

Изобретение относится к процессам очистки сточных вод от органических загрязнителей и взвешенных веществ.

Известен способ очистки сточных вод электролизом с использованием растворимого анода [1], включающий электрохимическую обработку жидкости постоянным током.

Недостатком данного способа является невысокая степень очистки от растворенных органических загрязнителей.

Наиболее близким техническим решением принятым в качестве прототипа является способ очистки сточных вод, в котором исходную жидкость подвергают электрохимической обработке в электрокоагуляторе, затем ультразвуковой обработке с последующим отделением твердой фазы [2]. Ультразвуковая обработка в данном техническом решении используется для улучшения процесса коагуляции и последующей седиментации, образующихся при работе электрокоагулятора хлопьев гидроокиси металла и сорбированных на них загрязнителей. Т. е. в этом случае ультразвуковой модуль функционирует в режиме акустической коагуляции.

Недостатком известного способа является низкий уровень очистки от органических загрязнителей, обусловленный воздействием только постоянного тока, позволяющего осуществлять процесс анодного растворения металла с целью получения гидроокиси и последующей коагуляции. При этом практически не реализуется процесс анодного окисления присутствующих в загрязненных водах растворенных органических примесей. Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа очистки сточных вод путем ультразвуковой и электрохимической обработки в поле переменного тока с определенной частотой и длительностью периодов с последующим отделением твердой фазы, за счет чего повышается степень очистки воды от органических и других примесей различного происхождения, а также улучшаются коагуляционные свойства гидроокиси железа в среде, не имеющей сильных окислителей.

Поставленная задача решается тем, что в способе очистки сточных вод, включающем вначале ультразвуковую обработку и электрохимическую с последующим отделением твердой фазы, электрохимическую обработку ведут в поле переменного электрического тока с частотой периодов $0,1+20\text{Гц}$ и отношением длительности полупериодов в диапазоне $(3-2):(2-1)$.

Улучшение качества очистки достигается за счет того, что электрохимическую обработку жидкости ведут переменным током заданной частоты и отношением полупериодов, в результате чего, при использовании различных материалов электродов (растворимого и нерастворимого), подключенных к разным полюсам источника питания, происходит чередование процессов окисления растворенных органических загрязнителей и их коагуляции на вновь образованной гидроокиси металла. Использование переменного тока позволяет в одной камере с необходимой интенсивностью производить и процесс окисления имеющихся органических загрязнителей, и других анионов, а также получать оптимальное количество коагулянта (гидроокиси металла), для осуществления процесса коагуляции. Обработку в электрическом поле переменного тока с частотой периодов $0,1-20\text{Гц}$ и отношением длительности полупериодов $(3-2):(2-1)$ выбирают из условий: верхний предел частоты (20Гц) обуславливается минимальным временем необходимым для поляризации растворимого электрода и создания условий для 35 его растворения, при большей частоте эти процессы протекают малоэффективно или вообще невозможны; нижний предел $0,1\text{Гц}$ - объясняется необходимым общим временем пребывания жидкости в электрохимическом реакторе для ее качественной обработки, т. е. чтобы один и тот же объем жидкости успевал пройти обработку и в окислительном, и в восстановительном режимах. Что касается длительности полупериодов, то их отношение выбирается из условия оптимального режима обработки, зависящего от скорости окисления органических веществ и скорости растворения металла.

Промышленное применение предполагаемого изобретения за счет более эффективного окисления органических загрязнителей позволяет улучшить качество очистки сточных вод.

При работе электродов традиционных электрохимических реакторов в среде с наличием органических загрязнителей имеет место процесс интенсивной пассивации электродов вследствие образования в очищаемых водах органических пассивантов. Самым простым и эффективным методом борьбы с этим явлением является периодическое переключение полярности тока, подаваемого на электроды. В предлагаемом техническом решении указанное явление исключается вследствие периодического изменения полярности тока при работе в стационарных условиях.

При отсутствии в очищаемых водах сильных окислителей, например, Cr^{6+} , процессы электрокоагуляции в электрохимических реакторах с использованием железных электродов идут очень медленно и очистка таких вод затруднена. Это связано с тем обстоятельством, что при анодном растворении железа переходит в раствор в двухвалентном состоянии. Гидроокись двухвалентного железа обладает слабыми коагуляционными свойствами. Хорошим коагулянтом при нормальных значениях pH в растворе, является гидроокись трехвалентного железа. Для того чтобы перевести Fe^{2+} в Fe^{3+} необходимо наличие сильных окислителей, которыми могут являться растворенный озон, активный хлор, ионы шестивалентного хрома и др. В отсутствие указанных окислителей при электрохимической очистке обычно используют алюминиевые электроды, т. е. анодное растворение алюминия протекает с образованием в растворе гидроокиси трехвалентного алюминия, которая обладает хорошими коагуляционными свойствами. Однако вследствие дефицитности алюминия, использование электродов из этого материала существенно увеличивает стоимость очистки стоков.

Использование заявляемого изобретения для очистки сточных вод, например свиноводческих стоков, не содержащих в своем составе сильных окислителей, позволяет в качестве материалов растворимых электродов применять железо, при этом получать в процессе очистки коагулянт $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Во время одного полупериода работы реактора будет происходить анодное растворение железа с образованием Fe^{2+} , а во время второго полупериода Fe будет в катодной области (из нерастворимого электрода, например титанового) окислителя до Fe с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Следовательно, за счет того, что электрохимическую обработку ведут в поле переменного электрического тока дополнительно достигается задача улучшения коагуляционных свойств коагулянта (гидроокиси железа)

в среде, не имеющей сильных окислителей.

Предлагаемый способ очистки сточных вод включает ультразвуковую их обработку, электрохимическую в поле переменного электрического тока с частотой периодов 0,1-20Гц и отношением длительности полупериодов в диапазоне (3-2):(2-1), и отделение твердой фазы.

Согласно предлагаемому способу жидкость подвергают воздействию ультразвукового излучения в кавитационном режиме. При этом в жидкости под действием энергии ультразвуковых волн происходит образование и схлопывание газовых пузырьков с реализацией в областях схлопывания высоких давлений, и температур, в результате чего происходит разрушение органических веществ в некоторых случаях до простейших продуктов. Таким образом, первичная очистка стоков от органических загрязнителей происходит уже на стадии ультразвуковой обработки.

В дальнейшем, после воздействия ультразвуковым излучением, жидкость подвергают электрохимической обработке 20 переменным электрическим током с частотой периодов 0,1-20Гц и отношением длительности полупериодов (3-2):(2-1). При воздействии переменным током происходит периодическое изменение полярности нерастворимого и растворимого электродов, т. е. один полупериод тока нерастворимый электрод будет катодом, в растворимый - анодом, следующий период - наоборот. Длительность полупериода режима анодного растворения выбирается такой, чтобы обеспечить достаточную поляризацию растворимого электрода и следовательно оптимальное его растворение. При этом ионы металла поступают в раствор, гидролизуются с образованием гидроокиси, которая является хорошим коагулянтom. Плотность тока на растворимом электроде подбирается в зависимости от концентрации загрязнителей и необходимого количества коагулянта. В следующий полупериод анодом будет нерастворимый электрод. В этом случае на аноде будет происходить адсорбция и окисление органических соединений и других анионов, выделенным кислородом и хлором. Хлор и его кислородное соединение, а также кислород в свою очередь будут вступать в окислительно-восстановительные реакции с органическими веществами, благодаря чему последние будут разрушаться и степень очистки от органических загрязнителей повышается. В процессе анодного окисления происходит разложение органических веществ с получением промежуточных или конечных продуктов окисления, которые взаимодействуют с полученной на протяжении предыдущего полупериода гидроокисью металла с образованием хлопьев. Большое значение при электрохимическом окислении имеет плотность тока, которая выбирается, исходя из состава и концентраций загрязнителей. Очищенную таким способом жидкость отстаивают.

Пример конкретного выполнения.

Испытание предлагаемого способа проводят на опытно-промышленной установке, обеспечивающей указанные стадии обработки. Сточные воды свиноводческих комплексов, имеющие характеристику по химическому потреблению кислорода ХПК ~648мг/л и 1670мг/л при водородном показателе pH~6,3 и 8,6 и концентрации хлора Cl ~213мг/л и 288мг/л при температуре t~20°C направляли в ультразвуковую камеру объемов 12л, обеспечивали давление 2атм и проводили обработку стоков в кавитационном режиме. Далее стоки направляли в электрохимический реактор, где на них воздействовали полем переменного тока с частотой в диапазоне 0,1-20Гц, в результате чего происходило окисление и коагуляция органических загрязнителей и взвешенных веществ (ВВ). Плотность тока на электродах оставляла 90А/м²-120А/м². Производительность установки 1,4м³/час. Длительность времени подачи положительного потенциала на нерастворимый электрод (титан) ко времени подачи положительного потенциала на растворимый электрод (сталь 3) выражалась соотношением 2:3. Проведение обработки в заданном режиме показало, что в один полупериод происходило окисление органических загрязнителей, а в следующий наблюдалось растворение металла анода с образованием гидроокиси, а затем и хлопьев, на которых эффективно сорбировались окисленные органические и взвешенные вещества. Далее жидкость подавали в тонкослойный отстойник, где происходило отделение твердой фазы.

Результаты анализов необработанных и очищенных в опытно-промышленной установке жидкой фракции свиноводческих стоков в сравнении с существующими аналогами приведены в таблице.

Существующие электрохимические реакторы аналогичного типа позволяют производить очистку сточных вод от органических загрязнителей в среднем на 75%.

№	ХПК до очистки, мг/л	До Cl ⁻ очистки, мг/л	pH	Частота периодов, Гц	Соотн. длительн. полу- периодов	ХПК после очистки, мг/л	Снижение ХПК, %
1	648	213	7,3	0,1	3/2	123	81
2	648	213	7,3	10	3/2	136	79
3	648	213	7,3	20	3/2	117	82
1	1670	288	8,6	0,11	2/1	284	83
2	1670	288	8,6	10	2/1	277	84
3	1670	288	8,6	20	2/1	317	81