

*На правах рукописи*

**Габленко Михаил Вячеславович**

**АНОЛИТ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

**03.02.08 – Экология**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук**

Москва - 2012

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Кручинина Наталия Евгеньевна

Официальные оппоненты: зав. каф. промышленной экологии ИГХТУ  
доктор химических наук, профессор  
Гриневич Владимир Иванович

зав. каф. технологии защиты биосферы  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
доктор технических наук, профессор  
Клушин Виталий Николаевич

Ведущая организация: Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, г. Казань

Защита состоится 15 марта 2012 г. в 11.00 часов в ауд. 443 на заседании диссертационного совета Д 212.204.14 при РХТУ имени Д.И. Менделеева по адресу: 125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «10» февраля 2012 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

Сметанников Ю.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Окислительные методы находят всё большее применение в очистке сточных вод. В качестве окислителей чаще всего используют озон, хлор, гипохлорит натрия, пероксид водорода, реже – реактив Фентона. Каждый из перечисленных реагентов имеет свои плюсы и минусы, поэтому внедрение передовых окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes - AOPs) в практику водоочистки с использованием новых окислителей представляется весьма актуальным.

**Целью работы** является синтез и исследование состава и свойств анолита, получаемого электролизом водных растворов NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на установке «РЕДО» (НПО «Перспектива», г. Дубна).

**Задачи исследования** состояли в:

- изучении состава и окислительной активности анолита в зависимости от условий его получения;
- сравнительном исследовании процессов деструкции индивидуальных растворов красителей озонем, гипохлоритом натрия, анолитом, реактивом Фентона;
- выявлении превращений органических красителей в результате их деструкции;
- изучении адаптации активного ила к окислительному стрессу, вызванному присутствием пероксида водорода и анолита в биологически очищаемых модельных сточных водах пивоварения;
- экономической оценке перспективности внедрения анолита в практику водоочистки.

**Научная новизна работы:**

- определен состав и окислительная активность нейтрального анолита в зависимости от состава и концентрации электролита (NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), плотности тока;
- показано, что окисление активных и кислотных красителей анолитом приводит к их быстрому и полному обесцвечиванию, а также к частичной деструкции молекул красителей с образованием кислот и альдегидов;
- на основании сравнительного изучения окислительной активности анолита, гипохлорита натрия, озона, пероксида водорода и реактива Фентона выявлено, что нейтральный анолит на основе NaCl является перспективным реагентом в процессах очистки сточных вод от органических красителей;
- установлено, что использование анолита в процессах биологической очистки модельных сточных вод пивоваренного производства сопровождается адаптацией активного ила к окислительному стрессу и интенсифицирует процесс очистки.

**Практическая значимость.** Предложен метод окислительной деструкции красителей нейтральным анолитом на основе NaCl для очистки сточных вод текстильной промышленности. Обоснована возможность организации технологии совмещённой биологической и химической очистки сточных вод от органических загрязняющих веществ в условиях дробного внесения раствора анолита. Разработаны оригинальные технические решения по созданию высокопроизводительной электрохимической установки производства анолита, защищенные положительным решением по заявке на патент.

**Личный вклад автора.**

Автором лично осуществлены: аналитический обзор литературных источников, выбор объектов исследования, планирование и проведение экспериментальных исследований, обработка результатов экспериментов. Постановка цели и задач исследо-

вания, интерпретация и анализ полученных результатов, формулирование основных выводов диссертационной работы проведены соискателем совместно с научным руководителем.

**Публикации и апробация работы.** Результаты исследований доложены и обсуждены на XXII, XXIV международных конференциях молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии», Москва 2008, 2010 г.г. Результаты работы представлены в 8 печатных публикациях, в том числе 3-х статьях в журналах списка ВАК.

**Достоверность** результатов работы основана на использовании сертифицированных методов исследования, воспроизводимости экспериментальных данных, непротиворечивости полученных результатов литературным источникам.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 134 стр., содержит 20 табл., 50 рис. и состоит из введения, литературного обзора, методики исследований, экспериментальной части и обсуждения результатов эксперимента, выводов, приложений и списка цитированной литературы, включающего 129 наименований.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы.

**В первой главе – Литературном обзоре** - рассмотрены достоинства и недостатки окислительной деструкции различных поллютантов озоном, пероксидом водорода, хлором, гипохлоритом натрия и реактивом Фентона. Приведены литературные данные по окислительным методам очистки сточных вод текстильного и пивоваренного производств. Описаны технические устройства, обеспечивающие электрохимический синтез анолитов, обладающих бактерицидными и окислительными свойствами.

**Во второй главе – Методике эксперимента** - приведен состав исследованных красителей, изложены методики проведения экспериментов и методы аналитического определения основных параметров, характеризующих эффективность процессов окисления модельных сточных вод анолитом.

Эксперименты проведены на модельных водных растворах индивидуальных красителей (табл. 1) и модельной сточной воде пивоваренного производства.

Таблица 1. Перечень исследованных красителей

Наименование красителя	Класс красителя	Группировки в составе красителя
Lanasol Black	Активный	Азокраситель, нафтоловая, бензольная, сульфогруппа
Lanaset Blue	Кислотный	Антрахиноновая, бензольная, сульфогруппа, хлорциангруппа
Mikidren Brilliant Green	Кубовый	Бензантроновая
Terasil Orange	Дисперсный	Азокраситель, бензольная
Bidantlon Pink	Кубовый	Бензольная, хлорсодержащий
Synozol Blue	Активный	Антрахиноновая, бензольная, сульфогруппа, хлортриазиновая

продолжение табл. 1

Наименование красителя	Класс красителя	Группировки в составе красителя
Cibacron Blue	Активный	Триазиновая, бензольная, сульфогруппы, нитрогруппы
Cibacron Red	Активный	Азокраситель, триазиновая, бензольная, сульфогруппа
Turquoise Blue	Активный малорастворимый	Бензольная, триазиновая, полициклический, сульфогруппа
Cibacron Yellow	Активный	Азокраситель, фтор-триазиновая, бензольная, сульфогруппа
Corafix Yellow	Активный	Азокраситель, хлор-триазиновая, бензольная, сульфогруппа

В качестве окислителей использовали озон, гипохлорит натрия, анолит и реактив Фентона.

Озон получали в генераторе озона ОБ-30 с номинальной производительностью по озону 30 г/час и концентрацией озона в газовой фазе от 1 до 100 г/м<sup>3</sup>. В экспериментах концентрация озона на входе в реактор составляла 40 г/м<sup>3</sup>, расход газа - 2 л/мин, что соответствовало 0,8 г О<sub>3</sub>/л·мин.

Для обесцвечивания растворов индивидуальных красителей использовали анолит, синтезируемый из водного раствора NaCl (хлорный анолит) или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (бесхлорный анолит) в установке электрохимической обработки воды и водных растворов «РЕДО» (рис. 1).

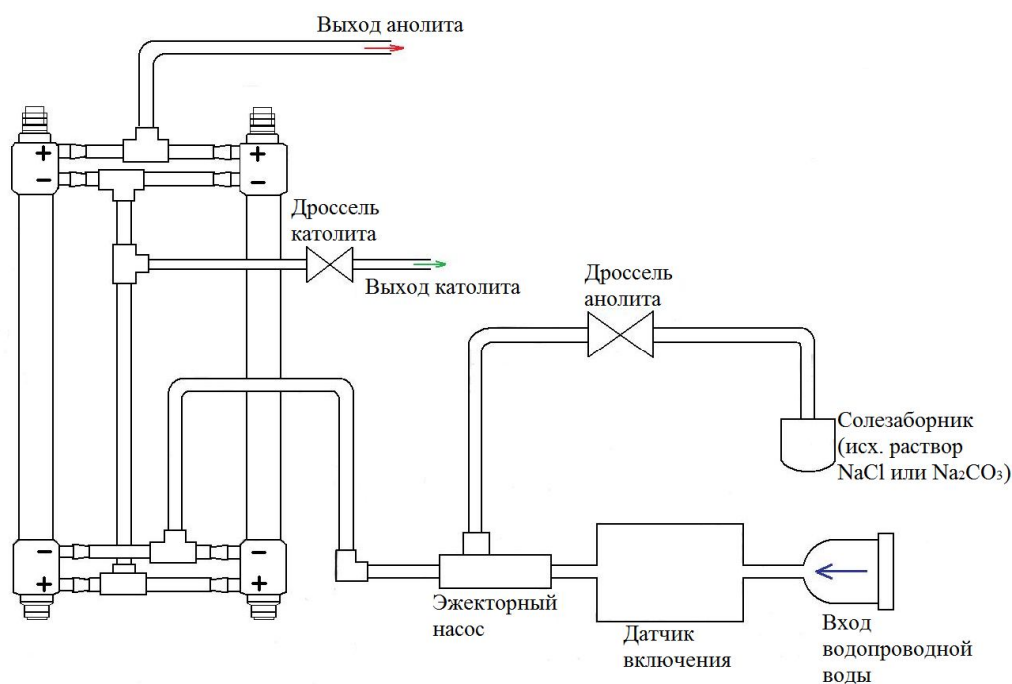


Рис. 1. Схема установки «РЕДО»

Концентрированный водный раствор NaCl или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> поступает через эжекторный насос в проточную водопроводную воду и подается в катодный контур электрохимического процессора (ЭПП), а затем в анодный контур. рН синтезируемого католита может достигать 9,0 - 12,0. Величина тока прямопропорциональна концентра-

ции солевого раствора, подаваемого в водопроводную воду. Датчик включения отвечает за подачу питания на процессор. Дросселем «католит» варьируется объём генерируемого раствора католита, направляемого в анодный контур. В анодном контуре происходит униполярная обработка поступающего из катодного контура раствора, в результате раствор насыщается оксидантами различных типов, происходит понижение рН до нейтральных значений.

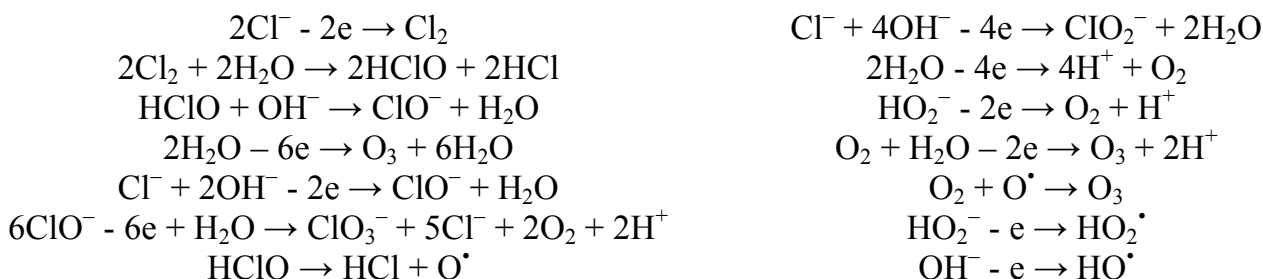
Окисление красителей реактивом Фентона осуществляли пероксидом водорода в присутствии ионов металлов переменной валентности. Для этого в раствор красителя добавляли рассчитанные количества раствора пероксида водорода и растворы сульфата железа (II), хлорида железа (III), хлорида меди (I), сульфата меди (II), нитрата кобальта (II), сульфата марганца (II), сульфата серебра (I), а также оксид железа (III), диоксид свинца, оксид цинка, диоксид титана. Эксперимент проводили в щелочной и кислой средах.

Концентрации красителей, одноосновных карбоновых кислот, альдегидов, озона определялись спектрофотометрическим методом по стандартизированным методикам. Изменение ХПК контролировали арбитражным бихроматным методом; содержание хлорид-ионов и суммарную концентрацию окислителей в анолите – титриметрическим методом. Токсичность растворов красителей до и после окисления определяли методом биотестирования (тест-объекты – дафнии *Daphnia Magna* и водоросли *Scenedesmus quadricauda*). Случайная погрешность измерений концентрации красителя в воде, определенная в серии из 5 опытов для доверительной вероятности 0,95, не превышала 10 %, для ХПК – 20 %.

**В третьей главе приведены результаты экспериментов и их обсуждение.**

***Изучение состава анолита, синтезированного электрохимическим методом из водного раствора хлорида натрия***

Проходя через анодную камеру установки «РЕДО», солевой раствор соприкасается с поверхностью анода. В анодном пространстве возможно образование активных окислителей ( $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и др.), а также кислородсодержащих радикалов по реакциям:



На рис. 2, 3 представлены результаты определения суммарной концентрации окислителей в хлорном и бесхлорном анолитах титрованием солью Мора в присутствии N,N-диэтил-1,4-фенилендиаминсульфата.

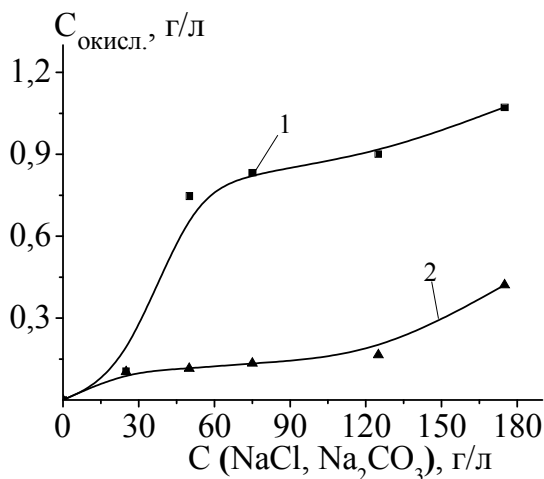


Рис. 2. Зависимость концентрации окислителей в хлорном (1) и бесхлорном (2) анолитах от исходной концентрации электролита

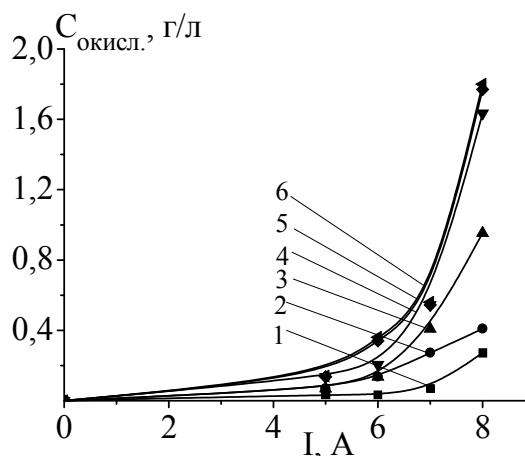


Рис. 3. Зависимость концентрации окислителей в хлорном анолите от силы тока при различных концентрациях NaCl (г/л): 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100; 5 – 150; 6 – 200

Суммарное содержание окислителей в анолите возрастает при увеличении концентрации подаваемого в электролизёр раствора NaCl и силы тока, проходящего через него. С увеличением силы тока от 5 до 8 А (плотности тока от 0,4 до 0,6 мА/м<sup>2</sup>) при концентрации NaCl 100 г/л содержание окислителей в анолите возрастает в 15 раз.

Электролиз содового раствора сопровождается протеканием в анодной области следующих реакций:

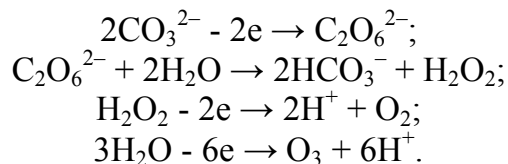
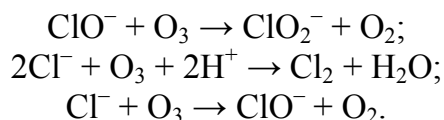


Таблица 2. Концентрация озона и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) в хлорном и бесхлорном анолите

Концентрация солевого раствора, г/л	Сила тока (I), А	Плотность тока (А), мА/м <sup>2</sup>	Концентрация озона в анолите, мг/л	(ОВП), В
Бесхлорный анолит				
25	3,4	0,27	3,84	+0,06
50	6,3	0,51	5,83	+0,14
100	6,8	0,54	5,94	+0,15
150	7,3	0,58	7,17	+0,17
Хлорный анолит				
25	5,1	0,41	1,17	+0,71
50	6,8	0,54	2,33	+0,88
100	7,1	0,57	3,03	+0,91
150	7,8	0,62	4,19	+0,98

С увеличением силы тока и концентрации солевого раствора содержание озона в анолите возрастает (табл. 2). Применение Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в качестве электролита обеспечива-

ет большее содержание озона в анолите, чем при использовании NaCl. Данный факт, вероятно, связан с тем, что озон, образующийся в анодном пространстве при использовании NaCl, частично расходуется на окисление по реакциям:



Тем не менее, данные табл. 2 свидетельствуют, что наибольшей окислительной способностью обладает анолит, полученный электролизом раствора NaCl с концентрацией 75 – 100 г/л при силе (плотности) тока 8 А (0,63 мА/м<sup>2</sup>).

### **Озонирование растворов органических красителей**

На рис. 4 представлены экспериментальные результаты озонирования модельных растворов красителей кубового (Mikidren Brilliant Green), активного (Synozol Blue) и активного малорастворимого (Turquoise) с концентрацией 100 мг/л. В отличие от Synozol Blue обесцвечивание красителя Turquoise Blue и Mikidren Brilliant Green завершается лишь через 50 минут озонирования.

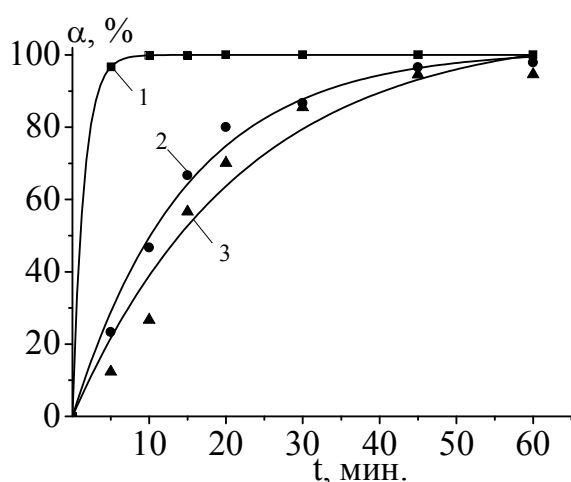


Рис. 4. Степень обесцвечивания красителей от времени озонирования: 1 - Synozol Blue, 2 - Turquoise, 3 - Mikidren Brilliant Green

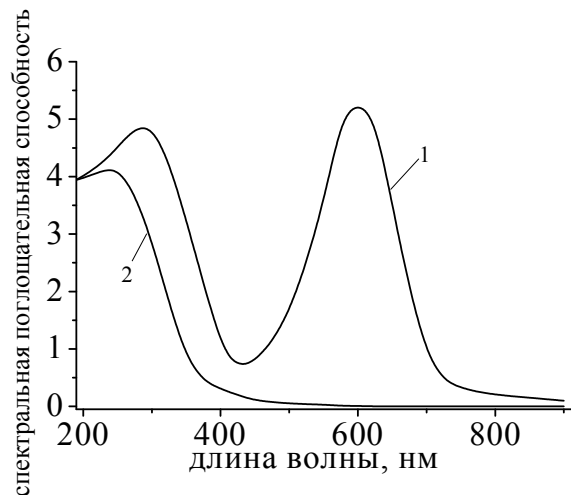


Рис. 5. Электронные спектры красителя Synozol Blue: 1 - до озонирования; 2 - после озонирования

Анализ электронных спектров (рис. 5) растворов красителя Synozol Blue свидетельствуют, что озонирование приводит к полному разрушению хромофорной группировки ( $\lambda = 590$  нм) с частичным разрушением антрахиноновой группировки ( $\lambda = 240 - 270$  нм) и возможным образованием органических кислот и альдегидов ( $\lambda = 200 - 220$  нм и  $\lambda = 290$  нм соответственно).

### **Обесцвечивание растворов красителей реактивом Фентона**

К передовым окислительным процессам относятся окисление загрязняющих веществ пероксидом водорода в присутствии ионов металла переменной валентности (реактивом Фентона).

В работе изучено обесцвечивание растворов красителей с концентрацией 100 мг/л пероксидом водорода (концентрация 4 г/л) в сочетании с ионами металлов пере-



менной валентности (концентрация 100 мг/л) в кислой и щелочной средах по прошествии 40 минут (табл. 3). Наибольшей деструкции, как и при озонировании, подвержены активные красители Synozol Blue и Lanazol Black, при этом их окисление наиболее эффективно протекает в присутствии ионов меди в щелочной среде и ионов железа в кислой среде, а кубового Mikidren Brilliant Green - в присутствии ионов кобальта и/или железа в щелочной и кислой средах соответственно.

Таблица 3. Степень обесцвечивания ( $\alpha$ ) растворов красителей реактивом Фентона

Тип красителя	Степень обесцвечивания, %							
	при pH = 3							
	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	PbO <sub>2</sub>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	ZnO	TiO <sub>2</sub>
Mikidren Brilliant Green	57	58	30	28	24	24	25	36
Synozol Blue	98	99	97	97	96	94	95	93
Terasil Orange	57	46	50	48	54	57	50	57
Lanazol Black	69	85	53	53	55	54	48	53
	при pH = 10							
	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	PbO <sub>2</sub>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	ZnO	TiO <sub>2</sub>
	Mikidren Brilliant Green	12	18	10	9	76	12	9
Synozol Blue	98	97	14	54	80	19	17	23
Terasil Orange	25	19	20	46	18	23	17	17
Lanazol Black	30	26	17	25	48	15	17	17

Представленные на рис. 6 электронные спектры поглощения водных растворов красителя Lanazol Black с концентрацией 100 мг/л (рис. 6) (система Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при pH=3) свидетельствуют о глубокой деструкции молекулы с полным разрушением хромофорной и бензольной группировок ( $\lambda = 600$  нм и  $\lambda = 250 - 270$  нм соответственно) и появлением пиков в области длин волн 200 – 220 нм и 290 нм, свойственных органическим кислотам и/или альдегидам.

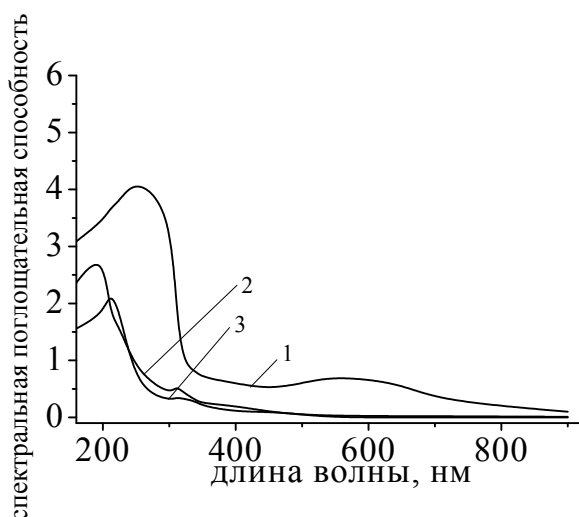


Рис. 6. Электронные спектры поглощения растворов красителя Lanazol Black: 1 - исходный раствор; 2 - после обработки Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3 - после обработки Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Спектрофотометрически подтверждено, что концентрация одноосновных карбоновых кислот (в пересчёте на уксусную кислоту) при окислении красителя Lanazol Black составила 3,54 мг/л, концентрация альдегидов (в пересчёте на формальдегид) – 1,30 мг/л.

### Исследование процессов обесцвечивания растворов красителей хлорсодержащими окислителями

Для очистки сточных вод, содержащих красители, широко используют окислительные процессы с участием «активного хлора» в виде водных растворов, содержащих  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{ClO}_3^-$ . Для получения таких растворов часто используют электрохимическую обработку раствора хлорида натрия. В этой связи проведено сопоставление результатов по обесцвечиванию модельных растворов индивидуальных красителей хлорным анолитом и гипохлоритом натрия, что имеет несомненное практическое значение.

Экспериментально установлено (рис. 7), что при увеличении суммарной концентрации окислителей степень обесцвечивания красителей возрастает (время обработки 60 минут). Снижение интенсивности поглощения (рис. 8) с максимумами при 590 нм (хромофорная группировка) и 270 - 310 нм (бензольные, антрахиноновые группировки) при увеличении концентрации окисланта в анолите позволяет судить о глубине деструкции молекулы красителя. Одновременно увеличивается скорость окисления всех красителей.

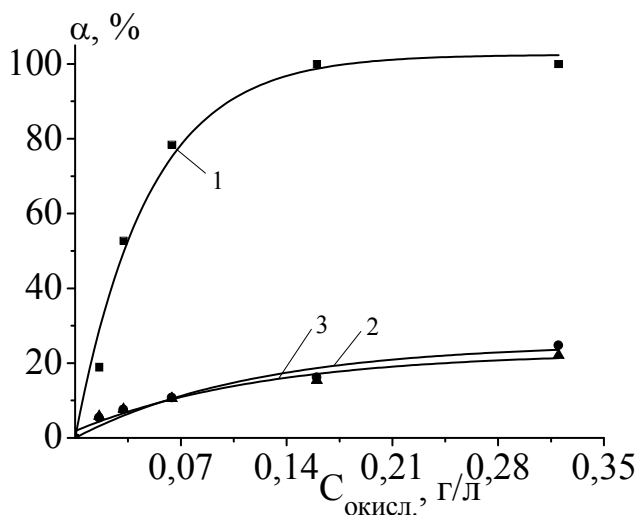


Рис. 7. Зависимость степени обесцвечивания красителей ( $C_n=100$  мг/л) от суммарной концентрации окислителя. 1 - Synozol Blue, 2 - Mikidren Brilliant Green, 3 - Terasil Orange

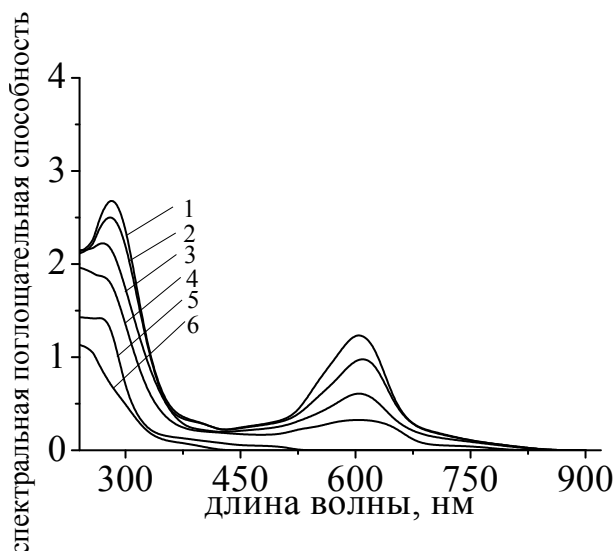


Рис. 8. Электронные спектры красителя Synozol Blue при различных концентрациях окислителя (г/л). 1 – 0; 2 – 0,016; 3 – 0,032; 4 – 0,064; 5 – 0,16; 6 – 0,32.

Существенный интерес представляет сравнение активности анолита с активностью раствора гипохлорита натрия, полученного в промышленных условиях. Для сопоставления эксперименты по определению остаточной концентрации красителя ( $C_k$ ) и степени обесцвечивания ( $\alpha$ , %) проведены в условиях равенства содержания окислителей (табл. 4). Начальная концентрация красителей составляла 50 мг/л, концентрация окислителя в анолите и гипохлорите 0,07 г/л, время обработки 1 час.

Установлено, что активный и кислотный красители наиболее подвержены деструкции. Степень обесцвечивания красителей хлорным анолитом выше, чем при обработке гипохлоритом, вследствие присутствия в анолите смеси окислителей (в первую очередь озона). Обработка растворов красителей бесхлорным анолитом менее эффек-

тивна. Результаты исследования кинетики окисления растворов, содержащих красители Synozol Blue, Corafix Yellow, Cibacron Red, Turquoise Blue позволили констатировать, что при окислении хлорным анолитом и гипохлоритом степень обесцвечивания возрастает с увеличением времени обработки, достигая максимального значения (до 99 %) за 30 мин.

Таблица 4. Эффективность обесцвечивания растворов красителей анолитом и гипохлоритом натрия

Краситель	Хлорный анолит		Бесхлорный анолит		Гипохлорит натрия	
	$C_{к}$ , мг/л	$\alpha$ , %	$C_{к}$ , мг/л	$\alpha$ , %	$C_{к}$ , мг/л	$\alpha$ , %
Synozol Blue	0,2	99,6	46,5	7,0	0,3	99,3
Lanaset Black	2,6	94,8	44,8	10,4	9,1	81,8
Mikidren Brilliant Green	45,4	9,3	47,7	4,7	46,8	6,3

Обработка растворов красителей хлорсодержащими агентами снижает интенсивность пика, соответствующего хромофорной группировке (в случае красителя Corafix Yellow – 400 нм, Turquoise Blue – 750 нм, Cibacron Red – 500 нм, Synozol Blue – 590 нм). Пики при длине волны 210 – 230 нм, появляющиеся после обработки растворов красителей анолитом и гипохлоритом натрия, соответствуют возможным устойчивым продуктам деструкции рассматриваемых красителей (кислоты, альдегиды, спирты), а пик при длине волны 270 - 310 нм соответствует бензольным группировкам.

Результатами окисления всего исследованного ряда красителей в широком диапазоне начальных концентраций (от 30 до 150 мг/л) хлорсодержащим анолитом доказано, что практически полное обесцвечивание модельных растворов возможно только для красителей кислотного и активного классов. Кубовые Mikidren Brilliant Green и Bidantlon Pink, а также дисперсный Terasil Orange анолитом обесцвечиваются недостаточно полно.

Взаимодействие органических красителей с окислителями может привести к образованию не менее токсичных, чем исходные растворы, органических соединений, не обладающих цветностью. В этой связи, в работе выполнено определение токсичности растворов красителей обесцвеченных реактивом Фентона и анолитом, методом биотестирования на дафниях *Daphnia Magna* и водорослях *Scenedesmus quadricauda* (табл. 5). В качестве показателей острой токсичности использовали безопасную (БКР) и летальную (ЛКР) кратности разбавления растворов.

Для выяснения причин остаточной токсичности предпринята попытка идентификации продуктов деструкции обесцвеченных растворов хроматографическим методом. Данные высокоэффективной жидкостной хроматографии раствора анолита и обесцвеченного раствора красителя Lanaset Blue позволили констатировать образование новых органических соединений. Предположительно, именно эти соединения, наряду с остаточным красителем, и обуславливают токсичность раствора. Чёткой идентификации этих соединений выполнить не удалось.

Таблица 5. Результаты биотестирования исходных и обработанных реактивом Фентона и анолитом растворов красителей

Краситель	Критерий токсичности	Исходный раствор	После обработки реактивом Фентона	После обработки анолитом
Corafix Yellow			Дафнии	
	БКР	246	20	75
	ЛКР	104	2	14
			Водоросли	
	БКР	127	7	32
	ЛКР	65	1	13
Synozol Blue			Дафнии	
	БКР	991	123	242
	ЛКР	90	2	69
			Водоросли	
	БКР	216	17	163
	ЛКР	50	4	58
Turquoise Blue			Дафнии	
	БКР	313	6	41
	ЛКР	44	1	4
			Водоросли	
	БКР	130	3	16
	ЛКР	37	1	3
Cibacron Yellow			Дафнии	
	БКР	397	6	30
	ЛКР	46	2	7
			Водоросли	
	БКР	173	4	16
	ЛКР	48	2	5
Cibacron Blue			Дафнии	
	БКР	432	35	56
	ЛКР	33	4	6
			Водоросли	
	БКР	432	35	56
	ЛКР	33	4	6
Lanaset Blue			Дафнии	
	БКР	>3000	-	215
	ЛКР		-	20
			Водоросли	
	БКР	3033	-	168
	ЛКР	176	-	24
Lanasol Black			Дафнии	
	БКР	312	-	77
	ЛКР	35	-	12
			Водоросли	
	БКР	367	-	169
	ЛКР	33	-	14

Определено, что влияние рассмотренных методов очистки воды на токсические свойства раствора неодинаково. Полученные результаты свидетельствуют о том, что обесцвеченные растворы сохраняют определенную токсичность и в отношении дафний, и в отношении водорослей.

Совокупность изложенного позволяет сделать вывод, что окисление водных растворов красителей хлорным анолитом, синтезируемым из водного раствора хлорида натрия в установке «РЕДО», является весьма перспективным способом окислительной деструкции сложных органических соединений по сравнению с традиционно применимыми окислителями.

Учитывая, что исследованный процесс окислительной деструкции красителей не обеспечивает достижения их ПДК, а очищенной воде присуща остаточная токсичность (табл. 5), целесообразно использовать окисление анолитом как предварительную стадию с последующей доочисткой вод на городских или локальных станциях биологической очистки.

### ***Биологическая очистка сточных вод, содержащих органические соединения***

Биологическая очистка сточных вод осуществляется сообществом микроорганизмов активного ила и заключается в биохимическом разрушении органических веществ, растворённых и эмульгированных в сточных водах.

Повысить биодеструкцию можно путем совмещения методов химического окисления с биологическими. При этом соединения, трудно поддающиеся биологической деструкции, под воздействием окислителя (например, пероксида водорода или анолита) могут частично разлагаться с образованием биодоступных фрагментов. Однако в этом случае необходимо решить проблему совместимости биодеструкции с активным абиотическим воздействием – стрессовым влиянием окислителя на микроорганизмы. Эта проблема может быть решена в ряде случаев путем адаптации активного ила к присутствию повышенных концентраций окислителя ( $H_2O_2$  или анолита).

Эксперименты по адаптации активного ила к пероксиду водорода и анолиту проведены в работе на модельных сточных водах пивоваренного производства с использованием в качестве показателя эффективности очистки величины ХПК. В экспериментах использован гранулированный активный ил, отобранный из очистных сооружений Вороновского завода по переработке солода. В качестве модельного пивного стока использован раствор пива «Балтика 0», разбавленный в 50 раз водой и выдержанный в течение 5 суток при комнатной температуре.

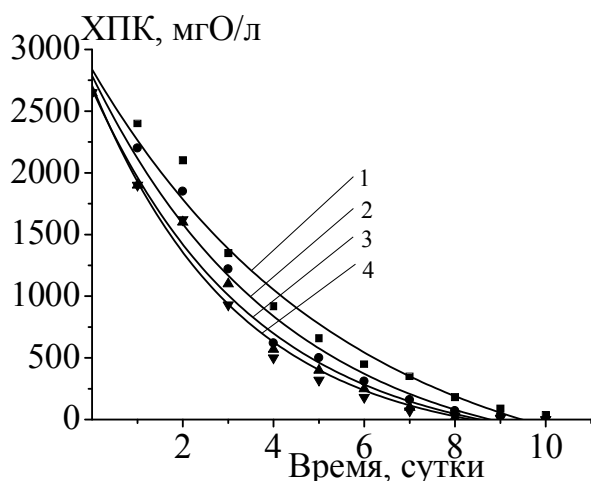


Рис. 9. Биоокисление модельной сточной воды при однократном внесении окислителя: 1 – без окислителя, 2 –  $H_2O_2$  (35 мг/л), 3 –  $H_2O_2$  (70 мг/л), 4 – бесхлорный анолит (5 мг/л)

Результаты очистки модельного пивного стока активным илом в присутствии пероксида водорода и бесхлорного анолита иллюстрируют, что внесение анолита в большей степени интенсифицирует процесс биоразложения (кривые 1, 4 рис. 9). Достоинством раствора бесхлорного анолита является отсутствие хлора и хлорпроизводных соединений, угнетающих жизнедеятельность микроорганизмов.

На рис. 10 представлены результаты биоокисления органических веществ активным илом в присутствии хлорного анолита.

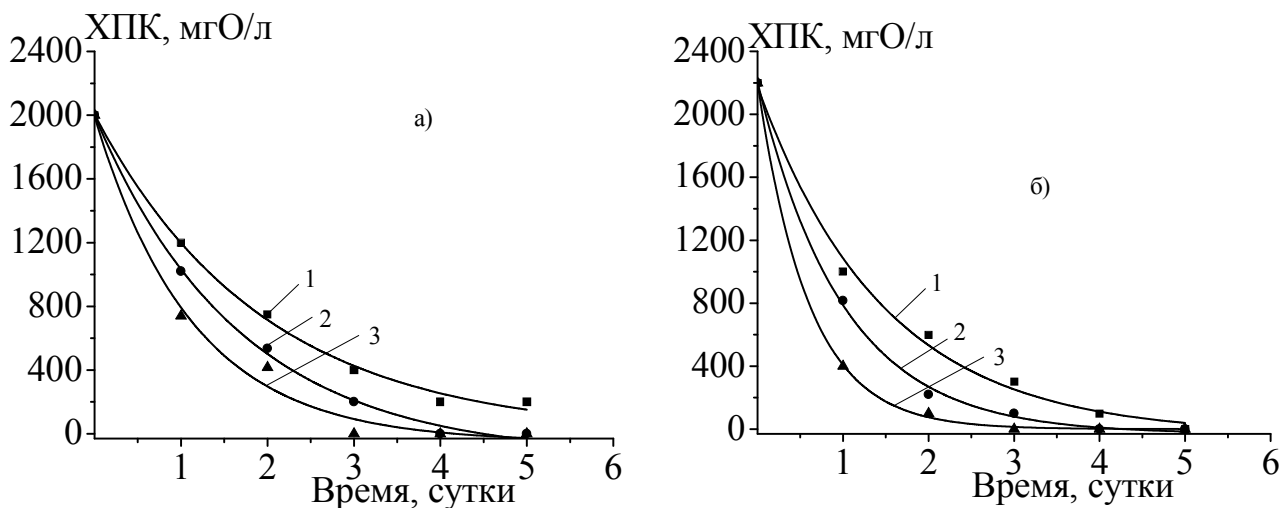


Рис. 10. Кинетика биоокисления органических веществ адаптированным активным илом (одноразовое внесение): 1 – без окислителя, 2 – активный ил с анолитом, 3 – адаптированный ил с анолитом. а) -2-й пересев; б) - 4-й пересев.

Установлено (кривые 1, 3 рис. 10), что внесение хлорного анолита ускоряет процесс биоразложения, что может быть связано с прямой окислительной деструкцией загрязняющих веществ в модельной сточной воде и образованием более подверженных биодеструкции фрагментов. Адаптация ила к окислителю приводит к образованию культуры, устойчивой к окислительному стрессу и, как следствие, к интенсификации биоразложения в условиях совмещённого процесса очистки (кривые 3 на рис. 10), это обуславливается снижением времени обработки с 5 до 3 суток.

Дробное внесение окислителя в процессе биоочистки может быть более предпочтительным, чем разовое внесение такого же количества окислителя, поскольку во втором случае разовая («ударная») доза окислителя может оказывать более сильное стрессовое воздействие на микроорганизмы активного ила.

Таблица 6. Изменение ХПК в зависимости от способа внесения хлорного анолита

Время, сутки	Изменение ХПК, мгО/л		
	Неадаптированный ил без анолита	Адаптированный ил с анолитом одноразовое внесение	Адаптированный ил с анолитом дробное внесение
0	2200	2200	2200
1	1000	816	420
2	600	220	150
3	300	100	30
4	100	0	0
5	0	0	0

Проведена сравнительная оценка вариантов внесения пероксида водорода, бесхлорного и хлорного анолита в таком же количестве, что и в случае одноразового внесения, но равными частями в течение 5 дней (дробное окисление) (табл. 6, на примере хлорного анолита).

В условиях дробного окисления гранулы аэробного ила испытывают меньший стресс, легче адаптируются, быстрее и эффективнее очищают сточную воду.

Изменение размеров гранул активного ила в ходе его адаптации к воздействию хлорсодержащего анолита свидетельствует о явном приросте биомассы адаптированного ила с хорошо развитой поверхностью гранул (рис. 11).

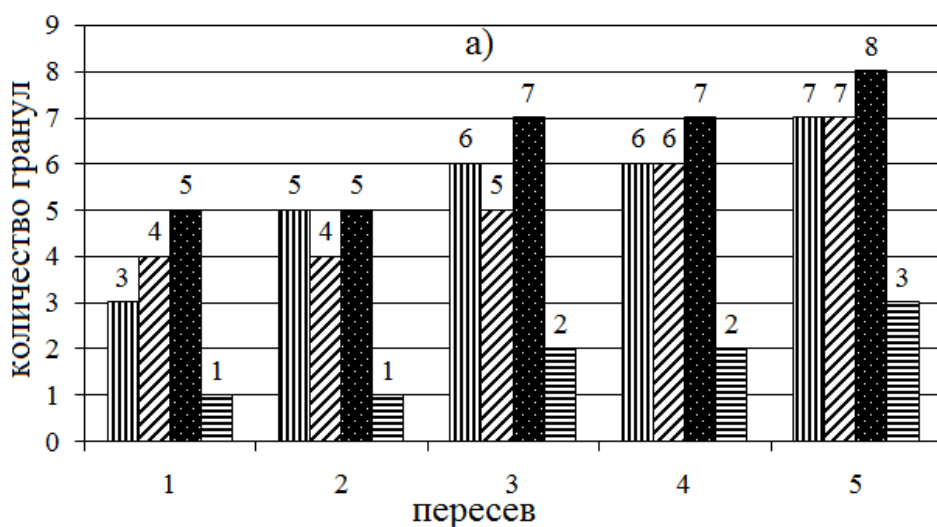
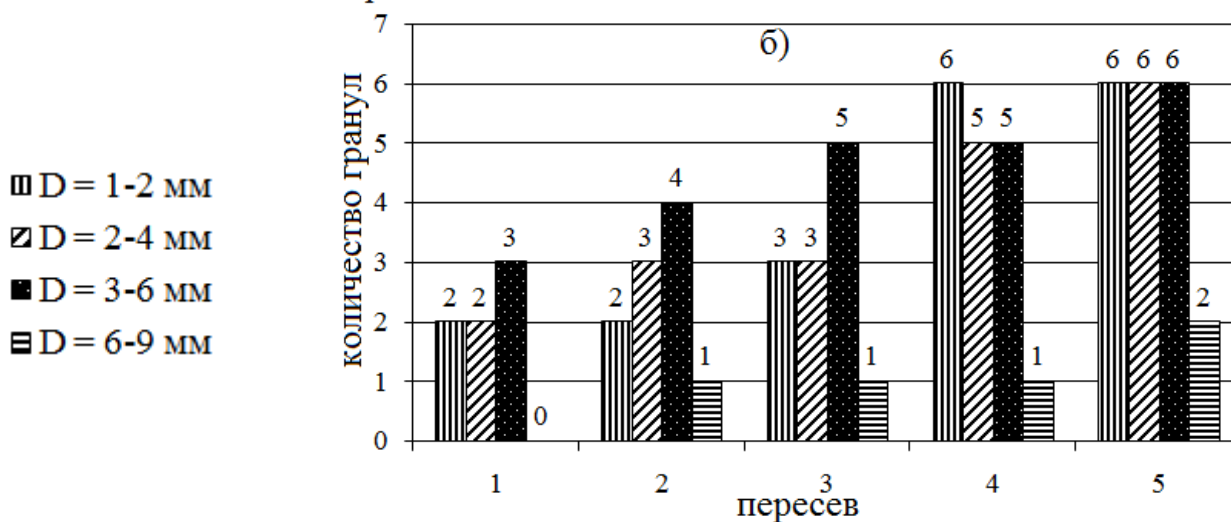


Рис. 11. Изменение диаметра (D) гранул ила в процессе адаптации к хлорному анолиту (а) и пероксиду водорода (б)



Добавление нейтрального анолита практически не влияет на изменение рН среды по сравнению с контрольным экспериментом (рН изменялось от 6,5 до 7,5).

Факт успешной адаптации подтверждают результаты фотографирования образцов ила (рис. 12). Рост неадаптированного ила в условиях окислительного стресса идет медленно, гранулы ила слабо окрашены, количество гранул немногочисленно по сравнению с адаптированным илом.

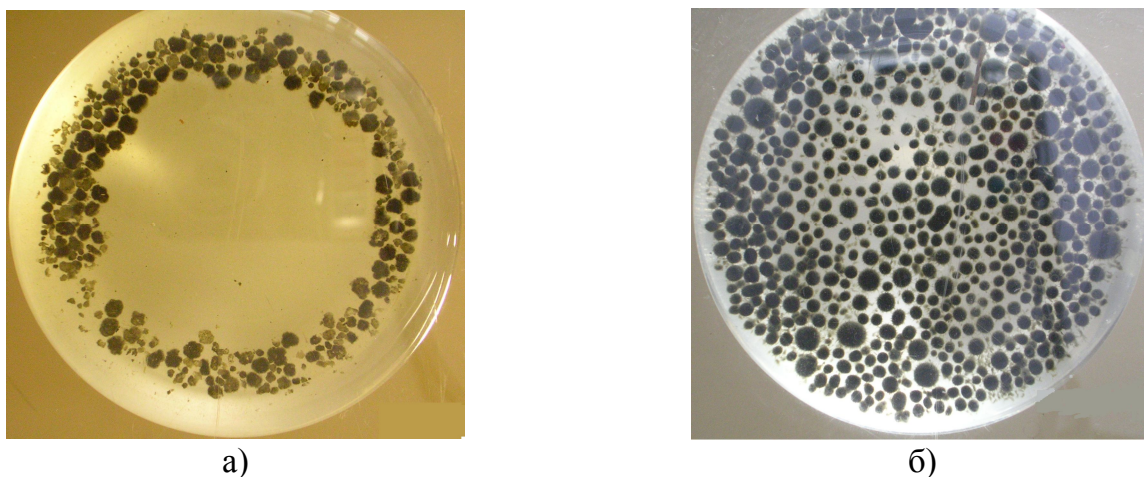


Рис. 12. Фото неадаптированного (а) и адаптированного (б) к хлорному анолиту ила

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что совмещённый метод биологической очистки модельной сточной воды пивоваренного производства в присутствии окислителей интенсифицирует процесс очистки. При этом адаптация ила протекает наилучшим образом в условиях дробного воздействия окислителя (хлорного анолита), обеспечивая быструю и глубокую очистку воды.

***Технические решения по созданию высокопроизводительных электрохимических установок по производству анолита***

Практическое внедрение разработанного метода требует разработки и создания промышленных установок электрохимического синтеза анолита. В ходе работы разработана новая конструкция аппарата, обеспечивающая производительность по анолиту до 1 м<sup>3</sup>/час. Получено положительное решение по заявке на патент «Проточный электрохимический активатор». Пилотный модуль, изготовленный в соответствии с поданной заявкой, прошел испытания в г. Луганск (Украина) на ООО «Миллениум» при обеззараживании питьевой воды и дезинфекции съёмных ёмкостей и автоцистерн, о чём имеются акты. В настоящее время анолит, синтезируемый на пилотной установке, проходит испытания на станции городской очистки сточных вод г. Луганска.

***Экономическая оценка перспективности внедрения анолита в практику водоподготовки и водоочистки***

Проведенные оценочные расчеты позволили оценить полные и удельные капитальные вложения в строительство цеха по производству анолита мощностью 21600 т/год, а также величины себестоимости годового выпуска продукции и себестоимость 1 м<sup>3</sup> анолита (табл. 7).

Таблица 7. Итоговые экономические показатели

Наименование показателя	Годовые затраты, тыс.руб.	Удельные затраты, руб./м <sup>3</sup>
Капитальные затраты	11278,20	522,14
Себестоимость анолита	4669,96	216,20
Приведенные затраты	6361,69	294,52



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучен состав электрохимически синтезируемого нейтрального анолита. Доказано, что наибольшей окислительной способностью обладает анолит, полученный на основе хлорида натрия (75 – 100 г/л) при плотности тока 0,63 мА/м<sup>2</sup>.

2. Проведен сравнительный анализ эффективности пероксида водорода, озона, реактива Фентона, гипохлорита натрия и анолита в процессах окислительной деструкции органических красителей. Показано, что анолит обеспечивает высокую эффективность обесцвечивания (до 99 % - в случае активных и кислотных красителей) и их частичную деструкцию матрицы.

3. Проведена оценка токсичности обработанных анолитом растворов красителей методом биотестирования, в результате которой констатировано, что остаточная токсичность сохраняется.

4. На основании сопоставления электронных спектров поглощения исходных и обесцвеченных растворов красителей установлено, что окисление приводит к глубокой или частичной деструкции бензольных, антрахиноновых, триазиновых, нафтоловых и хромофорных группировок красителей с образованием альдегидов и кислот.

5. Изучены условия адаптации активного ила к окислительному стрессу в присутствии пероксида водорода и анолита. Установлено, что адаптация активного ила к анолиту на основе хлорида натрия существенно интенсифицирует процесс биологической очистки модельных сточных вод пивоварения.

6. Обоснована возможность организации технологии совмещённой биологической и химической очистки сточных вод от органических загрязняющих веществ в условиях дробного внесения раствора анолита.

7. Разработаны оригинальные технические решения по созданию высокопроизводительной электрохимической установки по производству анолита на основе поваренной соли и воды, техническая новизна которых подтверждена положительным решением по заявке на патент.

### *Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах*

1. Габленко М.В., Тимашева Н.А., Шалбак А., Ле Туан Шон. Использование электрохимического раствора анолит для очистки сточных вод от синтетических красителей // Тезисы докладов XXII Международной конференции молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии», Москва, 2008. – Т. XXII. – № 13 (93). – С. 44-47.

2. Тимашева Н.А., Габленко М.В., Шалбак А., Ле Туан Шон. Использование алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для очистки сточных вод от синтетических красителей // Тезисы докладов XXII Международной конференции молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии», Москва, 2008. – Т. XXII. – № 13 (93). – С. 69-71.

3. Кручинина Н.Е., Габленко М.В., Тимашева Н.А., Шалбак А. Обесцвечиванием красителей в сточных водах электрохимическим окислителем // Безопасность в техносфере. – 2009. - № 1. – С. 10-14.

4. Габленко М.В., Шалбак А., Иванцова Н.А. Деструкция и обесцвечивание модельных растворов красителей // Тезисы докладов XXIV Международной конференции молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии», Москва, 2010 – Т. XXIV. - № 11. – С. 17-20.

5. Кручинина Н.Е., Шалбак А., Иванцова Н.А., Тимашева Н.А., Габленко М.В. Окислительная деструкция органических красителей реактивом Фентона и анолитом // Вода. Химия и экология. – 2011. – № 9. – С. 32-38.
6. Кручинина Н.Е., Тимашева Н.А., Иванцова Н.А., Габленко М.В. Исследование процессов обесцвечивания и деструкции красителей // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 470.
7. Габленко М.В., Кручинина Н.Е., Иванцова Н.А., Тучина И.А. Реагентная очистка воды от красителей анолитом и гипохлоритом натрия // Сборник научных трудов “Экологические проблемы промышленных городов”, Саратов, 2011. – Ч. 2. – С. 175-178.
8. Габленко М.В., Кручинина Н.Е., Кузнецов А.Е., Иванцова Н.А. Биологическая очистка модельных сточных вод пивоваренного производства в присутствии электрохимически синтезированного оксиданта // Вода. Химия и экология. – 2012. – № 2. – С. 34 – 36.