодисперсних завислих речовин.

В процесі хімічної електроактивації змінювали різні параметри: силу струму (I, А), напругу (U, В), час (t, с), об'єм відбору аноліту (V, дм³), а також відстань між електродами (L, мм).

**Рис. 1. Схема лабораторної установки для очистки води методом електроактивації.**

- 1 – корпус електроактиватора (катод); 2, 3 – електроди (аноди); 4, 5 – брезентові мішки для електродів;
6 – ємність для аноліту; 7, 8 – насоси; 9, 10 – крани для відбору аноліту; 11 – блок живлення;
12, 13, 14, 15 – патрубки для відбору аноліту

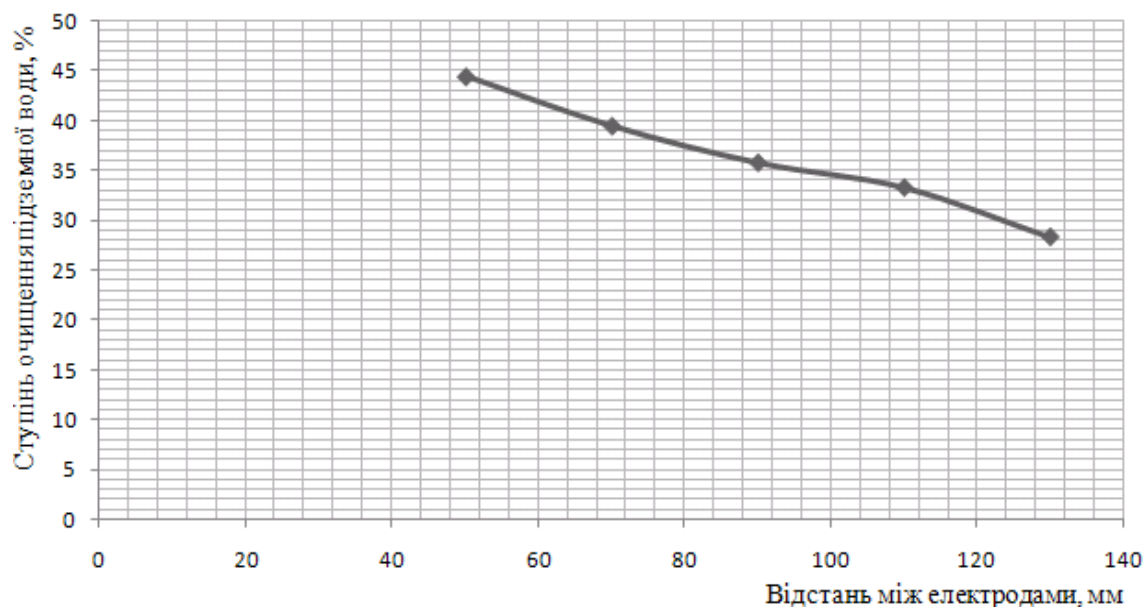


Рис. 2. Графік залежності ступеня очищення підземних вод від відстані між електродами в процесі електроактивації

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = 30.859375 + 1.2952083x - 0.033x^2 + 0.00029791667x^3 + \dots$$

$$e = -9.375e^{-007}$$



Рис. 3. Графік залежності ступеня очищення підземних вод від напруги в процесі електроактивації.

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = -1246.7 + 370.04617x - 39.927083x^2 + 1.9083333x^3 + \dots$$

$$e = -0.033854167$$

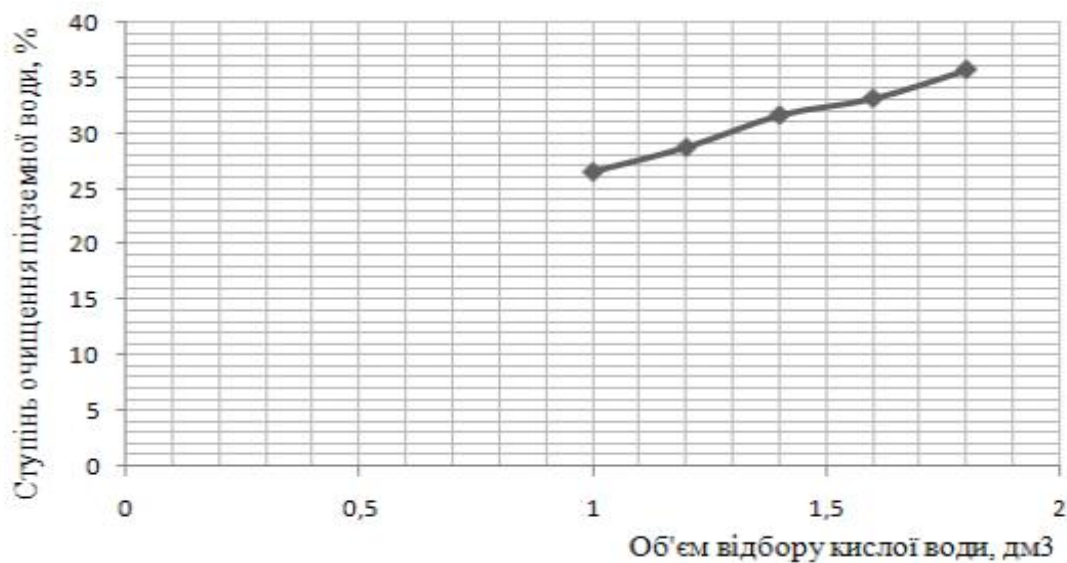


Рис. 4. Графік залежності ступеня очищення підземних вод від об'єму відбору проби аноліту в процесі електроактивації

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = 421.6 + -1217.0833x + 1368.9583x^2 + -666.66667x^3 + \dots$$

$$e = 119.79167$$

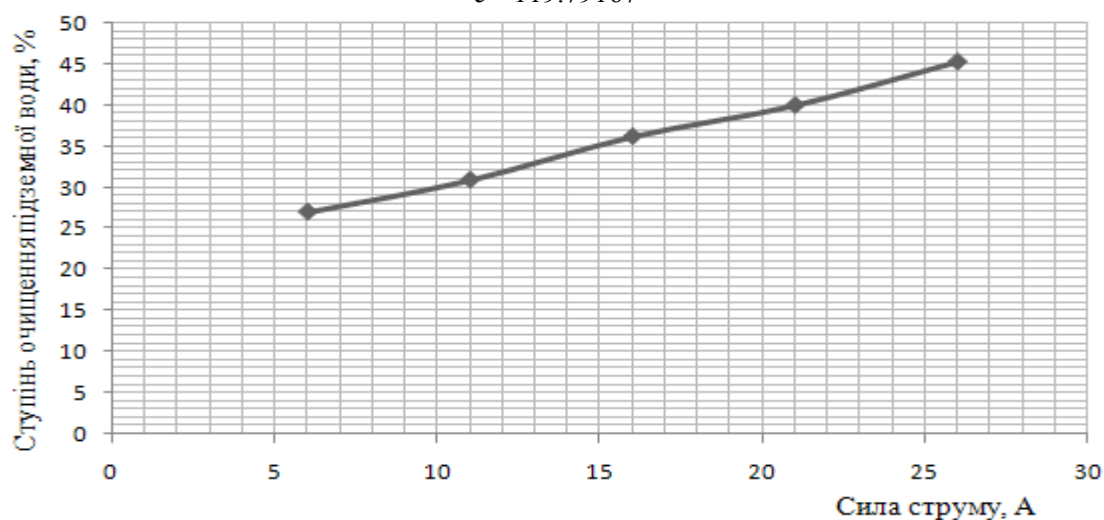


Рис. 5. Графік залежності ступеня очищення підземних вод від сили струму в процесі електроактивації

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = 36.97376 + -4.2101733x + 0.56112667x^2 + -0.025106667x^3 + \dots$$

$$e = 0.00039333333$$

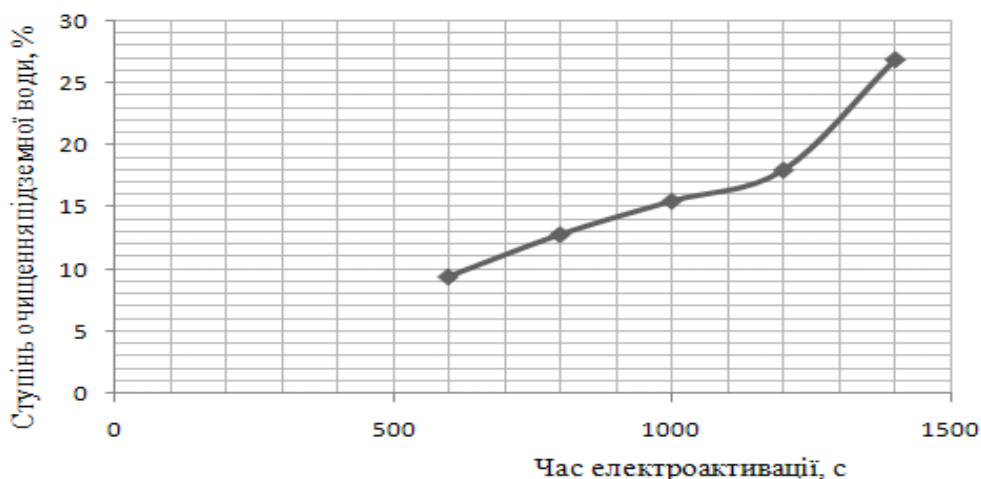


Рис. 6. Графік залежності ступеня очищення підземних вод від часу проведення електроактивації

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

$$y = 81.5 + -0.38579167x + 0.0072239583x^2 + -5.6145833e^{-007}x^3 + \dots$$

$$e = 1.5885417e^{-010}$$

Висновки. Проведення аналізу одержаних графічних залежностей показало, що найбільший вплив на показник ступеня очищення чинить підвищення значення параметру напруги, – оскільки при найменшій застосованій нами напрузі 10 В - ступінь очищення становить 30,8%, а при максимально застосованій нами напрузі 18 В – 53,2%. Найменший вплив чинить показник часу проведення електроактивації. Оскільки при напрузі в 12 В та тривалості процесу ступінь очищення становив лише 26,9%, що майже в два рази менше, ніж ступінь очищення води, отриманий при застосованій напрузі 18 В та часу 600 с, а саме – 53,2%. Таким чином, використання електрохімічної активації для очищення підземних вод є досить ефективним і впровадження її в технологічну схему очистки підземних вод є цілком можливим. Використання стадії електроактивації, як методу підготовки технічної води, або стадії первинної демінералізації і знезаражування перед установкою зворотного осмосу, технологічно вигідно, оскільки він: не потребує великих виробничих площ і є простим в експлуатації; не потребує використання реагентів і не збільшує сольовий склад води, як це відбувається при їх використанні. Як показали дослідження, при використанні даного методу можна досягти ступеня очищення води близько 50%, що дозволить зменшити біообростання та утворення осаду на мембра-

нах, завдяки чому збільшується їх продуктивність та тривалість використання.

Список літератури

1. Пашков А. П. Екологічна безпека України. *Безпека життєдіяльності*. 2011. № 4. С. 10–16.
2. Зекцер И. С. Подземные воды как компонент окружающей среды. Москва, 2001. 328 с.
3. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води. Київ. 2005. 671 с.
4. Evan K. Nyer. Groundwater treatment technology. New York, United States, 2009. 432 p.
5. Стан підземних вод України: щорічник. Київ: Державна служба геології та надр України, Державний інформаційний геологічний фонд України, 2014. 125 с.
6. Мясников И. Н., Потанина В. А. Очистка минерализованных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2003. № 2. С. 25–26, 40.
7. Трус И. Н., Гомеля Н. Д., Грабитченко В. Н., Воробьева В. И. Использование реагентных методов для очистки высокоминерализованных шахтных вод. *Грани науки – 2015: сборник 4-й Всеросс. интернет-конф.* С. 259.

8. Шаблій Т. А., Макаренко И. Н., Голтвяницкая Е. В. Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2010. № 1. С. 53–58.
9. Олейник Т. П., Маковецкая Е. А. Современные технологии очистки подземных вод Одесской области. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2016. № 64. С. 191–197.
10. Дорофеева Л. И. Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами. Томск, 2008. 111 с.
11. Кофанов А. Е., Царалунга А. С. Очистка минерализованных шахтных вод. *Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики: сборник научных трудов молодых ученых и студентов 9-й Междунар. конф., 29-31 октября 2013 г. Минск: БНТУ, 2013. С. 91–93.*
12. Гомеля М. Д., Трус І. М., Шаблій Т. О. Електродіалізне опріснення розчинів з високим вмістом іонів жорсткості. *Вісник Чернігівського державного технологічного університету*. 2014. № 1 (71). С. 51–56.
13. Лепеш Г. В., Грицай Е. И., Хотулев В. А. Исследование сущности электрохимического процесса, как технологической составляющей очистки воды. *НИИТТС, Техничко-технологические проблемы сервиса*. 2013. № 2 (24). С. 42–49.
14. Лаптев А. Г. Энерго- и ресурсосберегающие технологии и аппараты очистки жидкостей в нефтехимии и энергетике. Казань. 2012. 410 с.
15. Муратова Е. Н. Применение мембранного электролиза для очистки минерализованных сточных вод. *Вестник НТУ "ХПИ"*. Харьков: НТУ "ХПИ". 2011. № 59. С. 39–42.
16. Шинкевич Е. О., Демидова Ю. М., Лаптев А. Г. Исследование интенсификации процесса умягчения воды в электрохимических ячейках диафрагменного электролизера в системах водоподготовки на малых объектах теплоэнергетики. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2009. № 5–6. С. 97–101.

References

1. Pashkov, A. P. (2011) Ecological safety of Ukraine. *Bezpeka zhyttyediyalnosti*, No. 4, pp. 10–16 [in Ukrainian].
2. Zektser, I. S. (2001) Underground waters as an environment component. Moscow, 328 p. [in Russian].
3. Zapolskyi, A. K. (2005) Water-supply, water disposal and water quality. Kyiv, 671 p. [in Ukrainian].
4. Evan, K. Nyer (2009) Groundwater treatment technology. New York, United States, 432 p.
5. State of groundwater of Ukraine: yearbook (2014). Kyiv: Derzhavna sluzhba heolohiyi ta nadr Ukrayiny, Derzhavnyy informaciy-nyy heolohichnyy fond Ukrayiny, 125 p. [in Ukrainian].
6. Miasnikov, I. N., Potanina, V. A. (2003) Purification of mineralized water for domestic and drinking water supply. *Vodos-nabzheniye i sanitarnaya tehnika*, No. 2, pp. 25–26, 40 [in Russian].
7. Trus, I. N., Gomelia, N. D., Grabitchenko, V. N., Vorobyeva, V. I. (2015) The use of reagent methods for the purification of highly mineralized mine water. *Grani nauki – 2015: Proceedings of the 4th All-Russian Internet Conf.* Kazan, p. 259 [in Russian].
8. Shablyi, T. A., Makarenko, I. N., Goltvianyskaia, E. V. (2010) Development of effective water softening technology for industrial water consumption. *Energotehnologiyi i resursosberezheniye*, No. 1, pp. 53–58 [in Russian].
9. Oleinyk, T. P., Makovetskaia, E. A. (2016) Modern technologies of groundwater cleaning in the Odessa region. *Visnyk Odeskoyi derzhavnoyi akademiyi budivnytstva ta arhitektury*, No. 64, pp. 191–197 [in Russian].
10. Dorofeeva, L. Y. (2008) Separation and purification of substances by membrane, exchange and electrochemical methods. Tomsk. 111 p. [in Russian].
11. Kofanov, A. E., Tsaralunha, A. S. (2013) The purification of mineralized mine water. *Sotsialno-ekonomicheskiye i ekologicheskiye problemy gornoy promyshlennosti, stroyitelstva i energetiki: Proceedings of the 9th International Conf., 29-31 October*. Minsk: BNTU, pp. 91–93 [in Russian].

12. Homelia, M. D., Trus, I. M., Shablii, T. O. (2014) Desalination solutions with a high content of hardness ions by the electrodialysis method. *Visnyk Chernihivskoho derzhavnoho tehnologichnoho universytetu*, No. 1 (71), pp. 51–56 [in Ukrainian].
13. Lepesh, G. V., Gritsai, E. I., Khotulev, V. A. (2013) Investigation of the essence of electrochemical process as a technological component of water purification. *NIITTS, Tehniko-tehnologicheskiye problemy servisa*, No. 2 (24), pp. 42–49 [in Russian].
14. Laptev, A. G. (2012) Energy and resource-saving technologies and devices for cleaning liquids in petrochemical and power engineering. Kazan, 410 p. [in Russian].
15. Muratova, E. N. (2011) Application of membrane electrolysis for the purification of mineralized wastewater. *Vestnik NTU "KhPI"*, No. 59, pp. 39–42 [in Russian].
16. Shynkevich, E. O., Demidova, Yu. M., Laptev, A. G. (2009) Investigation of the intensification of water softening in electrochemical cells of the diaphragm electrolyzer in water treatment systems at small heat power facilities. *Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedeniy. Problemy energetiki*, No. 5–6, pp. 97–101 [in Russian].

I. A. Kozoriz, *postgraduate student*,
e-mail: Irochka1991@ukr.net

G. S. Stolyarenko, *D. Sc., professor, the head of the department of chemical technologies and water purification*,
e-mail: radikal@ukr.net

B. I. Tupytskyi, *master of the department of chemical technologies and water purification*,
e-mail: bogdan.tupitskiy@gmail.com

Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, Ukraine

UNDERGROUND WATER TREATMENT BY ELECTROACTIVATION METHOD

The quality of water resources gets worse every year, that's why the water resources treatment is an actual issue and a priority direction almost of all European countries. Humans use widely both surface and underground water for their needs. Previously, underground water was considered to be the purest one, but now, as a result of economic activities, it is also the subject of contamination and needs pre-treatment before consumption.

The article discusses methods of underground water treatment, their advantages and disadvantages.

The research of the efficiency of underground water treatment by electroactivation method has been performed as well as determination of dependence of electrochemical effect parameters on the groundwater. Graphic dependencies of the groundwater treatment rate of various options (the distance between electrodes, voltage, current, time, volume of anolyte during the process of electroactivation) were received/ The analysis of these dependencies was performed and conclusions about using electrochemical activation process for groundwater treatment in the industry were made.

Keywords: groundwater, electroactivation, purification rate, water treatment, electroactivator.

Статтю представляє Г. С. Столяренко, д.т.н., професор.