

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

**Д. Г. Трегубов,
Ю. К. Гапон, М. А. Чиркіна-Харламова**

**ДЕСТРУКЦІЯ ДОМІШОК СТІЧНИХ ВОД
У МІКРОДУГОВИХ РОЗРЯДАХ**

Монографія

Черкаси – 2025

Авторський колектив:

Д. Г. Трегубов, кандидат технічних наук, доцент – глави 1, 5;

Ю. К. Гапон, кандидат технічних наук – глава 6;

М. А. Чиркіна–Харламова, кандидат технічних наук, доцент – глава 3

Рецензенти: доктор технічних наук Мирошніченко Д. В., завідувач кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива ННІ хімічних технологій та інженерії Національного технічного університету «ХПІ», д.т.н., професор, член–кореспондент Інженерної академії України;
доктор технічних наук, професор Нуянзін О.М. начальник науково–дослідної лабораторії пожежної та техногенної безпеки навчально–наукового інституту пожежної безпеки Національного університету цивільного захисту України.

Рекомендовано до друку вченою радою НУЦЗ України
(протокол від 28.08.2025 № 15)

Трегубов Д.Г.

Т 66 Д.Г. Трегубов, Ю.К. Гапон, М.А. Чиркіна–Харламова. Деструкція домішок стічних вод у мікродугових розрядах: монографія. – Черкаси.: НУЦЗ України, 2025. – 100 с.

У монографії докладно розглянуто питання стану та підвищення ефективності очищення стічних вод коксохімічного виробництва для захисту водного басейну. У роботі обґрунтовано механізми очищення та розроблено ефективний метод, застосований дії електричних мікророзрядів. Наведене дослідження описує процес мікродугової деструкції хімічних сполук коксохімічних стоків на модельних і реальних розчинах за умов впливу змінної напруги, запропоновано і досліджено способи інтенсифікації та підвищення ефективності дії мікродугового розряду. У роботі теоретично аргументовано, підтверджено розрахунками та експериментально спосіб підвищення ефективності мікродугової деструкції хімічних сполук стічних вод в імпульсному режимі введення електричної потужності. Отримано технологічні характеристики й умови ефективного режиму обробки. Розроблено дослідно–промисловий реактор мікродугового знешкодження стічних вод. Показано можливість глибокого очищення стічних вод від фенолів, олів, інших органічних сполук і роданідів. Розглянуто варіанти використання методу в схемах очищення стічних вод коксохімічного виробництва. Одержана позитивна оцінка процесу за результатами розрахунку техніко–економічної ефективності.

Монографія може бути корисна практичним фахівцям та науковцям, що працюють у сферах хімічної безпеки та екології підприємств, а також слухачам, що навчаються за напрямками, екологічної безпеки, хімічного захисту та охорони праці.

УДК 628.543:541.13

© Трегубов Д. Г., Гапон Ю. К.,
Чиркіна–Харламова М. А., 2025

© НУЦЗ України, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП	4
Глава 1 СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ДЕСТРУКЦІЇ ЗАБРУДНЮЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	6
1.1 Технологічні процеси очищення стічних вод коксохімічної промисловості	6
1.2 Аналіз та техніко–економічне порівняння методів доочищення фенольних стоків	12
1.3 Використання методів електрообробки рідин у системах водоочищення	18
Глава 2 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК В УМОВАХ МІКРОРОЗРЯДНОЇ ОБРОБКИ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	25
2.1. Фізичні та хімічні процеси при електророзряді в рідкому середовищі	25
2.2 Основні хімічні процеси, що супроводжують електророзрядну обробку стічних вод ..	30
Глава 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ЗАБРУДНЮЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ СТІЧНИХ ВОД У ЗОНІ ОБ'ЄМНОГО МІКРОДУГОВОГО РОЗРЯДУ	37
3.1 Особливості обробки рідких дисперсних систем в умовах об'ємного мікродугового розряду	37
3.2 Дослідження процесу мікродугового очищення з використанням змінної напруги промислової частоти	39
3.3 Дослідження обробки штучних розчинів та виробничих коксохімічних стічних вод на укрупненій стендовій установці	42
Глава 4 ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ЗАБРУДНЮЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ СТІЧНИХ ВОД У ЗОНІ ІМПУЛЬСНОГО МІКРОДУГОВОГО РОЗРЯДУ	52
4.1 Обґрунтування напрямів інтенсифікації процесу мікродугового очищення стічних вод	52
4.2 Дослідження умов інтенсифікації мікродугового розряду	56
Глава 5 МІКРОДУГОВА ОБРОБКА СТІЧНИХ ВОД У РЕЖИМІ ІМПУЛЬСНОГО ВВЕДЕННЯ ПОТУЖНОСТІ	65
5.1 Імпульсна мікродугова обробка стічних вод коксохімічного виробництва у лабораторних умовах	65
5.2 Вплив властивостей рухомих електродів реактора на процеси мікродугового очищення стічних вод	70
5.3 Дослідження ефективності введення потужності під час мікродугового очищення стічних вод	74
Глава 6 ДОСЛІДЖЕННЯ НА ДОСЛІДНІЙ УСТАНОВЦІ МІКРОДУГОВОЇ ЕЛЕКТРОІМПУЛЬСНОЇ ОБРОБКИ СТІЧНИХ ВОД	82
6.1 Дослідна установка мікродугового очищення стічних вод	82
6.2 Результати мікродугового очищення стічних вод на дослідній установці	85
6.3 Енергетична основа економічної ефективності мікродугового електроімпульсного очищення стічних вод	87
6.4 Напрямки використання мікродугової обробки у межах технології знешкодження стоків коксохімічного виробництва	89
ВИСНОВКИ	92
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	94

ВСТУП

Коксохімічне виробництво (КХВ) входить до переліку галузей, де залишається актуальною проблема захисту навколишнього середовища. Така ситуація пояснюється утворенням під час термічної переробки вугілля великої кількості шкідливих речовин, які потрапляють як у атмосферу, так і у водний басейн. Стоки КХВ містять токсичні солі, зв'язаний нітроген сполук. Наявність поверхнево-активних речовин робить стік КХВ стійкою емульсійною системою, для очищення якої потрібна дія жорсткими фізико-хімічними методами.

Можливості сучасних технологій, спрямованих на захист навколишнього середовища, не завжди забезпечують очищення виробничих стоків до рівня, що відповідає екологічним нормам, які постійно стають більш жорсткими. Подібна проблема існує і у коксохімічному виробництві. Це викликає необхідність доочищення води, що найчастіше здійснюється на біохімічних установках. Однак і цей метод має низку недоліків технологічного та експлуатаційного характеру. Зокрема, ступінь зниження показника ХСК не перевищує 90% (200 мг $O_2/дм^3$) і визначається наявністю залишкових фенолів, роданідів і смол, деяких високотоксичних сполук, наприклад, бенз(а)пірена [1]. Крім того, нормальна робота біоустановки вимагає попередньої підготовки стоків. Недотримання цієї вимоги може призвести до порушення процесу очищення або його зупинки. У разі сухого гасіння коксу стає актуальною проблема утилізації більшої кількості стоків. Тому зберігається актуальність пошуку шляхів для вдосконалення діючих та розробки нових методів ефективного впливу на домішки, що забруднюють стічні води коксохімічного виробництва.

Не виключаючи традиційних підходів для вирішення зазначеної проблеми, доцільно, на наш погляд, використовувати прийоми, що базуються на сучасних досягненнях науки і техніки, які дозволяють інтенсифікувати технологічні процеси завдяки застосуванню високопотенційних енергоносіїв. До таких технологій можна віднести процеси електрообробки водних середовищ. Як показав проведений аналіз, способи електровпливу на розчинені і дисперговані компоненти водних середовищ володіють рядом переваг, що дозволяють зробити висновок про їх перспективність. З огляду на недоліки фіксованого дугового розряду в цьому дослідженні застосовано об'ємний мікродуговий розряд. Цей спосіб обробки рідин характеризується можливостями підведення високої питомої потужності у реакційну зону, а також є зручним для практичної реалізації процесу очищення води шляхом створення реакторів промислового типу.

У даній роботі велику увагу приділено теоретичному обґрунтуванню параметрів формування об'ємного мікродугового розряду, який забезпечує ефективний вплив на комплекс речовин, що забруднюють стічні води КХВ, а також має економічно виправдані енергетичні витрати на процес очищення. Практичним результатом запланованих досліджень передбачено можливість подальшої реалізації виконаних розробок у промисловості.

У роботі проведено всебічний аналіз способів і промислових технологій очищення стічних вод, обґрунтовано вибір для досліджень перспективного в даній галузі техніки методу, наведено отримані дані з мікродугового знешкодження стоків КХВ, обґрунтовано наявність комплексу термохімічних процесів, що сприяють очищенню стоків під час такої обробки. При цьому

показано, що інтенсивність деструкції хімічних сполук визначається сумарною площею поверхні мікродуг, а фізико-хімічні процеси протікають за механізмами плазмохімічних, рідкофазних і парогазових термоокиснювальних реакцій з участю активних окисників, насамперед атомарного кисню. За результатами моделювання мікродугового процесу на постійному, змінному та імпульсному струмах у роботі визначено умови ефективного впливу розряду на компоненти фенольних стоків КХВ. Позитивний результат термохімічної деструкції хімічних сполук досягнуто в умовах питомої потужності електроживлення реактора на змінному струмі – 13 Вт/см^3 , постійному – 16 Вт/см^3 , імпульсному $1,6 \text{ Вт/см}^3$.

Покращення енергетичних показників за умов імпульсного режиму формування об'ємного мікродугового розряду, можливість інтенсифікації процесу термодеструкції стічних вод обґрунтовано теоретичним та дослідним шляхом. При цьому створюється режим обробки стоку з короткочасним впливом електричного імпульсу, в якому досягається потужність до 1 МВт. Це дозволяє підвищити рівномірність обробки за рахунок більшої кількості мікродуг, що існують одночасно, та відповідного збільшення площі реакційної поверхні. Отримано базові електричні характеристики процесу мікродугового очищення води на діючій моделі формування одиничного мікророзряду. Встановлено, що при збільшенні електропровідності матеріалу електродів та амплітуди імпульсу напруги ККД введення потужності мікророзряд підвищується і досягає 75%.

На реакторах з різними схемами організації мікродугової обробки стічної води встановлено взаємозв'язок властивостей струмопровідних вуглецевих частинок реактора з технологічними та енергетичними показниками процесу деструкції фенолів і роданідів. Встановлено вимоги до параметрів якості рухомого електроду: використання більш електропровідних коксів фракції 5–7 мм з питомим електроопором мікродугового шару менше $0,06 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ дозволяє знизити втрати потужності до 7% і підвищити ступінь видалення роданідів до 97% за їх вихідного вмісту 1 г/дм^3 . Показано можливість повного видалення всіх органічних сполук, що забруднюють стік КХВ, у тому числі тих, що не піддаються біоруйнуванню. За даними аналізу зі стоку повністю видалено смоли та оливи. У роботі визначено показники роботи методу очищення, що забезпечують високу ефективність та визначають зв'язок продуктивності установки з особливостями її конструкції: питома потужність живлення реактора – $2,6\text{--}2,9 \text{ Вт/см}^3$, усереднена напруженість електричного поля $35\text{--}50 \text{ В/см}$, витрата води – $0,1\text{--}0,14 \text{ дм}^3/\text{год}\cdot\text{см}^3$, швидкість потоку води крізь реакційну зону – до 2 см/с , електроопір мікродугового шару коксу – до $0,06 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, фракція коксу – 5–7 мм.

Теоретичне обґрунтування умов формування об'ємного мікродугового розряду дає можливість практичного вибору параметрів ефективного очищення стоків КХВ. У роботі визначено економічно виправдані енергетичні витрати та технологічно вигідні режими процесу мікродугової обробки стоків. Розроблений процес дозволяє підвищити ступінь захисту навколишнього середовища та рівень підготовки води для оборотних циклів у КХВ. Результатом досліджень є можливість реалізації технології очищення стічних вод у промисловості. Областями застосування розробленої технології можуть бути як передочищення загальнозаводського стоку перед біохімустановкою, так і замість стадії біохімообробки, а також доочищення стоку після заводської біохімустановки.

Глава 1. СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ЗАБРУДНЮЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

1.1. Технологічні процеси очищення стічних вод у коксохімічній промисловості

Зі стічних вод коксохімічних підприємств (фенольних, шламових, продувних, сольових, дощових, дренажних, забрудненого конденсату пари) найбільшу небезпеку з екологічної точки зору становлять фенольні води. Це визначається високим вмістом у їх складі високотоксичних речовин, що важко піддаються очищенню: фенолів, ціанідів, роданідів, аміаку, олив та ін. Встановлено, що за вмістом такого канцерогену, як бенз(а)пірен, стічні води коксохімічних заводів виявляються значно більш забрудненими навіть у порівнянні зі стоками нафтопереробних підприємств [1].

Фенольні стічні води утворюються на різних етапах переробки прямого коксового газу у хімічних цехах коксохімічного заводу. Загальний обсяг фенольного стоку визначається насиченістю коксового газу парами води та кількістю технологічної води, що використовується під час його переробки. Волога, що міститься в коксовому газі, має два джерела: основна частина – до 9% від маси вихідної шихти – переходить у газ з коксівного вугілля, близько 2% – утворюється пірогенетичним шляхом [2]. Внаслідок первинного охолодження коксового газу з нього виділяється майже вся смола та більша частина води. Надсмольна вода, що утворилася, частково направляється в цикл газозбірника, решта на переробку в аміачне відділення. Уловлювання бензольних вуглеводнів із газу та ректифікація сирого бензолу призводить до утворення сепараторних вод. Сепараторні стічні води утворюються також при фракційному розгоні кам'яновугільної смоли.

Питома кількість стічних вод, що утворюються з 1 т шихти, що коксується, становить 0,2–0,3 м³; а абсолютна кількість для 6-батарейного заводу з повним комплексом хімічних цехів становить 140–170 м³/год [2, 3, 4]. Скорочення обсягу водоспоживання (у 7 та більше разів), кількості стічних вод, а також зниження витрат на процес очищення досягається при повторному використанні відпрацьованих вод [5]. Підраховано, що для одержання 1 т коксу та відповідної кількості хімічних продуктів потрібно 13–15 м³ технічної води. Використання оборотних циклів дозволяє знизити витрату свіжої технічної води до 1,15–1,55 м³/т коксу і призводить до скорочення забруднених стічних вод на 95–96 % [6].

На коксохімічному виробництві близько 50% загального обсягу фенольних стічних вод становить сепараторна вода смолоперегонного цеху, ще 30% – потрапляє у заводський стік з бензольного відділення (сепараторні води), а також у процесі поповнення циклу кінцевого газового холодильника. Після виділення аміаку ці води переробляють на знефенолюючій установці до вмісту фенолів 0,15–0,3 г/дм³. Інші домішки зі стічних вод зазвичай не вилучають і в складі загального стоку подають на біохімічне очищення спільно з іншими водами цеху уловлювання (або на мокре гасіння коксу, згідно зі схемою роботи заводу). Вміст фенолів у загальному стоку – близько 0,3 г/дм³. У табл. 1.1. наведено баланс локальних стоків заводу, що визначає забрудненість загального стоку, який підлягає очищенню на заводській біохімічній установці [7].

Таблиця 1.1. Баланс стічних вод коксохімічного заводу

Місце відбору проби	Об'ємна витрата, м ³ /год	Вміст, г/дм ³ Частка речовини у забрудненні загального стоку заводу, %					
		феноли	NH ₃ летючий	NH ₃ загальний	CNS ⁻	CN ⁻	Смоли, оливи
Хімічна установка	9	<u>1,34</u> <u>24,53</u>	<u>0,47</u> <u>21,59</u>	<u>7,94</u> <u>67,3</u>	<u>1,43</u> <u>45,2</u>	<u>0,51</u> <u>42,48</u>	<u>0,08</u> <u>12,15</u>
Знефенолюючий скруббер	23	<u>0,41</u> <u>19,33</u>	<u>0,17</u> <u>42,73</u>	<u>0,5</u> <u>10,81</u>	<u>0,24</u> <u>19,06</u>	<u>0,08</u> <u>17,06</u>	<u>0,03</u> <u>11,29</u>
Після кінцевого газового холодильника	10	<u>0,97</u> <u>19,99</u>	<u>0,12</u> <u>5,87</u>	<u>0,28</u> <u>2,59</u>	<u>0,26</u> <u>9,16</u>	<u>0,14</u> <u>12,8</u>	<u>0,04</u> <u>6,14</u>
Після смолопереробного цеху	7	<u>1,87</u> <u>26,86</u>	<u>0,53</u> <u>18,9</u>	<u>1,27</u> <u>8,39</u>	<u>0,64</u> <u>16,66</u>	<u>0,26</u> <u>16,75</u>	<u>0,11</u> <u>13,87</u>
Об'єднана насосна	3	<u>0,62</u> <u>3,8</u>	<u>0,36</u> <u>5,45</u>	<u>1,93</u> <u>5,45</u>	<u>0,52</u> <u>5,45</u>	<u>0,2</u> <u>5,45</u>	<u>0,97</u> <u>51,08</u>

Складність очищення стічних вод коксохімічних заводів обумовлюється присутністю в них різних сполук, що мають поверхнево-активні властивості. Прямі емульсії утворюють іоногенні поверхнево-активні речовини (ПАР) сульфосполуки, основи та феноли. Неіоногенні ПАР – смоли ненасичених сполук, як правило, є емульгаторами зворотних емульсій. «Вільний карбон», речовини не розчинні в толуолі, забезпечують гомогенність фази оливи. Неорганічні електроліти – солі та луги можуть виявляти стабілізуючу дію, в коксохімічних стоках цю роль відіграє сульфат амонію [8].

Відомі різні напрями зниження забруднення стічних вод, у тому числі: більш повна реалізація оборотного водопостачання (зменшення обсягу стічних вод), створення технологічних умов для зменшення забруднення стічних вод, суворе дотримання вимог експлуатованих технологічних режимів, пошук і впровадження нових вискоєфективних методів очищення (деструктивних або регенеративних), попереднє очищення локальних стоків, які визначають забруднення загального стоку за якоюсь однією компонентою. В табл. 1.2 наведено порівняльні показники методів знефенолювання стічних вод.

У промисловості для виділення фенолів більш широко використовується пароциркуляційний метод [3]. Установки, що працюють за цим принципом, прості в експлуатації, технологічний процес безперервний і може бути автоматизований. Установки знефенолювання рентабельні у разі концентрації фенолів в стоку, що очищається, більше 2 г/дм³, енерговитрати на очищення 1 м³ стічної води складають 3,5–4 кВт·год/м³. Однак метод має низку недоліків: ступінь знефенолювання до 90% (концентрація фенолів в очищеному стоку 0,15–0,3 г/дм³), необхідність ведення процесу за умов надлишкового тиску 6,6–26,6 кН/м², досягається вилучення переважно легких фенолів [3, 4].

Такі недоліки відсутні при екстракційному очищенні. Енергоємність цієї технології лежить у межах 0,1–4,0 кВт·год/м³ стічної води [3]. Екстракційні установки дозволяють досягти ступеня знефенолювання до 99%, при глибині очищення до 30–150 мг/дм³. Використання відцентрових екстракторів та (або) екстрагентів з високими коефіцієнтами розподілу забезпечує значне скорочення розмірів апаратури за тієї ж продуктивності. Екстракційні методи очищення

дозволяють вилучати як леткі, так і не леткі феноли. Незважаючи на вказані переваги, екстракційне очищення не знайшло широкого застосування у промисловості. Це пояснюється громіздкістю технологічної схеми, складнощами експлуатації та обслуговування обладнання. Більшість екстрагентів тією чи іншою мірою розчиняються у воді і тому потрібні спеціальні заходи для їх видалення. Крім цього, ефективні екстрагенти мають значну вартість і вимагають регенерації в процесі експлуатації. Очищення рентабельне за умови концентрації фенолів 2 г/дм³ і більше (залежно від застосування технології та екстрагента) [3].

Таблиця 1.2. Методи знефенолювання стічних вод

Метод	Характеристики								Джерело
	Ступінь очищення, %	Концентрація, г/дм		Продуктивність, м³/год	Витрата на 1м³ стоку				
		початкова			Ел.енергія, кВт·год/м³	1–NaOH, 2–пара, 3 – бензол, 4– вода			
		межа еф-сті	дослідні дані			м³/м³	кг/м³		
Паровий:: пром.технологія тарілч. скрубера	85,0–90,0	> 2		150–300	30	3,5–4,0		1 –2; 2 –до 20	3
Екстр. бензолом: відцентровий ...	97,4		0,9	25	13,6		1 –0,01		9
колонний екстрактор	98,6	> 2	2,5	36	25	4,0	3 –1,24 (обсяг)	1 –2,4; 2 –2,5	3
Екстракція феносольваном	95,8	-	2,3	100	20	0,1	2 –23, 3 –1	3 – 1,2	10
Адс. очищення: акт. вугілля	98,0	> 4	6,0	100	-	2,5–5,7	4 –2,4	2 – 55; ф –0,2	11-13
катіоніт ВофатитР	99,0	-	0,8–1,6	6	25	0,1	-	2 –100	13
аніоніт МВП–3	> 99,0	-	9,0	> 20	-	-	2 –+	спирт –7	14
Методи випар.: лужне	> 99,0	-	2,5–3,0	< 10	лаб.	-	1 –+		15
випарна уст-ка	-	-	-	20–50	10	4,0–7,0	4–22	1 – +, 2 –750	3
Мокре гас. коксу	95–98	-	8–11	< 500	6	-.	-	2 –450	16
Озонування	50	< 0,05	5,0	40	-	-	-	-	17,18
Біохімічне очищення: активний мул	> 99,0		0,27	2,2	10	60	4 –0,4	О з –2,8	3,19
мікробний метод	> 99,0	< 0,3	0,32	0,3	-	-	пов.–88	-	3
	> 99,0	< 3,0	1,0–2,0	< 3,0	-	-	-	сода–0,05	20

Описані вище методи вилучення фенолів зі стічних вод не дозволяють зробити очищення до встановлених норм скиду у водойми або міські очисні споруди. У зв'язку з цим виникає необхідність проведення доочищення. Сучасні технологічні схеми очищення стоків коксохімічного виробництва на цій стадії передбачають біохімічну обробку або мокре гасіння коксу.

Використання стічних вод для мокрого гасіння коксу – простий спосіб їх ліквідації. Однак у цьому випадку 50–60 % фенолів, що містяться у воді, що подається на гасіння, потрапляє в атмосферу [17], а зниження їх концентрації в стоку після гасіння становить в середньому 15% [21]. Вміст же зв'язаного аміаку, роданідів і хлоридів у воді після гасіння підвищується на 5–20%, Крім того,

вносяться домішки в кокс, відбувається корозія металоконструкцій у зоні гасіння. Концентрація фенолів у воді не повинна перевищувати $0,05 \text{ г/дм}^3$ [18].

У сучасній технології очищення промислових стоків останньою стадією є їх біохімічне знешкодження. Цей спосіб обробки стічних вод дозволяє досягти високого ступеня окиснення основних токсичних домішок, які присутні у воді. Як свідчать дослідження, загальний стік коксохімічних заводів типового складу можна успішно очищати на біохімічних установках. Причому одноступінчастий процес біоруйнування фенолів і роданідів краще, оскільки скорочуються розміри біологічних басейнів та підвищується ступінь очищення [22]. Наприклад, феноли розкладаються до CO_2 і води [3]. Для підтримання високої ефективності біохімічного очищення вода і технологічний процес повинні задовольняти певним вимогам по ряду показників, у тому числі: рН, температура води, концентрація поданих на очищення домішок, потреба в кисні, сталість швидкості потоку і об'єму води, що подається на очищення. Для забезпечення необхідної якості стічних вод, що подаються на біохімічне очищення, проводиться попередня обробка (усереднення, нейтралізація, коагуляція) [11, 23]. Крім цього, багато органічних сполук практично не піддаються біохімічному розкладанню (вуглеводні, галогенорганічні сполуки, поверхнево активні речовини та деякі інші). Недотримання технологічних умов експлуатації біохімічних установок призводить до різкого погіршення якості очищення. Ступінь зниження ХСК за таких умов становить 75% [24]. Процес очищення тривалий, що зумовлює необхідність одноразової обробки великих обсягів води. Тому установки відрізняються великогабаритністю та займають значні площі. Витрата електроенергії на установках біологічного очищення, що відрізняються кращими в Європі показниками зниження вмісту карбон- та нітрогенвмісних забруднень, становить $24,4 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$ [25].

Зазначені вище недоліки, властиві промисловим методам доочищення стоку коксохімічного виробництва, викликають необхідність пошуку нових рішень. Ряд досліджених на даний момент методів очищення створюють комплексний вплив на оброблювану стічну воду, але в силу певних недоліків вони в промисловості не знайшли широкого застосування.

Методи випаровування дозволяють здійснювати глибоке очищення, у тому числі концентрованих стічних вод, а також виділяти всі речовини, що містяться у воді; основним їх недоліком, що перешкоджає їх впровадженню для промислового очищення, є високі енерговитрати [3].

Адсорбційні методи також дозволяють проводити глибоке очищення концентрованих промислових стоків та виділяти цінні речовини. Сорбент витягує зі стічної води домішки до насичення своєї мікропористої структури. У зв'язку з цим доцільніше використовувати адсорбенти для доочищення стічних вод, що дозволяє збільшити час роботи сорбенту і знизити витрати на його відновлення. Тим не менш, високі витрати на регенерацію сорбентів, при невеликому терміні їх служби і дорожнечі, є основним недоліком адсорбційних методів очищення [3, 12]. Крім того, у разі обробки стоку з непостійними концентраціями забруднюючих речовин і змінною кількістю стічних вод немає можливості підтримувати необхідну глибину очищення. До недоліків адсорбційних методів (з погляду доочищення стоків) можна віднести вибірковість дії сорбентів. Тому для комплексного очищення необхідно проводити послідовну обробку забрудненої води різними

типами сорбентів. На даний час ведеться пошук дешевих природних сорбентів. Зокрема, для очищення стоків від фенолів, смол, олив і завислих речовин використовують кам'яне вугілля без подальшої регенерації [26, 27]. Відпрацьоване вугілля додають у шихту для коксування або використовують як паливо, при цьому за рахунок поглинених вуглеводнів виділяється на 18% більше енергії. Досліджується також комбінація сорбційних та біологічних методів очищення [28].

Радикальним способом знешкодження стічних вод (глибоке очищення та дезінфекція стоку) є озонування. Обробка озоном набула поширення в галузі підготовки питної води. У разі озонування фенольних вод, взятих після знефенолюючої установки, за умов витрати енергії 60 кВт·год/м³ досягається ступінь очищення 99% та глибина видалення фенолів до 2,2 мг/дм³ [19]. До недоліків озонування, крім високих енерговитрат на процес очищення стічних вод, можна віднести необхідність роботи з високою напругою до 25 кВ, досить складну систему підготовки повітря перед озонуванням (осушення, фільтрація, охолодження) та охолодження озонатора. Крім цього, при очищенні коксохімічних стоків відзначається повільне видалення ціанідів та амонійного нітрогену. Стічну воду, що очищається, необхідно підлужувати для забезпечення рН=12. а також підтримувати температуру в межах 50–55 ° С (зниження температури призводить до активного піноутворення). Неминучі також втрати озону протягом транспортування до колонії з очищення води [3].

Проведений аналіз показує, що жоден з існуючих промислових способів знешкодження стічних вод не задовольняє всім вимогам, що пред'являються для очищення стоків КХВ. Таке положення визначає необхідність розширення кола пошуку необхідних технічних і технологічних рішень.

У технологій коксохімічного виробництва найближчим часом не очікується корінних змін, які б суттєво вплинули на скорочення водоспоживання та водовідведення. Тому проблема безстічності та покращення екологічної обстановки повинна вирішуватися шляхом спеціальних заходів: переведення коксохімічних заводів на оборотне водопостачання, впровадження ефективних методів водопідготовки, максимальне скорочення кількості всіх стічних вод, їх глибоке очищення та утилізація всередині виробництва, окреме очищення концентрованих локальних вод з подальшим доочищенням на заводській біохімічній установці у складі загального стоку [24, 29]. Використання спеціальних схем водообробки: 1) роздільне біохімічне очищення безсолевих і солевмісних стоків; 2) подавання очищених безсолевих вод на оборотне водопостачання, а солевмісних – на мокре гасіння 50% коксу; 3) 50% коксу піддається сухому гасінню [30].

У багатьох випадках глибина очищення стічних вод, необхідна для реалізації оборотного водопостачання, досягається лише дорогими методами. Є сенс глибше розглянути напрями використання стічних вод з меншою глибиною очищення. Такими напрямками можуть бути мокре гасіння коксу [3], зрошення полів, створення декоративних ставків, рибогосподарських водойм [31], а також подача очищених безсолевих вод на охолодження теплообмінної апаратури [30]

Для забезпечення необхідної чистоти стічних вод, крім зазначених заходів, необхідне суворе дотримання режимів експлуатації обладнання. Стічні води, що подаються на біохімічне очищення, найчастіше не відповідають встановленим нормам. Це відбувається як внаслідок недостатньо повного їх знефенолювання,

так і внаслідок неправильної організації виробництва. Підвищений вміст у складі стоку смол, олив, зважених речовин знижує ефективність роботи аміачної колони, що, своєю чергою, знижує глибину знефенолювання. У знефеноленій воді вміст аміаку в окремих випадках досягає 136 мг/м^3 , фенолів – 892 мг/м^3 , при нормі 50 та 200 мг/м^3 відповідно [24]. Крім цього, концентрація ціанідів, роданідів та сульфідів у цих водах не відповідає правилам технічної експлуатації. Значний внесок у забруднення цього стоку вносять води хімічної установки, що відводяться з газозбірника під час підпитки обороту, які містять більше 40% роданідів і ціанідів, що потрапляють у стічні води заводу [7]. Біохімічна обробка стічних вод зі збільшеним вмістом солей, фенолів, смол і олив не забезпечує необхідної глибини очищення. За таких умов концентрація в очищеній воді фенолів і роданідів досягає, відповідно, 160 і 1130 мг/дм^3 , що у багато разів перевищує норму [24]. Незважаючи на значні недоліки біохімічних установок, поки не знайдено методи, які здатні за всіма параметрами конкурувати з ними.

Паралельно розвитку біохімічного методу активно досліджувалися електро- та фізико-хімічні методи очищення. По ряду показників вони переважають біохімічне очищення. Переваги цих методів визначаються наступними факторами: можливість значного зниження капітальних витрат, а також зменшення площ, зайнятих спорудами та обладнанням, відсутність впливу на ступінь очищення залпових викидів забруднюючих речовин і зміни швидкості потоку, можливість досягнення вищого ступеня очищення. В умовах непостійності складу та обсягу стоку ці методи конкурують з біохімічним, і в ряді випадків їх застосування представляється більш доцільним.

Режими сорбційних технологій вузькі та не дозволяють протягом однієї стадії обробки досягти очищення стоків за основними забруднювальними компонентами до необхідних норм. Тому схема комплексного сорбційного очищення включає обробку як на активованому вугіллі, так і на іонообмінних смолах. Минаючи біоустановку здійснено очищення концентрованих фенольних вод. Технологічний процес складався з трьох основних стадій: освітлення (фільтрування та коагуляція), адсорбція, каталітичне окиснення [32].

Досить проста технологія очищення шляхом напірної флотації. Зазвичай цей метод застосовують для видалення смол та олив перед біохімічним очищенням. Досліджено виділення зі стічних вод за допомогою напірної флотації ціанідів [33], проте цей метод не надає комплексного очищення коксохімічного стоку.

Останнім часом отримали розвиток електрохімічні методи очищення [34, 35]. Це визначається їх високою ефективністю, різноманітністю реалізованих електрохімічних ефектів, широким потенціалом по руйнуванню, осадженню та флотації речовин, що містяться в стічних водах, гнучкістю керування технологічним процесом, що дозволяє в повному обсязі підвищити інтенсивність та ефективність очищення стічних вод. Однак багато ефектів використовуються не повною мірою і, можливо, їх застосування вивчено недостатньо. Це дозволяє вважати, що у межах цих методів можна значно підвищити інтенсивність та ефективність очищення стічних вод.

На підставі вищевикладеного можна відзначити, що в області доочищення стічних вод коксохімічного виробництва особливий інтерес представляють три основні групи методів: біологічні, фізико-хімічні та електрохімічні.

1.2 Аналіз та техніко–економічна характеристика методів доочищення фенольних стоків

Як було зазначено, найбільш перспективні способи очищення та доочищення стічних вод можна об'єднати у три основні групи методів: біологічні, фізико-хімічні та електрохімічні. Обґрунтування застосування того чи іншого методу очищення в кожному конкретному випадку вимагає розгляду ряду факторів, серед яких: керованість процесом, умови експлуатації, складність технології, а також рівень капітальних та поточних витрат. З них – технологічні процеси, питома швидкість очищення яких мало залежить від величини витрати потужності, виявляються як правило, найменш керовані, а апаратура – найбільш громіздка.

Аналіз методів очищення показує, що процес керування є більш інерційним у ряді методів біологічного очищення, які, крім цього, відрізняються вузькими рамками робочих режимів [3]. Найбільшу різноманітність та гнучкість в керуванні технологією мають електрохімічні методи, оскільки результат процесу очищення безпосередньо пов'язаний з величиною потужності, що підводиться. З цієї причини частина фізико-хімічних методів також легко керовані (зворотний осмос, озонування тощо). Адсорбційні методи з цієї точки зору менш вигідні, оскільки глибина очищення прямо пов'язана з часом обробки. Такий характер процесу дозволяє провести аналогію з методами біологічного очищення; не випадково існують спроби об'єднати ці два методи, які дали позитивний результат [36].

Рівень складності технологій очищення стічних вод можна оцінити за кількістю необхідних стадій обробки та інших допоміжних систем, табл. 1.3 та 1.4.

Таблиця 1.3. Характеристика різних технологій очищення стічних вод

Метод очищення		Стадії обробки стічної води									Результат очищення		Джерело	
		попередні			основні			додаткові						
		усереднення, відстоювання, хлорування, коагуляція	фільтрація	видалення зв'язаного азоту	видалення CNS ⁻	видалення знесолених фенолів	видалення орг. сполук	освітлення	дистил., регенер., заміна робочої речовини; інше	необхідність доочищення				наявність побічних продуктів
біо-хімічні	3-ст.біохімоочищення	+	+	(+)	±	±	+	+	+	+	+	+		28, 37
	2-ст.біохімоочищення	+	+		+		+		+	(+)	+			25
	третинне – в біопрудах				+		+	(+)	+					38
фізико-хімічні	адсорбційне очищення (акт. вугілля і смола)	+	+	+		+	+	+	+	(+)	+	+		3
	ф.-х. процес	+		+		±	+		+	(+)	+			32
	озонування			+	±		+	+	+	(+)	+			3
	зворотний осмос		+	+	+	+	±		+	(+)	+			39
термо-хімічні	вогневе спалювання	(+)			+		+		+		+	+		12
	рідкофазне окиснення				±		+	+	+	+				11
	мокре гасіння коксу	+				+			+	+				3
електро-хімічні	електродіаліз			+		+	–		+	(+)	+	+		12
	комплексне ел.хім.очищ.	+		+		+		+	+	(+)	+			40
	з активним хлором		+			+		(+)	(+)	(+)	+			34
	електричний розряд					+		+	+	(+)	+			41

«+» – Наявність стадії в технологічній схемі очищення. «–» – Відсутність ефекту обробки.

«±» – слабкий чи повільний ефект обробки. () – має місце в окремих випадках.

Таблиця 1.4. Системи, необхідні для підтримання встановленого режиму очищення

Методи очищення		Системи												Умови роботи: Р, Т, U, корозія, габаритність			Джерело	
		хімічні					подавання		контрольні									
		повітря, пара	вода	кислота, луг	сіль	орг.речовини	води	повітря	рециркуляція	об'єм стоку	склад стоку	pH	температура	повітря	силовий режим	м'які		середні
біо-хімічні	3-ступ.біохімічного	+	(+)	+	+		+	+	+	+	+	+	+				+	12, 42
	2-ступ.біохімічного	+	+				+	+	+	+		+	+	+			+	25
	третинне – в біопрудах	(+)						(+)				+		+		+		38
фізико-хімічні	адс. очищення (AB+IC)	+	+	+	+		+	+		+	+	+				+		3
	фізико-хімічний процес	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				+		32
	озонування	+	+		+		+	+	+		+	+	+	+			+	19
	зворотний осмос			+	+	+	+	*		+		+	+		+		+	43
термо-хімічні	рідкофазне окиснення	+	+	(+)			+	*	+				+	+	+		+	11,44
	вогневе спалювання	+				+	+	+	+			+	+		+		+	11
	мокре гасіння коксу		+		+		+			+	+					+		3
електро-хімічні	електродіаліз			+			+							+		+		12
	комплексне ел. хім. очищ.				+		+							+	+			40
	з активним хлором			(+)	+		+					+		+	+			34,45
	електричний розряд						+					+		+			+	41

* – Насос високого тиску.

Серед методів, що забезпечують комплексне очищення стічних вод, найбільша кількість технологічних стадій, систем обслуговування та контролю потрібна при використанні методів біологічного та адсорбційного очищення. Це не в останню чергу визначається наявністю додаткових стадій: попередня обробка для приведення вхідної якості стоку у відповідність до технологічних норм методу та дообробка для видалення внесеного забруднення. Адсорбційне очищення, крім того, пов'язана з необхідністю регенерації сорбенту та експлуатацією обладнання в агресивних умовах за підвищених температур. Метод біохімічного окиснення використовує дорогу технологію, передусім за рахунок капітальних витрат, які у хімічної та нафтохімічної промисловості становлять 10–20% вартості підприємства [11]. Це визначається тим, що біохімічна технологія очищення стічних вод вимагає використання найбільших земельних площ і великогабаритного обладнання. Крім цього, біохімічні методи, а також зворотний осмос для різних компонентів стоку передбачають різні способи їх видалення (спеціальні мікроорганізми або мембрани, відповідно), що ускладнює основну стадію обробки. Простіші технологічні процеси мають озонування, зворотний осмос, термічне рідкофазне окиснення і спалювання стічних вод. Однак застосування цих технологій пов'язане з найбільш складними умовами експлуатації дорогого технологічного обладнання. Для озонування це висока напруга до 25 кВ, для термічного окиснення – високі тиски та температура – до 15 МПа і 1000°C [12].

Найменш складний технологічний процес властивий методам електролізу, мокрого гасіння коксу та очищення в біопрудах. Однак ці методи не дозволяють провести очищення коксохімічного стоку в повному обсязі.

З методів, що забезпечують комплексну обробку, найменш складною є технологія електрохімічного очищення та електророзрядна обробка води. Можливі варіанти очищення, що не вимагають витрати електродів і реагентів, а також не призводять до утворення вторинних продуктів (осаду або флотованих речовин).

Інші методи мають середню складність технології очищення.

Розглянуті методи очищення стічних вод, як правило, включають системи подачі води, вимагають переробки або утилізації побічних продуктів (шлам або концентрат) і при очищенні концентрованих стічних вод не забезпечують глибину обробки, достатню для реалізації схеми оборотного водопостачання або скидання стоку у водойму. Винятком у всіх випадках, коли йдеться про очищений стік, є спосіб утилізації стічних вод спалюванням, оскільки вторинними продуктами є лише газова фаза та розплав.

Якість очищення істотно залежить від складу стоку та концентрації забруднюючих компонентів. У табл. 1.5 наведено технічні можливості відомих очисних технологій, а також вимоги до стоку, що спрямовується на подальше використання [46]. Наведені дані показують, що методи первинного доочищення стічних вод не забезпечують якості стоку, необхідного для реалізації оборотного водопостачання. Для ряду методів (біохімічного, озонування, адсорбція, зворотний осмос, фізико-хімічне очищення) при обробці попередньо знефенолених стічних вод характерне залишкове ХСК = 100–300 мг/дм³. Методи електрохімічної обробки та рідкофазного окиснення дозволяють отримати аналогічну глибину обробки при очищенні концентрованих стоків з ХСК = 20000–40000 мг/дм³ [11,40].

Подальше доочищення може бути досягнуто тими самими методами, як і первинна обробка стоку, а також методами, використання яких доцільно для з обробки слабозабруднених вод [11, 38]. Більшість з цих методів характеризуються вибірковістю очищення і, крім того, мають жорсткі вимоги до якості стоку. Так, для нормальної роботи технології електроділізу, зворотноосмотичного та адсорбційного очищення необхідна концентрація зважених речовин менше, ніж допустима для оборотного водопостачання, табл. 1.5. Використання біоруйнування доцільно для комплексного очищення стоку, причому, необхідно намагатись підвищення глибини обробки по всіх компонентах, що забруднюють стічні води. Досвід експлуатації біохімічних установок на передових європейських заводах демонструє можливість покращення якості очищення. Однак, чистота стоку, що досягається, все ще не достатня для реалізації оборотного водопостачання. За умов біохімічної, а також хімічної та механічної обробки стічних вод коксохімічного виробництва не забезпечується необхідне очищення від смолистих речовин, в тому числі від 3,4-бензпирена, який присутній у їх складі у кількості 0,5–2,7 мг/г [19, 56]. У ряді випадків застосовують подальше доочищення стоків у біопрудах, у тому числі і з метою задоволення потреби в технічній воді [38]. Останнє можливе у разі забезпечення стабільної роботи біопруду за рахунок аерації, згладжування циклічності очищення послідовним використанням кількох біопрудів та своєчасного очищення водойми.

Таблиця 1.5. Характеристика методів технологічного очищення стічних вод

Метод очищення		ХСК, мгО ₂ , дм ³ (окиснюваність)	БСКп	Жорсткість, мг.екв/л	рН	Вміст: кінцевий, мг/дм ³ /початковий, г/дм ³										Джерела
						спільне солей	зв'яз. речовини	феноли	смоли та оливи	азот амонію	роданіди	ціаніди	сульфати (сульфіди)	хлориди	нітрати (азот)	
Норма з води	зворотне водопостачання	(20)		6,0	6,5–8,5	< 2·10 ⁻³	25		20			0,2	250	180	50	11 24
	підживлення			2,8		445	11						100–200	112		24
	Скидання у водойму	250	30		5–9		5	0,4–1	0,4–10	50		0,2–9				
біохімічний	3-ст. біохімічне очищення	<u>300</u> <3	<u>150</u> <2		<u>7.5</u> 7–8		<u>100</u> 0,6	<u>0,3</u> 0,6	<u>15*</u> 0,6	<u>50</u> 1.3	<u><1</u> 0,8	<u><1</u> 0,1				28, 37
	2-ст. біохімічне очищення	<u>200</u> 3.5	<u>19</u> –		<u>7.5</u> 8.5		<u>33</u> –	<u>10⁻²</u> 0,2	<u>5</u> 0,5	<u>1.1</u> 0,8	<u>4</u> 0,2	<u>0,05</u> –			<u>2.4</u> –	25, 49
	доочищення в біопрудах	<u>75</u> (17) 0,1	<u>< 7</u> 0,1		<u>8</u> 7,6		<u>20</u> 0,3	<u>0,1</u> –	<u>4</u> 7–	<u>2,5</u> 0.1					<u>33</u> 0,3	38
фізико – хімічні	адс. очищення (АВ+ІС)	<u>(100)</u> (4,0)			<u>7–8</u> 9, 5		<u>5*</u> 2,0	<u>10</u> 1,8	<u>5*</u> 0,2		<u>40</u> 0,5		<u>0</u> 0,2	<u>4000</u> 4,0		3
	ф.-хімічний процес	<u>1200</u> 0,6			<u>8</u> 7–9		<u>5,0</u> 0,5	<u>0,1</u> 2,2	<u>86</u> 6,7	<u>4000</u> 4,0	<u>700</u> 0,7	<u>0</u> 10 ⁻⁵		67%		32, 50
	озонування	<u>(122)</u> (1,6)			<u>=</u> 12		<u>10*</u> 0,1	<u>2,2</u> 0,3		<u>360</u> 0,4	<u>5,5</u> 0,5	<u>10</u> 0,2	<u>(2)</u> (0,4)			19
	зворотний осмос	<u>(20)</u> (0,2)		<u>0,5</u> 6,0	<u>=</u> 3,11	<u>300</u> 4,5	<u>4*</u> –	<u>37</u> 0,1		<u>60</u> 1,0		<u>50</u> 0,5	<u>10</u> 1,6	<u>140</u> 2,3		11 **
термохімічні	рідкофазне окиснення	<u>200</u> 20			<u>5–7</u> 7, 2			<u>0</u> 1,0			<u>0</u> –	<u>0</u> –	<u>0</u> –	-		11, 44, 52
	мокре гасіння коксу***							<u>200</u> 0,5		<u>800</u> 1,2		<u>5</u> 0,3	<u>750</u> 0,5	<u>3200</u> 1,4		21
електро-хімічні	комплексне ел.хім.очищення	<u>250</u> 43	<u>40</u> 22		<u>9,5</u> 6,5	<u>100</u> 2,1	<u>100</u> 0,8	<u>1,0</u> 7,4	<u>0,1</u> 10	<u>50</u> 9,0	<u>0,1</u> 0,3	<u>0,2</u> 0,2	<u>2,0</u> 0,7			40
	очищення електророзрядом	<u>(225)</u> (0,5)						<u>51</u> 0,2			<u>38</u> 0,1			<u>70</u> 0,07		41

* – досягається на передочистці,

** – сумарні можливості зворотноосмотичних технологій [11, 39, 51, 59].

*** – показники очищення з урахуванням розведення вихідної води стоком після гасіння.

Комбінуючи сорбційні методи можна досягти повного очищення стічних вод, як концентрованих, так і попередньо очищених. Однак, оскільки технологія використання цих методів для вилучення окремих речовин залишається громіздкою і дорогою, економічно доцільніше використання цієї групи методів для глибокого доочищення стічних вод. Наприклад, фільтрацію крізь іонітові фільтри застосовують для доочищення води після обробки зворотним осмосом [53]. Адсорбційне доочищення стічних вод після біоустановки в дослідно-промислових умовах дозволило досягти величини ХСК = 8 мг/дм³ [57]. Спрощення адсорбційного очищення досягається

використанням дешевих сорбентів, у тому числі природних, низька вартість яких дозволяє застосовувати їх одноразово [26]. Досліджено очищення стічних вод від смол та олив на коксовому фільтрі [54]. Як перспективне, зазначено використання сорбційної технології у процесі біоруйнування роданідів [36].

Фізико-хімічне очищення з використанням фільтрації, адсорбції та каталітичного окиснення дозволяє отримувати глибину очищення коксохімічних стічних вод порівнянну з досягається при біологічній обробці [32]. Однак така обробка не дозволяє видаляти амонійного азоту та роданідів. Процеси коагуляції з використанням різних реагентів дозволяють виділяти зі стічних вод нафтопродукти, смоли, олії та сажу [55]. Одночасно відбувається соосадження таких канцерогенних речовин, як 1,2-бензпірен, антрацен [11].

У технології очищення стоків коксохімічного виробництва озонування доцільне використовувати тільки після видалення фенолів і роданідів біохімічним способом. При цьому відбувається доочищення стічних вод від біологічно важко окиснюваних речовин та їх знезараження, а також зводиться до мінімуму утворення ціанідів при розкладанні роданідів [11]. За допомогою озонування відбувається активне руйнування 3,4-бензпірена [19].

Ефективність рідкофазного окиснення підвищується при високих концентраціях органічних домішок, в умовах, коли теплова енергія, що виділяється в процесі очищення, здатна частково або повністю компенсувати витрати енергії на роботу установки. Є дані повного видалення фенолу і роданистого амонію з розчину методом рідкофазного окиснення [44, 52]. Метод дозволяє отримати стік по ХСК аналогічний біохімічно очищеному. У процесі окиснення може утворюватися значна кількість летких із парою кислот.

Зворотний осмос здатний розділяти як концентровані, так і неконцентровані стоки. Для очищення фенолвмісних стоків зворотний осмос не використовується через низьку селективність очищення для багатьох речовин, у тому числі для фенолів [58]. Деякі типи мембран дозволяють проводити доочищення знефенолених коксохімічних стоків з селективністю по фенолу 60–80 %. Зворотний осмос застосовується для виділення мінеральних домішок, солей, кислот, цукрів, а також багатьох високомолекулярних сполук з розчинів [38]. Досліджено можливість застосування зворотного осмосу для доочищення коксохімічних стоків від аміаку і ціаністого водню в дві стадії, при цьому досягнуто ступінь очищення більше 90% і регенерація цінних речовин зі складу стічних вод [39, 59, 60]. Основним недоліком зворотного осмосу є необхідність роботи на високих тисках та експлуатація відповідного обладнання, у тому числі мембранних елементів. Останні, як правило, відрізняються вузькими межами технологічно вигідних режимів і погано розділяють розчини речовин різної хімічної природи, до типу яких можна віднести й стічні води коксохімічного виробництва. Спрощення технології очищення може бути досягнуто використанням реагентів для переведення забруднюючих речовин у форму, що легко затримується ультрафільтрацією, яка має більшу продуктивність і працює на менших тисках [61]. В цілому, використання зворотного осмосу в коксохімічній промисловості у найближчому майбутньому широких перспектив не має. Застосування цього методу може бути доцільним у випадках, коли він дозволяє зробити глибоке доочищення стічних вод за окремим класом речовин і забезпечити чистоту, достатню для повторного використання вод на

підприємстві. Тому зворотний осмос може бути реалізований лише у загальній системі водоочищення.

Електродіаліз – метод дуже вузького застосування. Він дозволяє ефективно виділяти з розчину солі за відсутності в ньому завислих речовин (5 мг/дм^3) та $\text{ХСК} = 20 \text{ мг/дм}^3$. Можливість застосування електродіалізу на коксохімічному виробництві обмежується тими самими недоліками мембранної технології, властиві й зворотноосмотичному очищенню. Додатковим недоліком електродіалізу є робота на підвищених напругах до 1 кВ [12].

Методи електрохімічної обробки потребують менших напруг і надають широкий комплекс впливів на стічні води, який може бути використаний, як у сукупності, так і окремо по складових дії. Так, можливості електрокоагуляційної обробки дозволяють використовувати її на станціях підготовки питної води для очищення від дисперсних включень [34]. Комплексна електрохімічна обробка виробничих стоків забезпечує ту ж глибини очищення, що й у разі використання біохімічних методів, але допускаючи при цьому набагато більші початкові концентрації забруднюючих домішок [40]. Підвищення ефективності очищення досягається за рахунок застосування електродів, які не витрачаються, використання розчиненого електрода, застосування рециркуляції осаду, введення реагентів, у тому числі безбаластних [40. 62].

Для оцінки потенційних можливостей методів очищення проаналізовано ефективність дії комплексу факторів, що сприяють очищенню стічних вод на основній стадії обробки, табл. 1.6.

Таблиця 1.6. Очисні ефекти різних методів обробки води

Методи очищення		Очисні ефекти								
		фільтрація	сорбція	екстракція	випарне виділення	коагуляція	флотація	хімічна деструкція	термо-деструкція	електрохім. деструкція
Біохімічні методи			+							+
Фізико-хімічні методи		+	+	+		+	+	+		
Термохімічні методи					+			+	+	
Електрохімічні методи		+	+		+	+	+	+	+	+
ФХ методи	зворотний осмос	+								
	коагуляція (флотація)					+	(+)	+		
	адсорбція		+							
	про зонування						+	+		
ЕХ методи	електродіаліз	+	+							+
	електрохім. обробка	+				+	+	+		+
	електророзрядна обробка				+	+	+	+	+	+

Таблиця 1.6. показує, що найбільша кількість факторів очищення відповідає електрохімічній та електророзрядній обробці стоку. Незначно відстає за цим показником група фізико-хімічних методів. Однак подальший аналіз виявляє, що властиві фізико-хімічній обробці очисні ефекти використовуються не в комплексі, а роздільному порядку, під час роботи відповідних методів очищення. Серед електрохімічних методів найменшу широту обробки має

електродіаліз; найбільші потенційні можливості з деструкції та виділення зі стічних вод шкідливих речовин властиві методу очищення електричним розрядом. Проте, слід зазначити, цей серед метод серед описаних вище досліджено недостатньо й у промисловості майже не застосовується.

Витрати на реалізацію кожного методу очищення складаються з вартості обладнання, амортизаційних відрахувань та поточних витрат. Принципово це можна оцінити виходячи з числа функціонуючих систем з урахуванням умов експлуатації, табл. 1.4.

Аналіз, проведений з метою виявлення слабких і сильних сторін методів доочищення стічних вод коксохімічного виробництва, показав, що серед обраних для аналізу групи методів: а) найбільшою гнучкістю процесу очищення відрізняються електрохімічні та деякі фізико-хімічні методи, найменшою біохімічні методи; б) найменш складну технологію мають електрохімічні методи; в) жоден із розглянутих методів у разі очищення промислових стічних вод не забезпечує чистоти стоку достатньої для реалізації оборотного водопостачання або скидання стоку у водойму, найкращі показники очищення мають передова європейська біохімічна технологія, рідкофазне окиснення і комплексне електрохімічне очищення; г) електрохімічна обробка стічних вод характеризується найбільшою кількістю використовуваних очисних ефектів; д) за всіма параметрами, крім експлуатаційних витрат найбільш вигідною очисною технологією є обробка стічних вод електричним розрядом.

Виходячи з проведеного аналізу можна зробити висновок про перспективність застосування електрохімічних методів для очищення стічних вод. Проте, літературні дані показують, що для очищення промислових стічних вод ці методи широкого застосування не знайшли. Тому можливості електрохімічного очищення вимагають додаткового аналізу для визначення доцільності використання цього методу в технології знешкодження стоків коксохімічного виробництва.

1.3. Використання методів електрообробки рідин у системах водоочищення

Дію електричного поля на рідкі дисперсні системи зручно описувати загальним терміном «електрообробка». У технологічних процесах, заснованих на використанні електрообробки, можна виділити такі групи методів: електрофорез, електрокоагуляція, електроліз, електрофлотація і обробка декількох варіантів накладеного електричного поля: однорідне постійне поле, однорідне змінне поле, а також неоднорідне постійне і змінне поля. Процеси, які відбуваються під впливом електричного поля характеризуються високою інтенсивністю, що вказує на перспективність цієї групи методів для організації виробництв із замкнутим циклом водопостачання [34].

З усіх методів електрообробки найбільшого поширення набула коагуляція в однорідному електричному полі, оскільки найбільш повно використовує явища, що виникають у дисперсному середовищі. Відповідно, в промисловості найбільш широко використовуються пластинчасті коагулятори, конструкції яких в основному розрізняються способом організації потоку води, що очищається [34, 35, 63].

Електрокоагуляційна обробка дозволяє досягти практично повного

освітлення природних вод та зниження окиснюваності на 80% в умовах витрати електроенергії 0,2–2,0 кВт·год/м³. Характерний діапазон електричних режимів процесу очищення: напруженість електричного поля $E = 500\text{--}5000$ В/м, густина струму $j = 20\text{--}50$ А/м² [34]. У разі очищення концентрованих стічних вод витрата енергії зростає, як за рахунок більшої провідності оброблюваного розчину, так і внаслідок збільшення часу обробки для досягнення необхідної глибини очищення. Електрокоагуляцію стічних вод проводять за тих саме напруженостей електричного поля, які застосовуються для обробки природних вод, густина струму становить $j = 50\text{--}900$ А/м², витрата електроенергії на очищення 5–20 кВт·год/м³ [64,65]. У разі розведення стоку у 8 разів на лабораторній установці досягнуто витрати енергії 1,3 кВт·год/м³.

Високою седиментаційною та агрегативною стійкістю характеризуються стічні води виробництва полістиролів. Використання електричного поля для коагуляції таких вод дозволяє проводити процес очищення без використання реагентів та з досягненням високого ступеня очищення: по ХСК – 66%, оптична густина знижується на 99,5% [66]. При обробці стоку розведеного в 5 разів досягається зниження ХСК на 98%, оптичної густини на 99,9% [64]. Оброблені води подають на біоочищення.

Коагуляційний ефект спостерігається й у разі електророзрядної обробки стічних вод [67]. Така обробка забезпечує ступінь знешкодження коксохімічного стоку, аналогічний тому, що досягається за умов його біохімічного очищення, але з меншими енерговитратами.

Досліджено можливість реалізації оборотного водопостачання скрубєрних установок очищення газових викидів виробництва гумового взуття. Стік, що утворюється на цьому виробництві, характеризується високим вмістом емульгованих і розчинених органічних речовин. Використання електрокоагуляційної технології для очищення зазначеного стоку забезпечує необхідний ступінь очищення: ХСК – 96,5%, зважені речовини – 87%, сухий залишок – 66%, нафтопродукти – 91 %. Електрокоагуляція за всіма економічними показниками (капіталовкладення, експлуатаційні витрати) виявляється на порядок вигідніше евапорації [34]. Але осад, що утворюється під час електрокоагуляції, потребує подальшої обробки. Цей недолік можливо усунути, використовуючи спеціальні реагенти, однак, при цьому, ускладнюється експлуатація установки і може відбуватися забруднення стоку новими речовинами. Наприклад, під час електрообробки скидних вод, що містять органічні барвники, з добавкою реагенту NaCl відбувається накопичення у розчині іонів хлору [65]. Подібний ефект виключається при використанні безбаластних реагентів. Наприклад, нітрит амонію, побічний продукт виробництва нітрату амонію, при електрообробці розкладається на азот і воду, процес використовується для електрохімічного очищення стоків КХВ [40].

Електрокоагуляцію супроводжує явище електрофоретичного концентрування [68], що призводить до відкладення осаду на поверхні електродів [70]. В результаті, для підтримки інтенсивності очищення необхідно вдвічі підвищувати напругу через 50 годин роботи. Для виключення втрат потужності пов'язаних з підняттям напруги застосовують барботаж повітрям, механічні пристрої, промивання електродів кислотами або зміну полярності на електродах кожні 15 хвилин [34, 35].

Явище електрофоретичного відкладення осаду використовують для обробки малоконцентрованих суспензій, частинки яких поводять себе за умов накладання постійного електричного поля як вільнозаряджені, а тому легко керуються зовнішніми полями. Цей спосіб електрообробки ефективний для видалення з водного середовища колоїдних забруднень, наприклад кварцових і глинистих частинок, а також може бути застосований для знезараження [34].

Очищення шляхом електрофоретичного впливу може бути проведено різними способами. Простіший – це осадження колоїдних домішок на стрижень–анод у коаксіальній електродній системі. Однак цей метод неекономічний і малоефективний [69]. Значно вищою ефективністю очищення характеризується апарат фільтропресового типу [70]. Частинки дисперсії затримуються в робочому об'ємі апарату за рахунок електрофоретичних сил. За певної щільності розчину колоїдні частинки осаджуються.

Електрофорез використовують на станціях водоочищення при незначній забрудненості води, що дозволяє здійснити глибоке очищення підготовлюваних вод. Досягається повне знезараження і освітлення води, знесолення здійснюється більш ніж на 95%, жорсткість і лужність знижуються більш ніж на 80% [170, 711].

Ефектом подібним до електрофорезу є диполофорез, який відбувається внаслідок поляризації подвійного електричного шару неоднорідним полем [72]. Напрямок руху частинок пов'язаний з величиною їх заряду та частотою поля. Так, сильно заряджена частинка буде рухатися в область з більшою напруженістю електричного поля, слабо заряджена – в область з меншою напруженістю.

Диполофорез використовується в рамках методу очищення вод шляхом фільтрації через скоагульовані та поляризовані ланцюжкові агрегати [73]. При цьому джерелом неоднорідного поля може бути самі частинки. Під час означеного впливу виникають значні поляризаційні, диполофоретичні та пондермоторні сили, під дією яких частинки захоплюються ланцюжками та агрегатами. Такий механізм очищення дозволяє отримати чистоту обробленого стоку більшу, ніж при використанні електрокоагуляції.

Явища диполофорезу та електрофорезу використовуються в рамках методу електрофільтрування [35]. У засипу провідної або непровідної іонообмінної смоли в середовищі забрудненої води-електроліту за умов подавання напруги виникають неоднорідності електричного поля різного характеру. Це прискорює дифузію колоїдних частинок до поверхонь іонообмінної смоли та розширює можливості фільтрування. Така обробка дозволяє отримати глибину очищення значно більшу, ніж при звичайному фільтруванні.

Методом широкого спектра впливу на оброблювану воду є електроліз. Така обробка стічної води призводить до окиснення речовин, що містяться в ній, і дезінфекції. Це зумовило застосування даного методу очищення як для обробки сильно забруднених стоків, так і для отримання питної води. Ефекти, що супроводжують процес електрообробки різноманітні: окиснення продуктами електролізу [75] (киснем [74], хлором та його сполуками [79, 80, 81]), коагуляція [76], флотація [7], знезараження [35], фотоліз [77]. Процеси електрохімічного окислення дозволяють видаляти зі стічних вод багато речовин, у тому числі ціаніди, роданіди та феноли. Видалення ціанідів найбільш економічне в області густин струму $j = 10\text{--}50 \text{ А/м}^2$ з виходом по струму 30–40 %. Додавання в оброблювану воду NaCl дозволяє підвищити цей показник до 60–80 %. [45]. За

умов такої обробки утворюються та потрапляють у розчин NaOH та Cl₂, що призводить до зниження кольоровості води та утворення осадів гідроксиду [78]. Позитивний вплив на процес очищення надає використання супутнього реагенту їдкого натру [45]. У цих умовах за густини струму $j = 10 \text{ А/м}^2$ за 3–3,5 години досягається повне очищення розчину, що містить 200 мг/дм³ ціанідів, а витрата електроенергії становить 2 кВт·год/м³ [79]. Електрохімічне окиснення фенолів більш енергоємне; знижується витрата електроенергії на порядок за умов додавання NaCl і становить 16–25 кВт·год/м³. Щільність струму на електродах досягає 640–700 А/м² за робочої напруги 2,3–2,8 В.

Досліджено спільне електрохімічне очищення розчинів фенолів, ціанідів і роданідів в присутності іонів хлору у концентраціях, характерних для стічних вод коксохімічного виробництва [80, 81]. Процес очищення протікає найбільш інтенсивно за рН = 7. Крім того, виявлено взаємний негативний вплив фенолу і роданід-іонів на їх електрохімічне окиснення. Процес очищення від роданідів протікає ефективно за концентрації фенолу менше 30 мг/дм³, феноли активно руйнуються при концентрації роданідів менше 15 мг/дм³ [80]. У даному випадку можна припустити, що використаний режим електрообробки допускав утворення значних кількостей роданфенолу [82].

Досліджено знезараження стічних вод «активним хлором», що утворюється під час електролізу коксохімічного стоку [83]. Електрохімічна обробка стічних вод, що пройшли біохімічне очищення від фенолів і роданідів, знизила на 85% їх оптичну густину і на 20% окиснюваність. Досягнуто мікробне число, що дозволяє використовувати оброблений стік в оборотних циклах технологічного водопостачання. Застосування двостадійного електролізу враховує вплив рН на спрямованість та повноту перебігу процесів електрохімічного окиснення [84]. Так, очищення стічних вод на залізному аноді та вуглецевому катоді проводять за рН = 7 та рН = 4. Обробка стічних вод за допомогою люмінесцентного електролізу дозволяє зруйнувати будь-які органічні сполуки і видалити іони важких металів у вигляді нерозчинних гідроксидів [77]. Розвиток активної поверхні електрода та інтенсифікація процесів окиснення досягається за рахунок створення в реакторі електророзряду, що тліє.

Високою ефективністю та інтенсивністю очищення відрізняється електроліз у шарі контактних гранул, які виконують роль біполярних електродів. Ефективне видалення органічних сполук із стічних вод відбувається у разі пропускання струму через засип алюмінієвих частинок і подачі в апарат повітря [85]. У шарі контактних гранул (металевих або вуглецевих) проводять очищення стічних вод та інших водних середовищ від іонів металів і сульфатів за умов густини струму $j = 21,6 \text{ А/дм}^2$ [86, 87]. Очищення стічних вод від органічних і неорганічних солей досягають шляхом обробки в шарі вуглецевих частинок фракції 1 мм за умови напруженості електричного поля $E < 1 \text{ В/мм}$, деструкція протікає з утворенням газоподібних і нерозчинних речовин [88].

До ефективних способів електроочищення відноситься електрофлотація. Особливість цього способу обробки дисперсних середовищ полягає в тому, що видалення диспергованих частинок досягається не за рахунок безпосереднього впливу на них електричного поля, а в результаті флотації бульбашками газу, що виділяється, на електродах під час електролізу. Флотацію за цим методом залежно від характеру забруднень можна вести як з використанням

флотореагентів, так і без. Електрофлотацію застосовують в основному для поділу нафтовмісних вод, видалення з води жирів та олій. Процес проводять за оптимальної катодної густини струму $j = 100\text{--}300 \text{ А/м}^2$.

У целюлозо–паперовій промисловості застосування електрофлотації дозволяє знижувати вміст завислих речовин у воді без застосування коагулянтів до 10 мг/дм^3 з витратою електроенергії на процес $3\text{--}4 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$ [11]. У разі очищення коксохімічного стоку від смол та олив електрофлотація виявляється ефективною за умови їх концентрацій до 2 г/дм^3 [7]. Середній вміст цих речовин у стоку коксохімічного виробництва – 300 мг/дм^3 . Електрофлотаційна обробка стічних вод серед методів очищення від смол та олив здійснює найбільш повне видалення цих речовин, забезпечуючи залишкову концентрацію менше 3 мг/дм^3 [89]. Енерговитрати на процес очищення з використанням розчинних електродів становлять $3 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$; за умов використання рециркуляції осаду можна знизити витрати електроенергії до $1,5 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$, а також зменшити витрату електродів [62].

Останнім часом набули розвитку електромембранні методи очищення. Використовуючи ці методи, можна не лише досягти глибоке очищення забруднених вод від розчинених солей, а й регенерувати цінні речовини. Так, для опріснення морської води з вмістом солей 30 г/дм^3 електродіаліз потребує витрати електроенергії $15 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$ [34]. Для процесу очищення стічних вод від сполук фтору ця величина становить $17 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$ [11]. Досліджено обробку методом електродіалізу стічних вод процесу сіркоочищення [90]. З електричних методів водоочищення на станціях підготовки води широке застосування знайшли тільки електродіалізатори [12].

Найбільший ефект, що досягається за допомогою електроочищення, спостерігається у разі комплексу електричних впливів. Так, очищення стоків в апараті, що здійснює електрофорез і електрофлотацію дозволяє в процесі очищення отримувати осад з малою вологістю [91]. Двостадійне електроочищення дозволяє видаляти з води речовини різної хімічної природи: на першій стадії проводить осадження частини хімічних речовин, на другій – деструкцію в електричному полі, що пульсує з частотою 10 Гц [92]. Досліджено спосіб ефективного видалення ціанідів, що використовує комбінацію електролізу та електродіалізу [93]. Відзначено використання електрофлотації в комплексі з електрокоагуляцією під час очищення стічних вод виробництва полістиролу [66]. Поєднання електричних полів та електричних розрядів дозволяє різко зменшити агрегативну стійкість домішок, призводить до їх коагуляції та флокуляції, значно покращує органолептичні якості води. Використовуючи комплекс електричних впливів можна отримати високі показники очищення навіть для вод, які важко піддаються знешкодженню звичайними методами [34]. Висока інтенсивність очищення дозволяє використовувати цей метод для отримання питної води у суднових умовах, причому вартість такої води нижча, ніж за умов використання хлорування чи йодування. Витрата електроенергії на процес очищення без урахування роботи електродіалізатора становить $2,8 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$ (електророзрядна та електрокоагуляційна обробка) [34].

Цікавим є метод електрообробки стічних вод з використанням електроіскрового розряду. Дія електророзряду на речовини та мікроорганізми, що знаходяться у воді, пояснюється кількома факторами: руйнування хімічних

сполук безпосередньо у плазмі іскри; окиснювальна дія вільних радикалів, що утворюються в розряді; дія ультрафіолетового спектру випромінювання каналу розряду; коагуляційний ефект [67, 75, 94]. Бактерицидність розряду може бути пов'язана з матеріалом електродів і супутніми розряду кавітаційними явищами [95]. Повна дезінфекція побутових стоків досягається за умов витрати енергії 2–3 кВт·год/м³. Для підтвердження визначальної ролі електроіскрового розряду в процесі очищення було проведено паралельний експеримент без впливу іскри, що показав, що очищення на передпробійних значеннях імпульсної напруги не дає задовільних результатів [96]. Поєднання електророзрядів та електричних полів дозволяє різко зменшити агрегативну стійкість домішок, призводить до їх коагуляції та флокуляції, значно покращує органолептичні якості води. В імпульсному іскровому розряді проводять очищення побутових та промислових стоків [97], зливів від формувальних сумішей [94]. З метою підвищення ефективності очищення стоків від фенолу та інших токсичних сполук здійснюють обробку тліючим або електродуговим розрядом по поверхні розділу повітря–рідина [98, 99]. Інтенсивність процесу очищення підвищується зі збільшенням площі поверхні контакту плазми зі стічною водою.

Більш ефективний, комплексний вплив на оброблювану стічну воду надає метод очищення, який передбачає вплив на стічну воду шляхом розподілу потужності електричного розряду рівномірно по оброблюваному об'єму [100]. Системою розподілу потужності є об'ємний електрод, між частинками якого виникають численні електричні дуги малої потужності. Локалізація енергії розряду в областях перехідних опорів засипу струмопровідного матеріалу дозволяє досягти великої рівномірності та економічності при обробці рідини. Рівномірність розподілу потужності регулюється робочою напругою та геометрією реактора в широких межах. Особливою перевагою цього методу є можливість роботи на відносно низьких напругах, що неможливо досягти при інших формах розряду. Одночасно з мікророзрядом серед об'ємного електрода протікає ряд електрохімічних процесів, які забезпечують глибоке очищення стічних вод коксохімічного виробництва.

Незважаючи на різноманітність способів та областей застосування електроочищення, електрообробка стічних та природних вод не знайшла широкого застосування. Насамперед це визначається тим, що навіть технологічно вигідні режими відрізняються низькою продуктивністю. До того ж, найчастіше, ефективні режими для даного класу речовин не підходять для очищення вод від супутніх речовин, що викликає необхідність доочищення.

Так, електрофорез можна використовувати для очищення вод лише за умови малих концентрацій завислих речовин. Враховуючи властиві електрофорезу недоліки (мала швидкість процесу очищення, ускладнене обладнання тощо), він у промисловості практично не використовується і присутній як побічний негативний ефект у рамках інших методів електроочищення. Явище електрофорезу сприяє коагуляції в дисперсному середовищі, проте, в той же час, вносить негативний внесок у технологічність процесу, що призводить до осадоутворення на електродах.

Електрокоагуляція відрізняється більшою технологічністю. Цей метод очищення вод застосовують для широкого діапазону концентрацій колоїдних сумішей. Однак розчинені речовини за допомогою цього методу видаляються

лише частково, захоплювані осадом, що відводиться. Тому електрокоагуляцію доцільніше застосовувати для очищення вод, забруднених вузьким спектром речовин, або використовувати її на стадії передочищення для приведення якості води у відповідність до норм нормального функціонування основної стадії очищення. Електрообробка концентрованих стічних вод вимагає значних витрат електроенергії, а також передбачає можливість використання реагентів. Найчастіше процеси коагуляції пов'язані з необхідністю обробки осаду.

Електрофлотація має переваги та недоліки аналогічні властивостям методу електрокоагуляції. Хоча слід зазначити, що інтенсивність видалення речовин, що флотуються газами електролізу, дещо вища, ніж швидкість осадження скоагульованих частинок.

Очищення електричним розрядом, як було зазначено у попередньому розділі, відрізняється серед усіх методів комплексного очищення стоку найбільшою технологічністю. Цей метод характеризується високою інтенсивністю очищення та глибиною очищення, достатньою для конкурування з біохімічною обробкою. Вищесказане дозволяє зробити висновок про перспективність даного методу для очищення стічних вод, забруднених речовин різної хімічної природи, в тому числі і для коксохімічного стоку. Основними недоліками електророзрядного очищення є необхідність роботи на високих напругах (десятки кіловольт), нерівномірність підведення потужності, високі енерговитрати та низький ККД введення потужності. Перші два недоліки частково усунені використанням для обробки мікродугового розряду, відповідна установка використовує ефект розподілу електричної потужності об'ємним електродом, який дозволяє вести процес очищення на мережевій напрузі [100]. Мікродуговий розряд, як плазмохімічний реактор, має великі потенційні можливості порівняно з дуговим розрядом, оскільки створює на одиницю потужності більшу сумарну поверхню каналу розряду, що покращує масообмін з навколишнім середовищем. Незважаючи на значний досягнутий позитивний ефект за рахунок застосування мікродугового розряду, метод очищення все ще не знайшов промислового застосування, насамперед через високі енерговитрати.

Враховуючи численні переваги очищення стічних вод електричним розрядом і загальний, повністю не затребуваний потенціал електрохімічної обробки, є необхідним виявити існуючі резерви методу і довести його можливості стосовно очищення стоків до рівня адекватного промислового застосування.

Глава 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК В УМОВАХ МІКРОРОЗРЯДНОЇ ОБРОБКИ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

2.1. Фізичні та хімічні процеси при електророзряді у рідині

Електричний розряд виникає в умовах підвищеної напруженості електричного поля при протіканні іонізаційних процесів. Це призводить до збільшення провідності середовища розрядного проміжку та виникнення електричного струму. У більшості випадків, виникнення розряду призводить до утворення особливої речовини – плазми (іонізованого газу), властивості якої, у тому числі й висока реакційна здатність [101], визначили широке застосування різних типів розрядів.

Електророзрядна техніка широко використовується у різних технологічних процесах. До найпоширеніших сфер застосування енергії електричного розряду належать: газосвітлова техніка, електротермічна обробка та переробка матеріалів, отримання рідкісних хімічних сполук, ефекти розряду в рідині (штампування, електроіскрова обробка металів), використання плазмохімії у методах хімічного аналізу. Існують дані щодо дезінфекції та очищення стічних вод в електричному розряді [34,96,100]. Однак зазначені дослідження не розкривають сутності, глибини та механізму процесів, що відбуваються під час електророзрядної обробки рідких середовищ.

Електричний розряд може характеризуватись квазірівноважними або нерівноважними умовами плазмохімічних процесів. Що стосується проблеми очищення стічних вод, нерівноважна плазма (зокрема тихий і тліючий розряди) внаслідок малих густин струму не мають достатньої потужності для ефективного ведення цього процесу. Слід зазначити, що здатністю викликати різноманітні перетворення молекул вихідних речовин мають всі без винятку типи розрядів (наприклад, для розщеплення зв'язків C–C), проте досягається це найлегше впливом потужних форм розряду – іскрового або дугового. Високі температури, до величин порядку 10^4 К, досягаються в низькотемпературній плазмі за квазірівноважних умов. Найбільш поширеним способом одержання квазірівноважної плазми є дуговий розряд. Плазмова обробка через свою підвищену хімічну активність використовується в багатьох технологічних процесах. Висока хімічна активність плазми пояснюється значним збільшенням швидкостей реакцій, реакційної здатності та підвищеною концентрацією теплової енергії. Так, навіть інертні гази у стані плазми легко вступають у реакції та утворюють різні хімічні сполуки [101]. Ці властивості плазми використовуються в органічному синтезі для реакцій розкладання та полімеризації, окиснення та відновлення, гідрування та дегідрування, а також для синтезу різноманітних хімічних сполук [102, 103]. У промисловості поширені методи електрокрекінгу вуглеводнів у дуговому розряді [103, 104]. У плазмовому струмені здійснюють процеси отримання ацетилену, піроліз рідких вуглеводнів і бурого вугілля [105, 106]. Досліджено процеси переробки вугілля в електричних розрядах [107]. У таблиці 2.1 наведено дані стосовно обробки газоподібного та рідкого середовищ різними методами.

Таблиця 2.1. Ефективність переробки вуглеводневої сировини в C_2H_2 методами плазмової технології

Метод обробки	Агрегатний стан та назва сировина		Частка C_2H_2 (C_2H_2+HCN) у газі, %	Витрата електроенергії, кВт·год/м ³ C_2H_2	Умови обробки	Джерело
	стан	назва				
Плазмовий струмінь	Рід.	бензин	20	до 10,5	плазма – H_2	108
	Рід.	вуглеводні	12	12	плазма – H_2O	106
	Рід.	вуглеводні	20 (24)	11 (9,2)	занурений пальник	102
	Газ	$CH_4 + H_2$	18,4	10,5	добавка K_2CO_3	105
	Газ	$CH_4 + N_2$	12 (16)	16,7	плазма – N_2	109
Дуговий розряд	Газ	Бензин (пара)	23	8	$U=15$ кВ	103
	Рід.	нафтовий мазут	26	9,2		103
	Рід.	нафту	35	15	$U = 1$ кВ	103
	Газ	CH_4	12	15,8		104
Мікро-дуговий розряд	Рід.	диз. паливо	30	10,5	$U = 220$ В	103
	Рід.	нафтопродукти	32	8,4	$U = 45$ В	103
	Рід.	вуглеводні	35	11	$U =$ до 300 В	102
	Газ	$NH_3 + C_3H_8$	(25)	6 на 1 кг HCN	псевдозріджений шар	109

Високою щільністю енергії характеризуються електричні розряди у рідині. Дані таблиці показують, що цей вид плазмової обробки має найкращі показники. Рідина створює гальмування розширення каналу розряду і тиск у каналі може досягати 100 МПа, а температура 20000 К [110]. Існують численні відомості щодо плазмової обробки рідин, у тому числі в електророзрядах [102, 103]

Рідкофазне розкладання в електричних розрядах рідких вуглеводнів має ряд переваг: підвищений вміст ацетилену в крекінг-газі до 40% об.), можливість ведення процесу в умовах малих середніх температур (близько 100 °С), що забезпечує відсутність контакту конструкційних частин реактора з високою температурою дуги, хороші умови для «заморозки» цільових продуктів, широкий діапазон регульованих режимів обробки, відсутність необхідності введення плазмового газу-теплоносія, а також – очищення газу від сажі.

Серед способів рідкофазного електрокрекінгу виділяється різновид дугового розряду – мікродуговий розряд. Дані таблиці показують, що мікродуговий процес має позитивні якості рідкофазного електрокрекінгу, але за того ж рівня витрат електроенергії має низку переваг. З них основними є можливість роботи на низьких напругах і рівномірність розподілу потужності. Використання розряду, розподіленого в об'ємі рухомих електродів, дозволяє створити високопродуктивні реактори промислового призначення.

Вплив електричної дуги на рідке середовище, що обробляється, можна поділити на три стадії і виділити чотири види процесів, що призводять до руйнування шкідливих речовин табл. 2.2. Розвиток електричного розряду має наступні стадії: передпробійна, пробій, післяпробійна стадія [110].

На передпробійній стадії за умов обробки електропровідних середовищ первинний електричний струм викликає електроліз розчину. Цей процес супроводжують явища коагуляції та окиснення хімічних сполук на електродах. Гази, що утворюються, флотують продукти коагуляції. Утворення газових бульбашок ініціює виникнення електричного розряду. Інтенсивне виділення енергії в цій зоні сприяє швидкому нагріванню каналу розряду. Найбільш

розігріта частина каналу розряду є плазмою, до складу якої входять електрони, іонізовані та збуджені атоми. Плазма утворюється з речовини середовища каналу розряду та матеріалу електродів внаслідок процесів термічного розкладання, пінч-ефекту, дисоціації та іонізації. Розігрів стінок каналу ініціює розвиток рідкофазних термоокиснювальних реакцій. Канал і стінки каналу розряду знаходяться в умовах підвищеного тиску, що може сприяти процесу руйнування хімічних сполук.

Таблиця 2.2. Процеси очищення стічних вод КХЗ, що спостерігаються за стадіями розвитку мікродугового розряду

			Стадії: передпробійна, пробій, післяпробійна						Пробій розрядного проміжку				Післярозрядна стадія	
			Електрохімічне окиснення	Електрокоагуляція, флотация	Адсорбція на електродах	Окиснення: O ₃ , O ₂ , O	Гідроліз: H ₂ O, H ₂ O ₂	Окиснення активним хлором	Плазмохімічний піроліз	Рідкофазне термоокиснення	Термохімічний піроліз	Фотоліз	Парогазове термоокиснення	
Компоненти стічних вод	токсичні	C ₆ H ₅ OH	+/		+	+/	+/	+/	+/	+/	+/		+/	
		CNS ⁻	+/			+/		+/	+/	+/	+/			
		CN ⁻	+/	+		+/ +		+/	+/	+/	/+			
		NH ₄ ⁺	+/				+/+		+/					
		СМОЛИ, ОЛИВИ		+	+				+/	+/				
	мало-токсичні	Cl ⁻	+/					/+	+/					
		CO ₃ ²⁻					/+		+/	+/+				
		SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	/+			+/+		/+	+/	+/+				
	H ₂ O		+/+			/+	+/	/+	+/+				+/+	
	Вторинні речовини	гази	N ₂	/+	+		/+		/+	/+	/+		/+	
			NO, CN						/+		/+			
			NO ₂						/+				+/	
			CO ₂	/+	+		/+	/+	/+	/+			+/+	
			CO		+		+/+		/+	+/+			+/+	
			CH ₄ , C ₂ H ₂						/+				/+	
			H ₂		+				+/+				+/+	
		окисники	HClO, ClO ⁻					+/	+/	+/	+/			
			OH ⁻	/+				+/	+/					
			O ₃	/+				+/	/+					
			O ₂	/+			+/+		/+	+/			+/	
			O	/+			+/		/+					
			Cl ₂	/+				+/	/+					
		інші	CNO ⁻	+/+			+/+	+/	+/+	+/				
			H ⁺	+/+					/+					
			HCl						+/+					
			C		+				+/+	+/				
			H ₂ O ₂	/+			/+		+/+					
			(NH ₂) ₂ CO				/+	/+	+/					
			Карбонові кислоти	/+			/+		+/	/+	+/			
			CNSC ₆ H ₄ OH	/+					+/					

+/– – хімічна сполука входить у реакцію;

/+ – хімічна сполука є продукти реакції.

По стінках каналу розряду і в навколишньому електролітичному середовищі протікає струм, величина якого визначається падінням напруги на опорі електричної дуги. Під впливом цього струму можуть виникнути явища, властиві передпробійній стадії.

Після завершення розряду в розчин потрапляють хімічно активні елементи, які є продуктами плазмохімічного піролізу та електролізу.

Таким чином, під дією електричного розряду процеси руйнування і видалення домішок, що містяться в стічних водах, можуть відбуватися в результаті наступних процесів: електрохімічне окиснення, плазмохімічна деструкція, термічне окиснення, вторинні хімічні реакції [75]. Свій внесок у руйнування хімічних сполук можуть робити процеси фотолізу. Мікродугова обробка стічних вод внаслідок використання об'ємного електрода характеризується інтенсифікацією електрохімічних реакцій, а також, при використанні для електродів з вуглецевих матеріалів, участю в механізмі очищення процесів адсорбції. Табл. 2.2. та рис. 2.1. показують використання фізичних і хімічних процесів в рідині під час мікродугової обробки стічних вод відповідно до стадій розвитку електричного розряду.

Електрична дія забезпечує перебіг окиснювально-відновних реакцій на електродах, флотацію та коагуляцію в оброблюваному об'ємі. Електрохімічне окиснення здійснює послідовне перетворення хімічних сполук по ланцюжку реакцій на нетоксичні форми. У процесі очищення може досягатися найвища форма окисненості хімічних сполук з утворенням CO_2 , N_2 , H_2O . Деякі стадії такого процесу можуть проводитися не електрохімічним шляхом і продовжуватися після припинення дії електричного поля.

Виникнення мікророзряду ініціює декілька нових деструктивних процесів. Насамперед це розкладання хімічних сполук, що опинилися у зоні розряду, до атомарного рівня. У цьому процесі значна енергія витрачається на випаровування, дисоціацію та іонізацію молекул води. Внесок інших хімічних сполук, присутніх у стоку, у величину цієї енергії незначний. За рахунок активного виділення енергії в каналі розряду виникає тиск і швидко зростає температура, що призводить до розширення каналу та утворення киснево-водневої плазми. Розширення каналу розряду супроводжується випаровуванням води, а також легкокиплячих сполук (насамперед органічних) зі стінок каналу. Неорганічні солі мають, як правило, високу температуру кипіння, тому будуть випаровуватися в останню чергу. Хімічні речовини можуть потрапляти в канал розряду вже частково окисненими після термічного розкладання в більш прогрій частині стінок каналу. Також у стінках каналу складаються умови для протікання реакцій рідкофазного окиснення. Цей процес може продовжуватися й деякий час після завершення розряду до остигання та схлопування газового міхура. Якщо розряд з якихось причин перервався до завершення дії напруги, то буде спостерігатися відновлення активності електрохімічних процесів. У разі мікророзряду це призведе до ініціювання нового пробою розрядного проміжку. Після припинення впливу напруги в об'єм рідини переходять хімічно активні елементи в атомарній і молекулярній формах. Це також ініціює перебіг окисно-відновних реакцій.

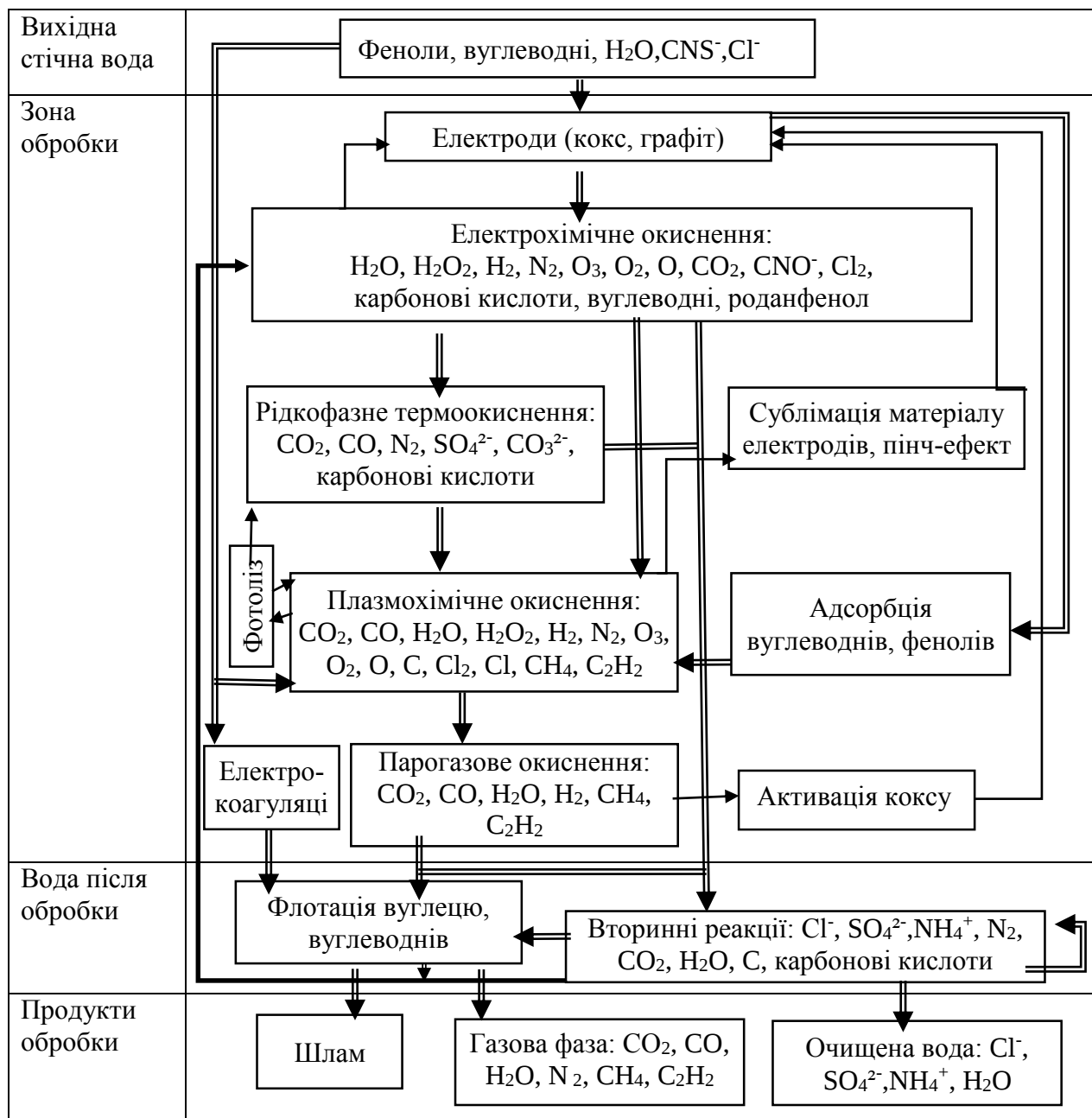


Рис.2.1. Термохімічні перетворення речовин стічних вод у мікродугових розрядах.

Протікання окиснювально-відновних реакцій за описаними механізмами підтверджується проведенням дослідженням зміни складу стічної води до та після мікродугової обробки, а також дослідженням газової фази, що утворюється [75], табл. 2.3 та 2.4. Склад газу, що утворюється під час мікродугового розряду у середовищі рідких вуглеводнів та у воді, істотно відрізняється. Обробка вуглеводнів дає з високим виходом ацетилен, етилен, метан і в невеликій кількості CO і CO_2 . Обробка водних середовищ характеризується зворотною закономірністю, кисень, що утворюється, інтенсивніше витрачається на окиснювальні процеси під час обробки розчину фенолу. Так, обробка стічної води коксохімічного заводу, взятої після біохімічної установки, показує можливість повного видалення органічних речовин і ефективного руйнування роданідів. Присутні у воді хлориди виконують роль джерела «активного хлору», в результаті реакцій окиснення утворюється соляна кислота, а надалі – знову

хлориди. Таким чином, вміст іонів хлору у воді не змінюється. Зв'язаний аміак та сульфати утворюються у процесі руйнування домішок, зокрема роданідів.

Таблиця 2.3. Склад газової фази після мікродугової обробки рідких середовищ

Об'єкт обробки	Склад газу, % (об'ємні частки)							
	CO ₂	CO	O ₂	C ₂ H ₂	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₆ + C ₄ H ₈	C ₂ H ₄
Сланцева смола	0,6	6,6	–	32,2	50,5	4,6	1,1	4,4
Вода	14,4	21,5	4,5	0,6	58,1	0,9	–	–
Розчин фенолу	3,2	36,6	1,3	0,5	56,3	2,1	–	–

Таблиця 2.4. Доочищення стічної води після біохімічної установки

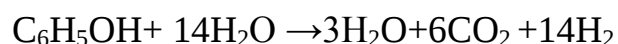
Стічна вода	Концентрація, мг/дм ³						
	NH ₄ ⁺	CNS ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Розчинні у ксилолі	Феноли	pH
вихідна	275	330	185	98	Наявність	45	7,5
очищена	265	58	185	145	відсутність	відсутність	7,5

Більш детально механізми деструкції та видалення речовин, що містяться у стічних водах, наведено в розділі 2.2.

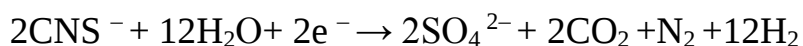
2.2. Основні хімічні процеси, що супроводжують електророзрядну обробку стічних вод

При очищенні стічних вод коксохімічного виробництва методом електрообробки, реакції, що протікають у розчині, можна поділити на плазмохімічні, електрохімічні анодні й катодні, термоокиснювальні та вторинні, що протікають в об'ємі оброблюваного розчину.

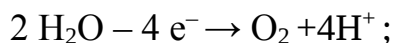
Плазмохімічна дія найбільш активно руйнує органічні сполуки з утворенням найпростіших нетоксичних сполук. Мала тривалість мікророзряду та загартування первинних продуктів реакцій розкладання в оточуючому середовищі стічної води запобігає синтезу складних хімічних сполук, у тому числі токсичних. Руйнування фенолу в електророзрядах можна зобразити і у вигляді:



З неорганічних сполук інтенсивно піддаються плазмохімічному розкладанню роданіди:



Одним з основних джерел активних хімічних елементів під час електрообробки є вода, що розкладається за умов електролізу на кисень і водень. У кислому та нейтральному середовищі розкладання води відбувається на аноді [63]:



також можливе утворення атомарного кисню: $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$

у лужному середовищі відбувається реакція: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

У лужних та нейтральних розчинах відбувається відновлення молекул:

води на катоді: $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;

у кислому середовищі: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

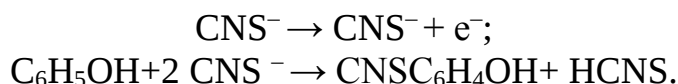
У разі $\text{pH} = 7$ (стоки КХВ мають pH 7–8,5) на електродах протікають всі описані реакції [111], проте, враховуючи зсув у бік лужності, переважатиме процес відновлення води на катоді і розряд іонів OH^- на аноді.

Домішки, що присутні у воді, також піддаються електрохімічному руйнуванню. За анодним механізмом протікає електроокиснення фенолу [113]:



Ця реакція відбувається активніше у присутності переносників кисню. Для інтенсифікації електроокиснення фенолу зазвичай додають NaCl (2–3 г/дм³) [11].

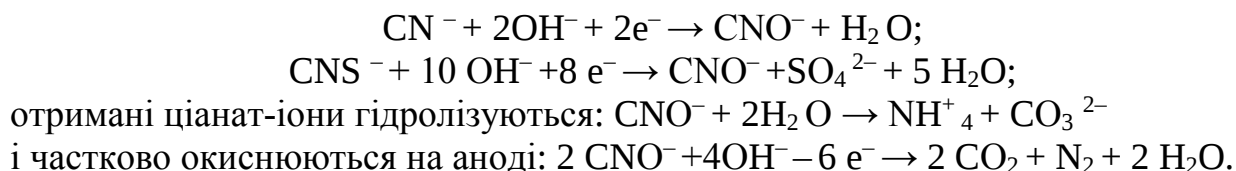
У разі електролізу ароматичних сполук у водному розчині роданистого калію протікає процес електрохімічного роданування (за механізмом анодного заміщення). Фенол в результаті такої реакції утворює з високим виходом роданфенол [111] (реакції похідних фенолу протікають аналогічно [82]):



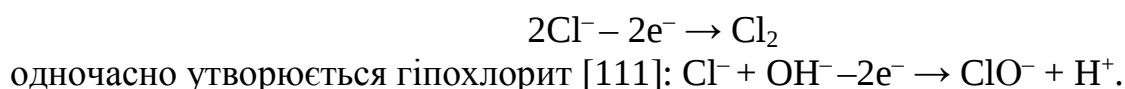
Перебіг цієї реакції може заважати процесу електрохімічного очищення стічних вод від фенолів і роданідів. За даними досліджень [80], електрохімічне видалення фенолів і роданідів з розчину в присутності іонів хлору ефективно лише за умови малої концентрації однієї з цих речовин.

В результаті анодного окиснення багато органічних сполук в кінцевому підсумку перетворюються на діоксид карбону та воду. При цьому відбувається розщеплення зв'язків C–C, C–O, C–N та ін. Активно протікає електрохімічне окиснення ароматичних вуглеводнів, у тому числі хірену, пірену, антрацену, бенз(а)пірену [115]. Нафталін окиснюється по ланцюжку реакцій з утворенням фталевої кислоти, фенантрен перетворюється на бензойну кислоту [113]. Реакції протікають активніше у присутності «переносників» кисню.

Електроокиснення роданідів і ціанідів, що містяться в коксохімічному стоку, протікає з утворенням нетоксичних сполук [116/:



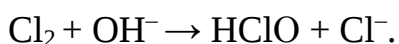
За наявності в оброблюваній воді хлор-іонів, дисоційованих у розчині, виділяється хлор [35]:



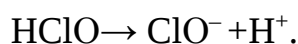
Можливе окиснення іонів хлору та гіпохлориту на аноді до хлоратів.

Прискорення процесів електрохімічного окиснення може бути досягнуто за рахунок використання каталізаторів-переносників. Так, присутність солей марганцю або заліза прискорює процес електрохімічного окиснення гідрохінону до хінону [113], цей механізм може працювати в ході окиснення фенолів

Під час електророзрядної обробки в результаті процесів плазмолізу та електролізу в розчин потрапляють активні окисники. Найбільш сильними серед них є «активний хлор», озон і пероксид водню. «Активним хлором» називають суму вільного хлору (Cl_2 , HClO і ClO^-) і зв'язаного в хлораміни. Між хлором, що розчинився в оброблюваному розчині, і водою встановлюється рівновага [111]:

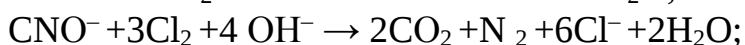
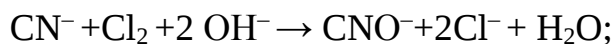


За умов значень рН, характерних для коксохімічного стоку, хлорнуватиста кислота частково дисоціює [35]:



За наявності у воді аміаку та амонійних солей, що властиво для стоків КХЗ, хлор, хлорнуватиста кислота та гіпохлорити утворюють хлораміни [11].

Хлор, що утворюється під час електророзрядної обробки стічних вод, спричиняє окиснення роданідів і ціанідів. За умов значень рН = 9–10 протікають реакції [11]:



при зниженні рН можливе утворення токсичного хлорціану: $\text{CN}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CNCl} + \text{Cl}^-$.

Більш надійним і прийнятним методом є окиснення гіпохлоритами. Гіпохлорит при електророзрядній обробці утворюється внаслідок анодної реакції, а також внаслідок гідролізу хлору [111]:

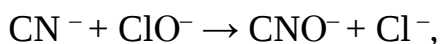


та як нейтралізація хлорнуватистою кислотою: $\text{HClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

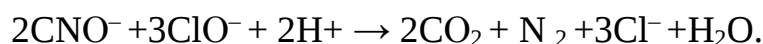
Можливе утворення гіпохлориту при реакції хлору з лугом (додавання NaOH рекомендують при електрохімічному очищенні, у тому числі в процесі електрохімічного видалення ціанідів [45]):



Окиснення ціанідів і роданідів протікає згідно з реакціями [80,81]:

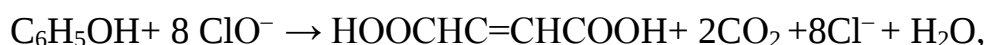


Ціанат-іони надалі руйнуються за описаними вище механізмами (анодне окиснення, окиснення хлором і гідроліз), можливе також окиснення надмірною кількістю гіпохлориту [11]:



за оптимальної величини $\text{pH} = 6,6$.

Фенол за умов дії хлорноватистої кислоти або гіпохлориту утворює малонову кислоту [81]:



найкращі результати досягаються за умов $\text{pH} = 7,2-8,5$. Одночасно може відбуватися утворення хлорфенолів, пірокатехіну, пірогалолу, хіноїдних сполук [117]. При надлишковій дозі «активного хлору» утворюються муконова та мурашина кислоти. Таким чином, окиснення фенолу «активним хлором» протікає за схемою: хлорфеноли – багатоатомні феноли та хіноїдні сполуки – карбонові кислоти. Хлорування дозволяє руйнувати 1,2-бензпірен [118].

Іони хлору, що вивільняються в процесі окиснення «активним хлором» можуть зв'язуватись з іонами водню, утворюючи соляну кислоту.

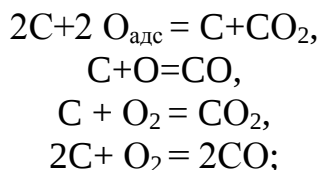
Сильними окисниками, що можуть утворюватися, є пероксид водню, озон, атомарний і молекулярний кисень.

Пероксидні сполуки водню утворюються під час електророзрядної обробки стічних вод [77]. Пероксид водню в присутності каталізатора (деякі метали змінної валентності Fe, Cu, Mn, Co, Cr та їх солі) розкладається з утворенням молекул кисню й води [11]. Окиснення фенолу з вихідною концентрацією 0,5 г/л у присутності каталізатора Fe^{2+} завершується протягом 10 хв на 90 %. Двовалентне залізо окислюється в Fe^{3+} , гідролізується та випадає в осад. Очищення протікає інтенсивніше за умов коригування рівня pH лужним агентом. Токсичні сполуки окислюються та осаджуються у вигляді нерозчинних у воді солей. У разі використання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в якості реагента такою сіллю може бути оксалат кальцію.

Кисень у молекулярній і атомарній формі, а також у вигляді озону потрапляє в оброблюваний розчин як внаслідок протікання електрохімічних реакцій, так і внаслідок розкладання води та кисневмісних сполук у плазмі електророзряду. Молекулярний кисень порівняно легко окиснює феноли. Останні при взаємодії з киснем послідовно зазнають глибоких структурних перетворень: гідроксильються, утворюють хінони, оксихінони, карбонові та гумінові кислоти, пероксидні сполуки та ін. При глибшому окисненні відбувається утворення діоксиду карбону та води [11].

Сульфіді та деякі інші сірковмісні сполуки активно окиснюються киснем повітря в рідкій фазі під тиском. Послідовне окиснення призводить до утворення сульфатів [119]. Підвищення температури та тиску, використання каталізаторів збільшує швидкість та глибину протікання реакцій. Високі каталітичні властивості мають графітові матеріали, в тому числі і в колоїдно-дисперсній фазі [112], яка може утворюватися при електророзрядній обробці рідин та під час ерозії графітових (або інших карбонвмісних електродів) [120].

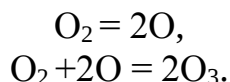
У разі використання вуглеграфітових електродів значна частина атомарного та молекулярного кисню витрачається на окиснення карбону [101,121,122], що можна описати сукупністю реакцій:



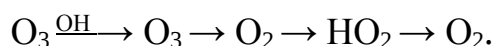
на поверхні графіту відбувається подальша реакція: $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$.

Значний внесок у руйнування електродів вносять реакції парогазового окиснення, що протікають на післярозрядній стадії. У процесах окиснення графіту за механізмом електрохімічної десорбції беруть участь адсорбований молекулярний кисень і радикал гідроксилу, за хімічним механізмом – хлорноватиста кислота [121]. Швидкість руйнування графітових електродів залежить від рН, складу, температури води та від якості самих електродів [111].

У плазмі електророзряду [19], а також електрохімічним шляхом [63] утворюється озон. В електричному розряді цей процес протікає за наступним механізмом:

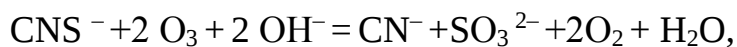


Озону властива висока окиснювальна здатність, яка переважає за окиснювальним потенціалом більшість окисників, поступаючись фтору. У ряді випадків озон грає роль каталізатора, підвищуючи окиснювальну здатність кисню. У лужних середовищах, внаслідок каталітичної дії гідроксил-іону, утворюється озоновий радикал з наступним ланцюгом розкладання:

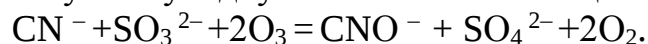


Розкладання озону каталізують також пероксид водню та хлор, останній – з утворенням сильних окисників. Під час очищення стічних вод від фенолів і ціанідів під дією озону існує вплив рН середовища на процеси, що протікають [3], причому спостерігається менша витрата озону і досягається більша глибина очищення зі збільшенням рН. Враховуючи каталітичну роль гідроксил-іону, можна припустити, що процеси окиснення інтенсивніше протікають за радикальним механізмом.

Один із недоліків окиснення озоном стічних вод, що містять роданіди, полягає в утворенні на проміжній стадії процесу ціанідів [19]:



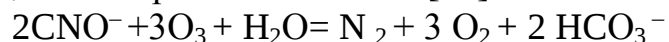
при продовженні впливу озону відбувається окиснення ціанідів, що утворилися:



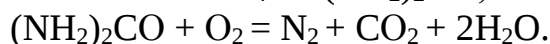
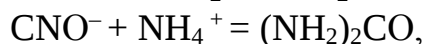
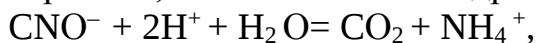
Якщо вихідний розчин містить ціаніди, то інтенсивно протікає реакція:



окиснення озonom ціанатів протікає повільно [11]:



тому ціанат-іони, що утворилися, головним чином гідролізуються [19]:



Сполуки, що містять ізольовані етиленові зв'язки, утворюють внаслідок реакцій з озonom озоніди. Розпадаючись, озоніди утворюють альдегіди та кислоти. Для запобігання утворенню вибухонебезпечних озонідів у розчин додають метанол. У цьому випадку утворюється алкілпероксид.

Активно проходить реакція озону з амінами, в результаті взаємодії утворюються нітросполуки та амонієві основи. Реакція аміаку та озону відбувається з утворенням NH_4NO_3 .

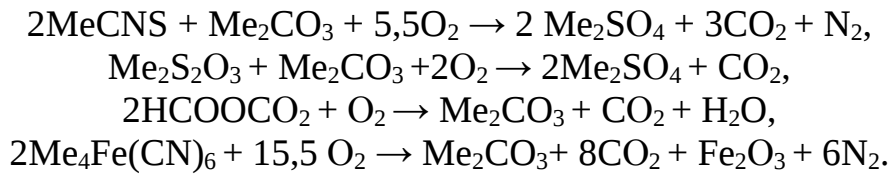
Продуктами окиснення озonom фенолів є мурашина та гліоксалева кислоти. Вплив озonom дозволяє проводити очищення води від 1,2-бензпірену з ефективністю обробки 98 % за його вихідного вмісту до 4 мкг/дм³ [118]. При обробці озonom розчину 3,4-бензпірену з концентрацією 100 мкг/дм³ досягається ступінь очищення 99 % [19].

Відповідно до відомих констант швидкості реакцій окиснення озonom органічних сполук послідовність окиснення виглядає наступним чином: олефіни > аміни > феноли > поліциклічні ароматичні вуглеводні > спирти > альдегіди парафінові вуглеводні [19].

Гомогенні каталізатори – іони перехідних металів – інтенсифікують процеси окиснення. Наприклад, при очищенні ціанідвмісних стоків концентраціями 1 мг/дм³ присутність Cu^{2+} дозволяє скоротити витрату озону і збільшити швидкість окиснення CN^- в два рази. Солі важких металів (Ni, Cu, Co, Fe та ін.) та деякі їх оксиди прискорюють процес окиснення озonom органічних сполук у 1,2–1,4 рази. Найкращі результати отримані у разі використання сполук купруму (CuO , CuSO_4) [123].

Одним із ефектів, що супроводжують протікання електророзряду, є випромінювання. Найбільшу інтенсивність це випромінювання має у світловій та ультрафіолетовій (УФ) області спектру. У зв'язку з цим можна відзначити, що більш високою здатністю до іонізації має УФ-випромінювання. Тому, враховуючи, що ця частина спектру інтенсивно поглинається водою, можна вважати його основним деструктивним фактором загального випромінювання електророзряду у воді. Водночас, фізико-хімічні процеси окиснення органічних сполук, що містяться в стоках, значно інтенсифікується в присутності хлору [35], який виділяється під час електродугової деструкції сполук, що містять хлор.

Інтенсивний вплив на домішки в воді, що обробляється, надає температура каналу розряду. Внаслідок такого впливу протікають плазмо-хімічні реакції, піроліз та реакції рідкофазного окиснення в стінках каналу. Рідкофазному окисненню властиві як механізми, описані вище, так і реакції, зумовлені підвищеною температурою. Наприклад, утилізацію стоку вакуум-карбонатного сіркоочищення з добавкою содового розчину проводять за температур не менше 400 °С в умовах надлишку кисню повітря [124]:

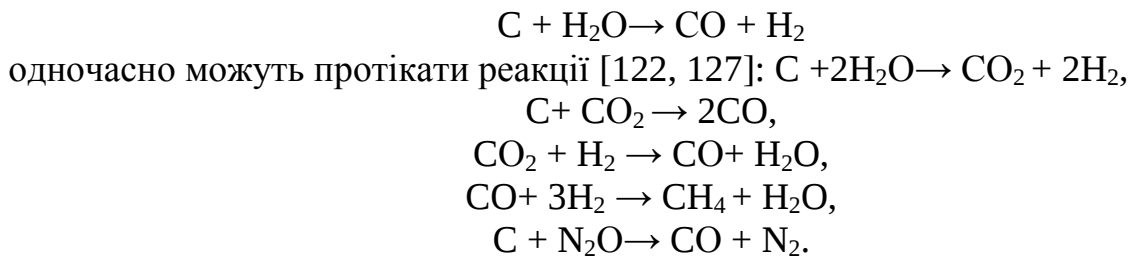


Недоліком такого процесу очищення є експлуатація реактора в агресивному середовищі за високих температур. Але в умовах мікродугової обробки наведені реакції протікають за низької середньої температури.

Процеси термохімічного піролізу локалізовані в каналі розряду вузьким шаром між внутрішньою зоною плазмохімічних реакцій та термохімічного окиснення, значно перекриваючись із останньою зоною. Піролізу відносно легко піддаються органічні сполуки; а неорганічні, крім деяких сполук, зокрема роданідів, не піддаються. Так сульфати і карбонати переходять у плазму, присутні у ній за умов атмосферного тиску до 3000 °C [125]. Термічне розкладання роданідів протікає згідно [126]:



Після завершення розряду в період пульсації газового міхура створюються умови для парогазової активації вуглецевого матеріалу електродів. Активація перегрітою парою приводить до утворення водню та окису карбону [127]:



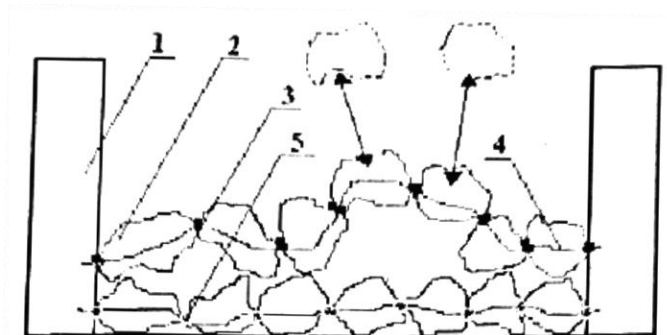
Таким чином, в умовах електророзрядної обробки вуглецеві електроди можуть набувати адсорбційних властивостей (або цих властивостей набуває дисперсний вуглець, що переходить у стік внаслідок ерозії електродів). Окиснення карбону на усіх стадіях розряду здійснюється також і киснем, що утворюється. Проте кисень значною мірою спричиняє розвиток макроструктури, що знижує ефект активації. Зауважимо, що графітизований карбон активується складніше.

Електрохімічні та електророзрядні процеси призводять до утворення газоподібних продуктів, в результаті може спостерігатись флотаційний ефект. З вищенаведених відомостей можна зробити такий висновок – комплекс різних хімічних реакцій, які мають місце у зоні електричних розрядів, супроводжується утворенням високоактивних радикалів і проміжних сполук із наступним синтезом кінцевих нетоксичних продуктів. Переважну роль у цих процесах відіграють окиснювально-відновні реакції. Причому реакції, що протікають у зоні розрядів, можуть бути інтенсифіковані за рахунок випромінювання у світловій та ультрафіолетовій області спектра.

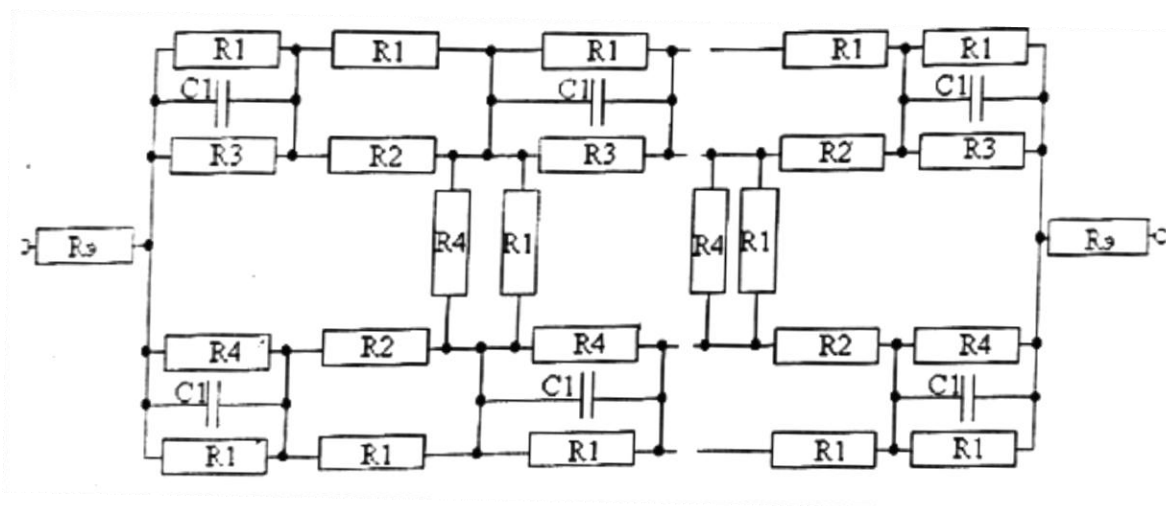
Глава 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК СТИЧНИХ ВОД У ЗОНІ ОБ'ЄМНОГО МІКРОДУГОВОГО РОЗРЯДУ

3.1. Особливості обробки рідких дисперсних систем за умов об'ємного мікродугового розряду

Мікродуговий розряд виникає в точках контакту частинок за умов протікання електричного струму в засипу рухомого електропровідного матеріалу, розташованого в простір між нерухомими струмопідвідними електродами, рис. 3.1. У цих точках утворюються плазмові канали, свого роду мікрореактори із високим тиском до 100 МПа та температурою до 20000 °С. У цих умовах формується комплекс фізичних та хімічних впливів на забруднюючі воду домішки та відбувається їх видалення зі стічних вод. Електрична дія забезпечує перебіг окиснювально-відновних реакцій на електродах і здійснює послідовне перетворення хімічних сполук по ланцюжку реакцій у нетоксичні форми, у тому числі з утворенням CO_2 , N_2 , H_2O .



а)



б)

Рис.3.1. Схема розвитку мікродугового розряду (а) та електрична схема його заміщення (б):

1 – струмопідвідні електроди, 2 – рухомі електроди, 3 – електричні мікродуги, 4 – лінія проходження основного струму, 5 – перехідні контакти між рухомими електродами; R1 – електроопір стічної води, R2 – електроопір рухомих електродів. R3 – електроопір мікродуг, R4 – електроопір перехідних контактів, C1 – електрична ємність подвійного шару

Відмінною особливістю мікродугового розряду від інших типів розряду є відсутність єдиного пробивного каналу, що дозволяє отримувати більш рівномірний розподіл енергії по всьому об'єму засипу. Механізм утворення

мікродуги схематично показано на рис. 3.1. Спочатку електропровідність перехідного контакту між частинками засипу мала i , відповідно, струм, що проходить через цей контакт, невеликий. Потім в результаті перерозподілу напруги в об'ємі засипу, напруженість поля в точці контакту зростає і відбувається пробій слабопровідного проміжку. Цей процес супроводжується мікророзрядом перехідного контакту з різким зростанням електричного струму в цій точці. Фактором, що сприяє розвитку мікродуги, є утворення газової бульбашки в зоні електричного контакту, цей процес відбувається внаслідок електролізу стічної води первинним струмом. Газове середовище полегшує розвиток мікродуги та знижує величину пробивної напруженості електричного поля для даного контакту [110]. Лінія струму замикає проміжок між нерухомими струмоподвідними електродами, що забезпечує виникнення великої кількості мікродуг водночас, кожна з яких ініціюється в результаті перебігу описаних вище процесів.

Одночасно існує велика кількість ліній замикання струму. Утворенню єдиного струмового каналу перешкоджають гідродинамічні зусилля, що створюються мікророзрядом у воді. Тиск парогазових продуктів, які утворилися, розриває електричний контакт частинок, що запобігає утворенню непродуктивного потужного дугового розряду та забезпечує тривалість однієї іскри до 100 мкс. Повернення частинок у вихідне положення, а також перерозподіл напруги в об'ємі рухомого електрода забезпечують безперервний режим генерації мікродуг.

Мікродуговий розряд має низку переваг у порівнянні з фіксованим дуговим розрядом у технології обробки рідких середовищ. По-перше, це більш рівномірне введення потужності за об'ємом розрядно-реакційної камери. По-друге, особливістю є відсутність втрат потужності на здійснення роботи з розширення каналу розряду, що має місце при дуговому розряді. Крім цього, під час дугового пробою електропровідних рідин (до яких відноситься і стічна вода, зокрема стік КХВ [128]) спостерігаються великі витрати енергії на передпробійній стадії на утворення каналу розряду [110].

У разі мікродугового розряду ці втрати значно знижуються. Електрична енергія, що підводиться до мікродугового реактора, втрачається, значною мірою на втрати, які визначаються електроопором рухомих електродів R2, мікродуг R3 і стічної води R4, що шунтує канал мікророзряду, рис. 3.1. Оптимальною умовою ведення процесу є такий розподіл підведеної потужності, коли вона витрачається тільки на іонізацію речовини в каналах мікродуг. Такий розподіл енергії недосяжний, проте необхідно, по можливості, наближати електричні параметри мікродугового очищення до зазначеного оптимуму. Така можливість досягається за рахунок регулювання у широких межах режиму мікродугової обробки. Так, з інтенсифікацією розряду зростає переріз каналу кожної мікродуги та зменшується її опір [110], що покращує розподіл енергії у системі «стічна вода-мікродуга». Значний вплив на фізико-хімічні процеси в робочій зоні надають характеристики стічної води і, перш за все, питома електропровідність (ПЕО). ПЕО стічної води коксохімічного виробництва лежить у межах $0,5\text{--}1\text{ (ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ ($\rho = 1\text{--}2\text{ Ом}\cdot\text{м}$), зростаючи у разі нагрівання рідини (у реакторі вода нагрівається від $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) [128]. Для можливості ведення мікродугового процесу необхідно, щоб ПЕО рухомого електрода була набагато більшою за ПЕО стічної води. Для металургійного коксу, як перспективного матеріалу рухомих електродів, електропровідність знаходиться в межах $0,2\text{--}2\text{ (ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ ($\rho = (0,5\text{--}5)10^{-3}\text{ ом м}$) [129].

Отже, електропровідності коксу та стічної води різняться на кілька порядків, тобто. мікродугова обробка з коксом як рухомим електродом можлива

3.2. Дослідження процесу мікродугового очищення води з використанням напруги промислової частоти

На стадії лабораторних досліджень процесу мікродугового очищення води застосовували апарати періодичної дії, рис.3.2. Найпростіший реактор, рис.3.2а, був виготовлений з кварцової труби 1 діаметром 50 мм, всередині якої розташовано циліндричний електрод 2 із нержавіючої сталі та другий коаксіально розташований електрод 3 у вигляді стрижня. В апарат завантажували кокс 4 фракції 3–5 мм у ролі рухомих електродів. Схема електроживлення передбачала автотрансформатор з регульованою напругою та вимірювальні прилади для контролю режиму електроживлення. Для досліджень використовували водні розчини фенолу, роданіду натрію, пікринової кислоти, поверхнево-активних речовин (ПАР), а також зразки стічної води Харківського коксового заводу.

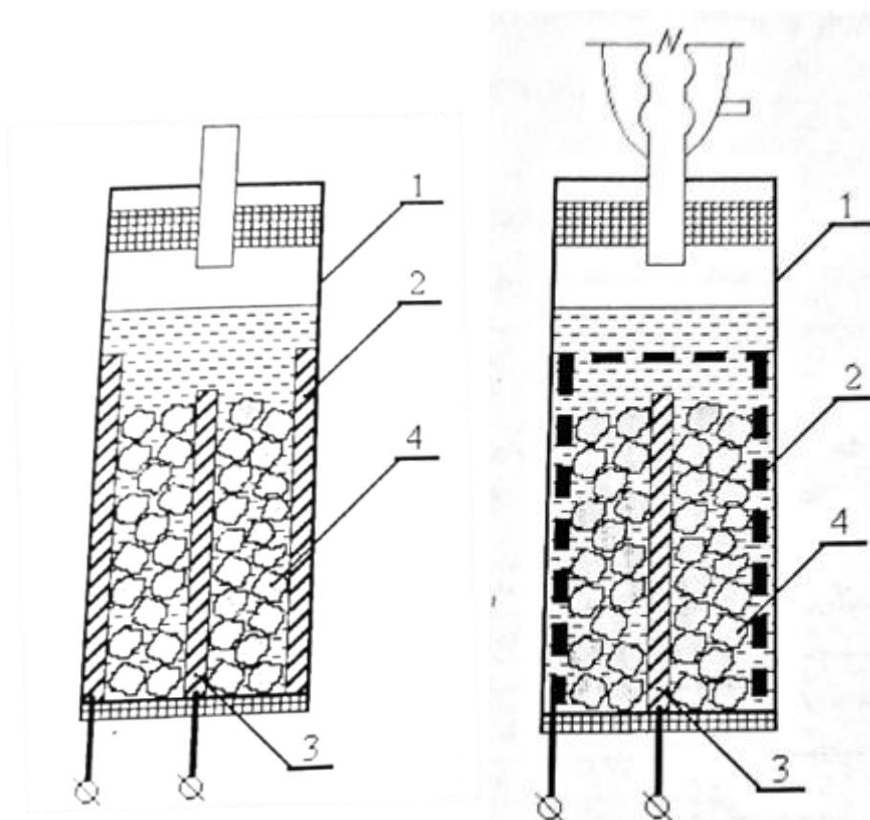


Рис. 3.2. Апарати мікродугового очищення періодичної дії

Під час обробки розчинів у реакторі описаної конструкції відбувалося нагрівання води електричним струмом до закипання. Це порушувало мікродуговий режим, а інтенсивне випаровування води не давало можливість достовірно виміряти зміну концентрації речовин, що містяться в розчині. Тому вдосконалена конструкція реактора, рис. 3.2б, передбачила електрод, виконаний у вигляді перфорованого закритого циліндра. Це запобігло виносу коксових частинок із зони нерухомих електродів і стабілізувало мікродуговий розряд. Реактор був забезпечений зворотним холодильником для повернення конденсату в оброблювану пробу.

У табл. 3.1 наведено умови проведення дослідів та результати обробки розчинів в апараті, зображеному на рис.3.2.б. З наведених даних видно, що досягається високий рівень очищення від фенолів і роданідів і практично повне очищення від пікринової кислоти і ПАР [130].

Таблиця 3.1. Результати мікродугової обробки розчинів в коаксіальному апараті періодичної дії

Відпрацьований розчин:	Умови обробки			Концентрація, г/дм ³		Ступінь очищення, %	Окиснюваність		
	U, В	I, А	τ, хв	вихідна	кінцева		мгО ₂ /дм ³		ступінь очищення, %
Фенол	140	3–5	6	0,5	сліди	>99	–	–	–
Роданід натрію	140	3–5	8	20,0	сліди	>99	–	–	–
Тринітрофенол	140	3–5	2	0,6	сліди	>99	–	–	–
ПАР	160	5–7	12	0,5	сліди	>99	–	–	–
Стічна вода	210	10–15	5	0,5	0,005	99	1246	137	89,0
КХЗ, очищення від фенолів			8		сліди	>99		120	90,4
			10		сліди	>99		84	93,3

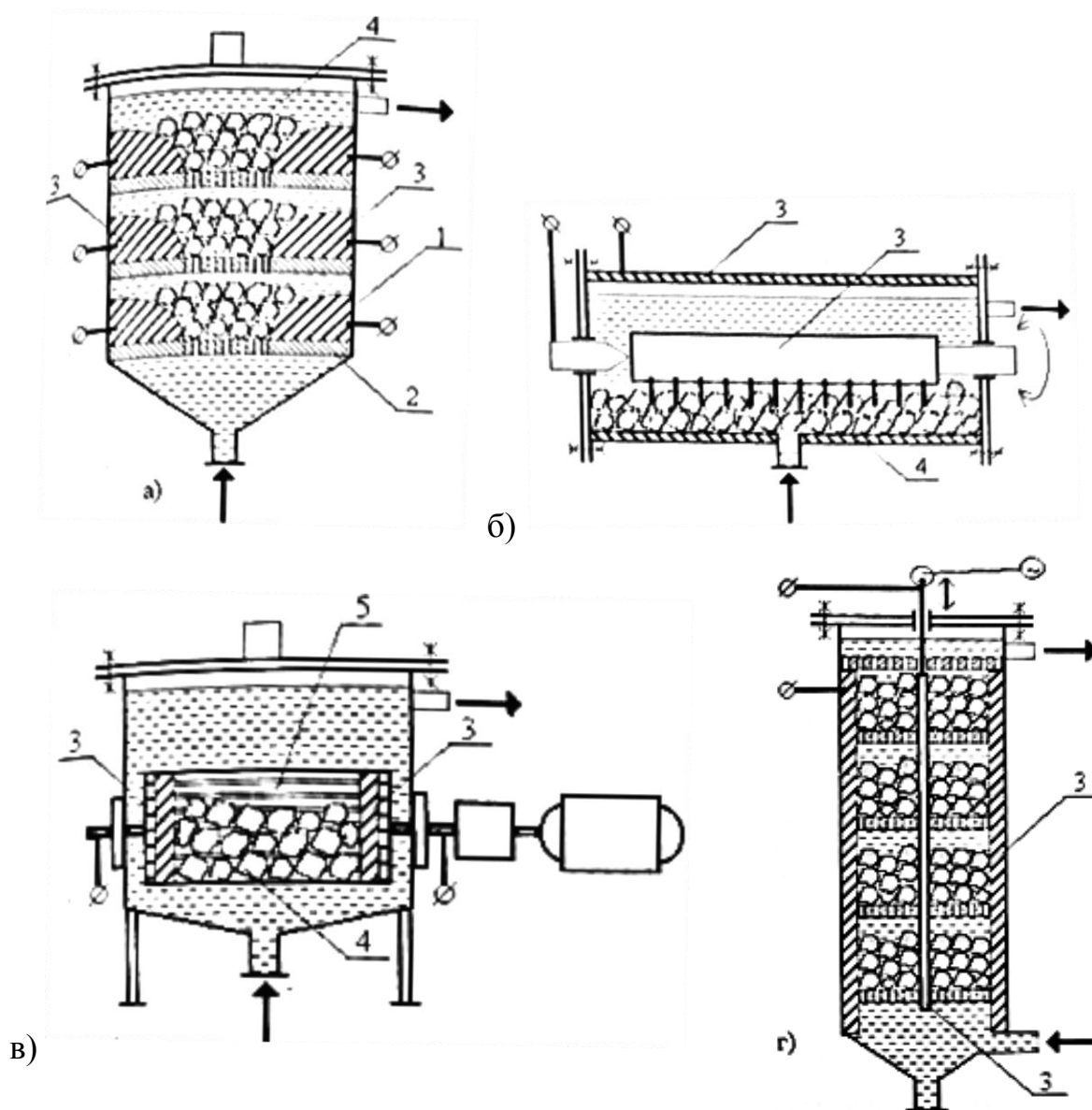


Рис. 3.3. Випробувані конструкції мікродугових реакторів:
1 – корпус; 2 – перфоровані полиці; 3 – струмопідвідні електроди;
4 – рухомі електроди; 5 – неелектропровідні стрижні

При проведенні лабораторних досліджень, виконаних в апаратах періодичної дії, виявлено низку недоліків, пов'язаних не тільки з періодичністю їх роботи, а й з непродуктивним розігрівом води, нестійкістю мікродугового режиму та інтенсивним утворенням водяної пари, конденсацію якої не завжди забезпечував зворотний холодильник.

Тому на другому етапі досліджень було розроблено та виготовлено різні конструкції апаратів проточного типу.

Багатосекційний апарат з горизонтальними електродами, рис.3.3а, складається з корпусу 1, перфорованих полиць 2 і нерухомих графітових електродів 3. Рухомі електроди 4 поміщаються на полицях між нерухомими електродами. Вода, що очищається, надходить в апарат через штуцер в днищі, а після проходження усіх зон мікродугової обробки виходить з апарату. Проточний режим подачі води, що очищається, певною мірою сприяє інтенсифікації мікродугового розряду за рахунок розпушування рухомих електродів. Це забезпечує розрив контактів між частинками коксу, ініціюючи подальший мікродуговий розряд. Однак, в конструкції апарату на рис.3.3а ступінь розпушування носить «випадковий» характер і можливе ущільнення рухомих електродів аж до короткого замикання електродного проміжку.

Інший крайній випадок може виникнути, коли при сильному потоці рідини відстань між частинками коксу, і, отже, електроопір шару в ланцюгу рухомих електродів збільшуються, що порушує мікродуговий режим і може привести до його припинення. У зв'язку з цим, у низці конструкцій було передбачено «примусове» розпушування засипу рухомих електродів. В апараті на рис.3.3б розрив контактів між рухомими електродами забезпечувався за рахунок зворотно-поступального руху струмопідвідного електрода 3, обладнаного гребінцем. У конструкції реактора на рис. 3.3в передбачено перемішування рухомих електродів, поміщених в барабан, що обертається та має торцеві струмопідвідні графітові електроди 3, між якими по периметру встановлені з зазорами неелектропровідні стрижні 5.

На описаних апаратах безперервної дії були випробувані водні розчини з вмістом до 500 мг/дм^3 фенолів і роданистого натрію. Досягнута при цьому ступінь очищення від розчинених речовин становила 60–80 %.

Продуктивність мікродугового реактора значною мірою залежить від величини вміщеного в нього об'єму рухомих електродів. У той же час в описаних апаратах обсяг цих електродів обмежений конструктивними особливостями реакторів, з цієї точки зору перспективним виглядає реактор у вигляді багатосекційного апарату колонного типу. Виходячи з цього був розроблений і виготовлений реактор з послідовно розташованими перфорованими полицями, які жорстко закріплені на стрижневому струмопідвідному електроді 3, рис. 3.3г. Оптимальний електроопір шару рухомих електродів у цьому випадку досягався за рахунок віброімпульсів, які передавалися пакету полиць від електромеханічного вібратора. На даному апараті було проведено серію експериментів, характерні результати яких наведено у табл. 3.2.

Досліджували можливість очищення розчинів фенолу кристалічного та амонію роданистого за описаною нижче методикою. Для обробки використовували водні розчини з вихідними концентраціями фенолу та роданіду

10, 100, 500 мг/дм³. Мікродугову обробку розчинів здійснювали в рециркуляційному режимі протягом 60 хв зі швидкістю 200–250 л/год. Напругу, що подається на реактор, регулювали в межах 220–250 В, при цьому величина струму коливалася в межах 3–10 А.

Таблиця 3.2. Дослідження впливу різних факторів на процес мікродугового очищення розчинів фенолу та роданідів.

Концентрація, г/дм ³						Ступінь очищення, %			
фенолу			роданідів			фенол		роданіди	
вихідна	5 хв	60 хв	вихідна	5 хв	60 хв	5 хв	60 хв	5 хв	60 хв
10,46	8,0	1,26	14,4	7,8	1,4	23,5	88,5	46,5	90,0
92,0	81,0	24,4	120,0	80,4	2,64	12,0	73,8	33,0	97,8
552,0	376	201,6	527,0	252,0	11,6	32,0	63,7	52,0	97,7

Дані, наведені у табл. 3.2, показують, що ступінь та глибина очищення від фенолів залежать від початкової концентрації. Глибина очищення по фенолам значно більша в розчині з меншою початковою концентрацією. Однак процес очищення протікає ефективніше при обробці розчинів з великим вихідним вмістом фенолу. Так, витрата енергії на видалення 1 г фенолу в розчині з початковою концентрацією 10,46 мг/дм³ склала 16,5 кВт·год, що в 30 разів перевищує аналогічний показник для розчину з концентрацією 552 мг/м³.

Розкладання роданистого амонію протікає інтенсивніше, а глибина очищення менше залежить від початкової концентрації. Ступінь очищення після 60 хв обробки становить 90–98%.

І для фенолу, і для роданіду можна відзначити подібну залежність зниження ефективності очищення із зменшенням концентрації в розчині.

Досліджено процес інтенсифікації реакцій окиснення розчинених речовин за рахунок введення в розчин хлористого амонію. При цьому додатковим окисником є атомарний хлор, що виділяється внаслідок розкладання NH₄Cl. З фенолами реакція може протікати за наступним рівнянням:



Хлористий амоній вводили у співвідношенні 3:1 до концентрації розчинених речовин. Мікродугова обробка показала, що такий спосіб очищення дозволяє збільшити інтенсивність руйнування фенолу та не впливає на показники очищення води від роданідів. При обробці розчинів фенолу протягом однієї години ступінь очищення перевищив 90 %, аж до повного його видалення.

Досліджено стійкість мікроорганізмів під час мікродугової обробки стоків, що пройшли біохімічного очищення. Повне знезараження стоку досягається за нетривалої обробки – 3–7 хв та витрат електроенергії на процес очищення 6–10 кВт год/м³.

3.3. Обробка штучних розчинів та виробничих коксохімічних стоків на укрупненій стендовій установці.

Дослідження на напрузі мережевої промислової частоти були завершені на укрупненій стендовій установці, схема якої наведена на рис. 3.4.

У розглянутих раніше конструкціях реакторів були передбачені елементи, які рухаються або обертаються, що ускладнює виготовлення апаратів, їх обслуговування та знижують надійність апаратів. Тому в розробленій стендовій

установці перевагу було віддано реактору колонного типу з пульсуючим режимом подачі води, що очищається. Пульсація рідини забезпечувала інтенсифікацію мікродугових розрядів за рахунок примусового розриву контактів в об'ємі рухомих електродів.

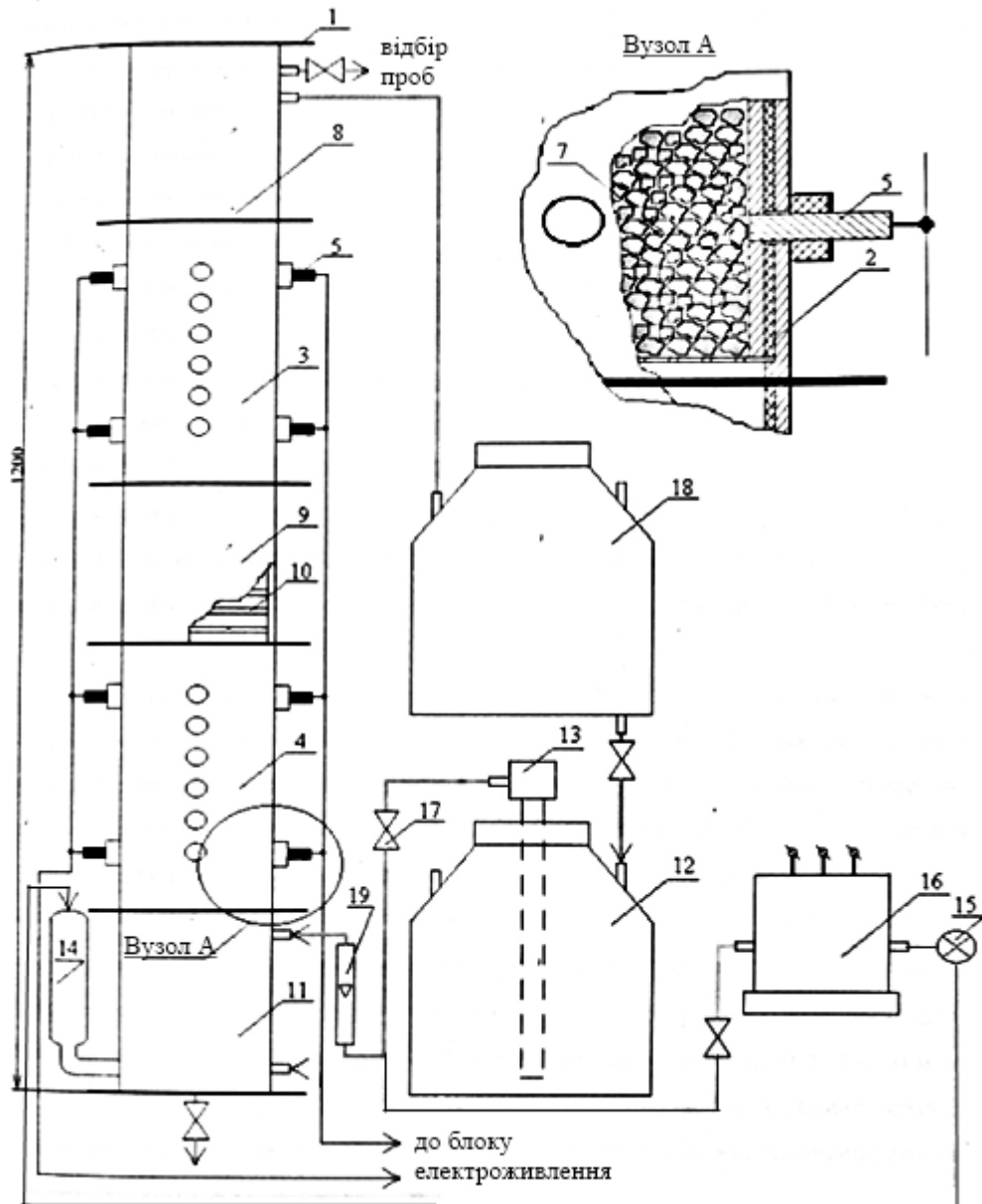


Рис. 3.4. Схема укрупненої стендової установки

Основними елементами стендової установки є реактор, блок електроживлення, система циркуляції стічної води і вузол пульсатора. Реактор 1, рис. 3.4, виконаний у вигляді ряду послідовно з'єднаних царг прямокутного перерізу, виготовлених із нержавіючої сталі. Зсередини всі царги електроізолювані листовим склотекстолітом 2. Царги 3, 4 виконують роль мікродугових реакторів і забезпечені струмопідвідними електродами 5 та перфорованими полицями 6, на яких розташовано певний об'єм рухомих електродів 7 з подрібненого металургійного коксу. Для запобігання надмірному перегріву води в процесі мікродугової обробки царги 8, 9 забезпечені трубчастими холодильниками 10, у трубний простір яких подається холодна

вода. У міжтрубному просторі холодильників відбувається не тільки охолодження води, але й завершення реакцій, що почалися в зоні мікродуг.

Вода в реактор підводиться через штуцер в царзі 11, яка служить також для збору осаду і, у разі необхідності, виведення шламу, що накопичився. Крім цього, у царзі 11 для додаткової інтенсифікації мікродугового розряду передбачено підведення повітря. Вода, яка підлягає очищенню, подається з ємності 12 насосом 13 в реактор, послідовно проходить зони мікродугової обробки 3, 4, зони охолодження 8, 9 і відводиться в буферну ємність 18. Контроль витрати води забезпечується ротаметром. Гідропульсаційний режим у реакторі підтримується системою, що складається з пульсаційної камери 14 електропневматичного пульсатора 15 і компресора 16.

Була прийнята наступна методика проведення експериментів: 25 дм³ оброблюваної води циркулюють через реактор та проходять мікродугову обробку протягом 60 хв. Відбір проб для аналізів проводили через 5, 15, 30, 60 хв обробки. Витрату води коригували в межах 250–360 дм³/год за допомогою вентиля 17. Подачу напруги електроживлення здійснювали від електроблоку, що включає автотрансформатор та необхідні елементи регулювання напруги та контролю режиму живлення.

За описаною методикою спочатку досліджували очищення штучно приготованих розчинів Хід процесу мікродугової обробки розчинів із вмістом понад 100–150 мг/дм³ фенолів характеризується різною швидкістю видалення розчиненої речовини. З даних, поданих у табл. 3.3 та на рис.3.5а, видно, що інтенсивність зниження вмісту фенолів у воді вище протягом перших 5 хв обробки. Після 15 хв процесу інтенсивність очищення падає та відбувається монотонне зниження концентрації фенолів.

Таблиця 3.3. Залежність ступеня знефенолювання водного розчину від тривалості мікродугової обробки

Початкова концентрація фенолів, мг/дм ³	Досягнута концентрація фенолів мг/дм ³ ступінь очищення, %					Умови проведення експериментів
	2 хв	5 хв	15 хв	30 хв	60 хв	
700	<u>605</u> 13,6	<u>410</u> 41,4	<u>312</u> 55,4	<u>187</u> 73,3	<u>68</u> 90,3	U=220 В I=10–12А V _p = 25 дм ³ Витрата розчину = 360 дм ³ /год P=97 кВт·год/м ³
515	<u>465</u> 9,7	<u>375</u> 27,2	<u>335</u> 35,0	<u>201</u> 61,0	<u>57</u> 88,9	
350	<u>335</u> 4,3	<u>243</u> 30,6	<u>185</u> 47,1	<u>160</u> 54,3	<u>50</u> 85,7	
250	<u>233</u> 6,8	<u>190</u> 24,0	<u>172</u> 31,2	<u>130</u> 48,0	<u>44</u> 82,4	
104	<u>100</u> 3,8	<u>85</u> 18,3	<u>79</u> 24,0	<u>48</u> 53,8	<u>12</u> 88,5	

Слід зазначити, що незалежно від величини вихідної концентрації фенолу (від 200 до 700 мг/дм³) залишковий вміст після 60 хв очищення розчинів, стає практично однаковим і становить 2068 мг/дм³. Це пояснюється зниженням інтенсивності очищення зі зменшенням вмісту фенолу в розчині, оскільки знижується ймовірність контакту молекули окисника і молекули фенолу. Як видно за даними таблиці, зниження початкової концентрації фенолу за рівних умов очищення призводить до падіння ступеня очищення.

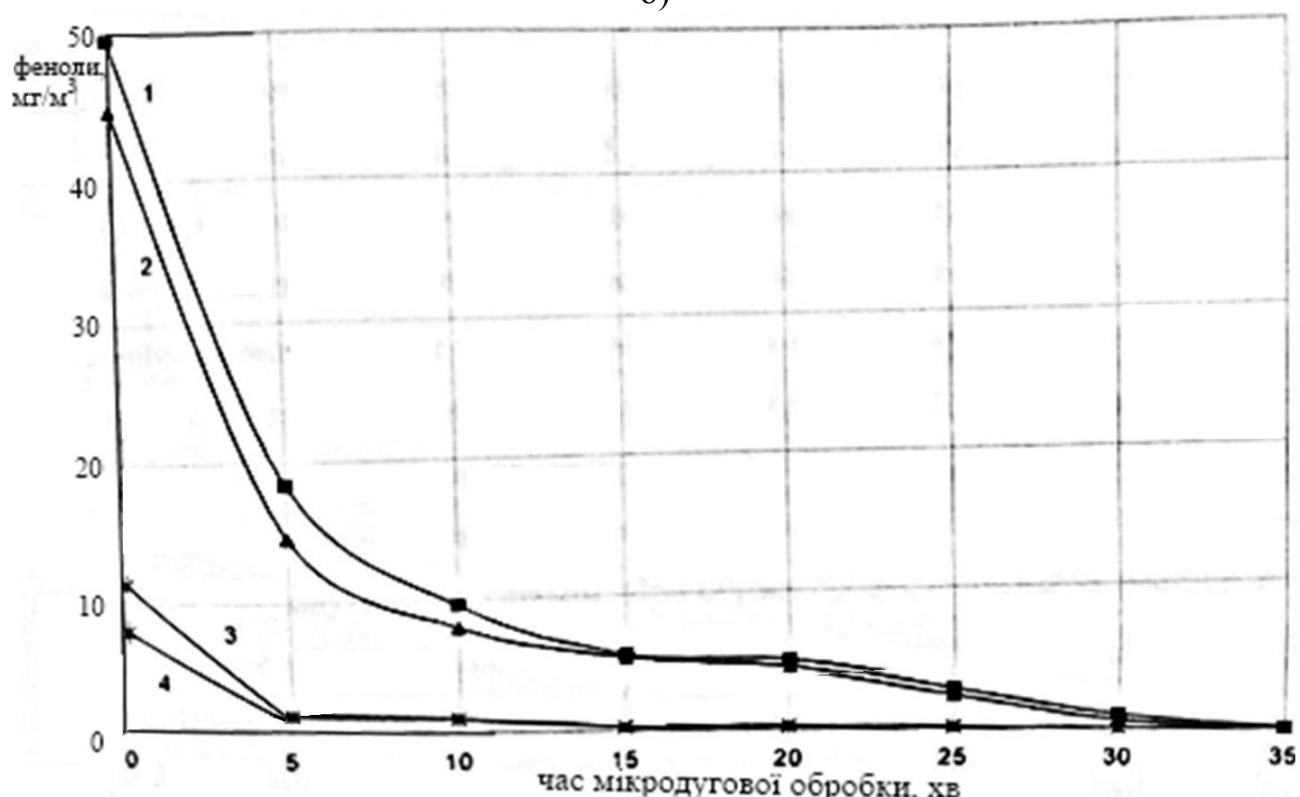
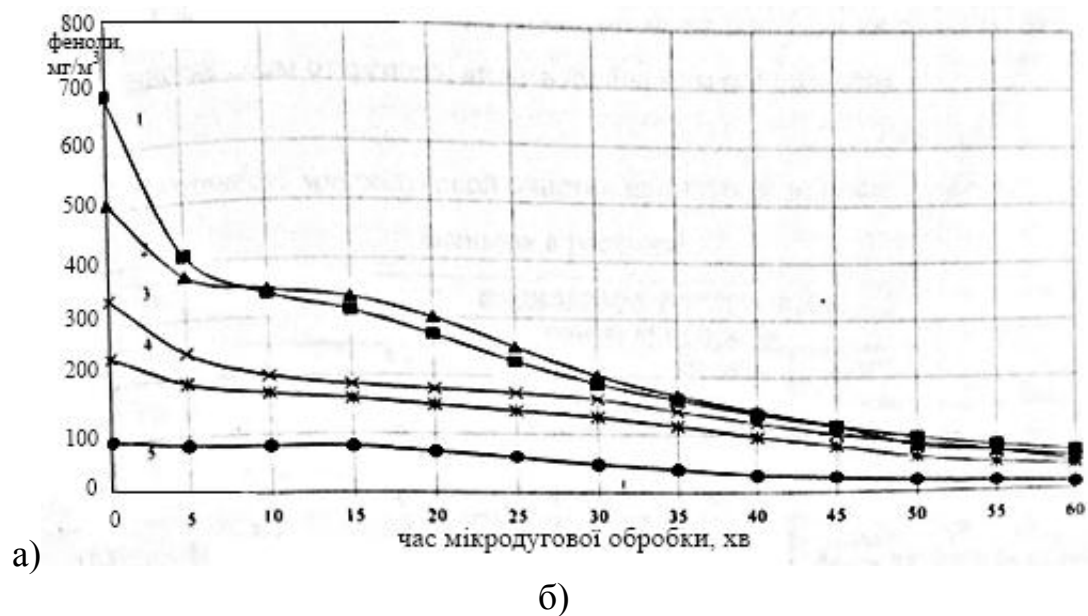


Рис.3.5. Мікродугова обробка розчинів, що містять фенол.

а) вихідна концентрація фенолу, мг/дм³: 1–700; 2–515; 3–350; 4–250; 5–104;

б) вихідна концентрація фенолу, мг/дм³: 1–50; 2–11,5.

Проте за концентрації фенолу 100 мг/дм³ спостерігається зростання ступеня очищення. Це відбувається внаслідок того, що незважаючи на низьку ймовірність контакту окисника з речовиною, зростання питомої концентрації молекул окисника (з розрахунку на молекулу фенолу) призводить до збільшення відносної швидкості руйнування фенолу. Такий характер руйнування фенолу спостерігається за умови його не великих концентрацій у вихідному розчині (менше 50–30 мг/дм³). Дані, наведені у табл. 3.4 та представлені на рис. 3.5б графічно, свідчать про глибоке очищення води від фенолу, аж до повного його видалення.

Отриманий характер зміна інтенсивності зниження вмісту фенолу в діапазоні часу обробки від 5 до 15 хв, рис. 3.5, рис. 3.6, пояснюється як

уповільненням масообмінних процесів реакції, так і збільшенням частки паразитного електричного струму через розчин внаслідок нагрівання рідини та відповідного збільшення її електропровідності. Такий ефект призводить до зниження активності мікродуг.

Таблиця 3.4. Ефективність мікродугового очищення за малих вихідних концентраціях фенолів у розчині

Початкова концентрація фенолів, мг/дм ³	Досягнута концентрація фенолів, мг/дм ³ ступінь очищення, %					Умови експериментів
	2 хв	5 хв	15 хв	30 хв	60 хв	
50	<u>38,5</u> 23,0	<u>18,4</u> 63,2	<u>5,7</u> 86,6	<u>1,0</u> 98,0	<u>сліди</u> більше 99	U = 220 В I = 10–12А V _p = 25 дм ³ Витрата розчину = 360 дм ³ /год P = 50 кВт·год/м ³
45	<u>37,1</u> 17,6	<u>14,6</u> 67,6	<u>5,5</u> 87,8	<u>0,6</u> 98,7	<u>сліди</u> більше 99	
11,5	<u>8,1</u> 29,6	<u>1,4</u> 87,8	<u>0,3</u> 97,4	<u>сліди</u> більше 99	<u>сліди</u> більше 99	
8,1	<u>7,9</u> 2,5	<u>1,3</u> 85,2	<u>0,25</u> 96,9	<u>сліди</u> більше 99	<u>сліди</u> більше 99	

Використане в апараті охолодження обробленої води виключає її сильне нагрівання, але не запобігає йому. Підтвердженням висновку про вплив активності мікродуг на ефективність очищення можуть бути досліди з малоактивним мікродуговим розрядом. За умов обробки досліджених розчинів на зниженій напрузі (160 В) підвищується частка електрохімічних процесів, що веде до зниження глибини очищення до 142 та 270 мг/дм³, як це впливає за даними наведеними на рис. 3.6.

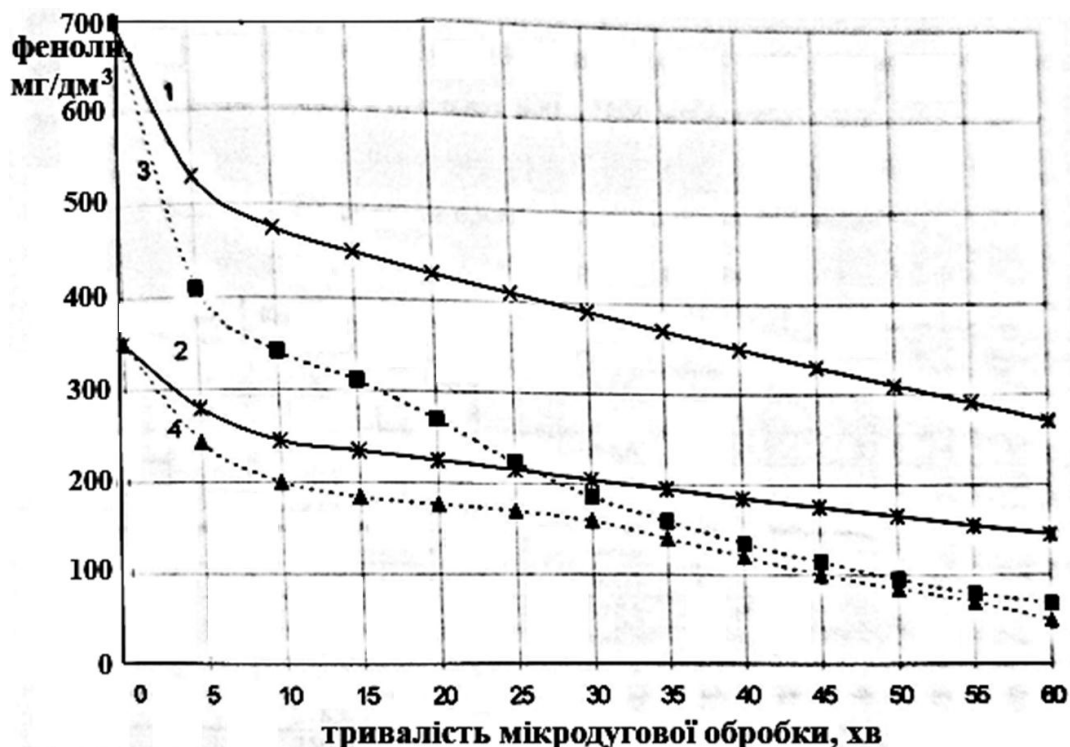


Рис. 3.6. Ступінь знефенолювання розчинів залежно від енергоємності мікродугового розряду: 1, 2 – у режимі малопотужних мікродуг (160 В); 3, 4 – у режимі активних мікродуг (220 В).

Для порівняльного аналізу на рис.3.6 показано хід процесу знефенолювання розчинів з аналогічними вихідними концентраціями фенолів

(700 і 350 мг/дм³), але в режимі активної дії мікродугових розрядів (при напрузі живлення реактора 220 В). В даному випадку залишковий вміст фенолу істотно менший і становить близько 50 мг/дм³.

Як показали проведені дослідження, обробка розчину фенолу в режимі активних мікродуг на змінній напрузі протягом 90 хв завершується повним видаленням фенолу за умов витрати електроенергії 150 кВт·год/м³.

На установці проточного типу, рис. 3.4, були проведені також дослідження з очищення промислових стоків в умовах, прийнятих раніше для знефенолювання штучних розчинів. У таблиці 3.5 наведено найбільш характерні результати мікродугової обробки стічної води КХВ складу, мг/дм³: фенолів 250–290, роданідів 160–180, ціанідів 14–18, хлоридів 100–400, з показником окиснюваності – 800–1000 мгО₂/дм³.

Таблиця 3.5. Залежність очищення промислового стоку потужності, що вводиться в робочу зону реактора

Час обробки, хв	Струм, А	Концентрація, г/дм ³		Окиснюваність мгО ₂ /дм ³	Глибина очищення, %		
		феноли	роданіди		феноли	роданіди	окисн-ть
0	–	278,8	166,4	784,0	–	–	–
5	10	262,5	144,8	725,2	5,8	13,0	7,5
15		250,0	137,0	666,4	10,3	17,7	15,0
30		220,0	114,0	627,0	21,1	31,5	20,0
60		182,5	88,0	558,6	34,5	47,1	28,8
0	–	255,0	157,0	780,0	–	–	–
5	15	222,5	131,2	665,4	12,7	16,4	14,7
15		205,0	124,0	627,2	19,6	21,0	19,6
30		192,5	104,0	548,8	24,5	33,8	29,4
60		146,3	67,2	509,6	42,6	57,2	34,5
0	–	278,8	180,0	969,5	–	–	–
5	20	250,0	153,0	800,0	10,3	15,0	7,2
15		242,5	139,2	699,1	13,0	22,8	27,8
30		200,0	104,8	660,2	28,3	41,7	32,0
60		141,3	73,2	582,6	49,3	59,3	39,9
0	–	293,8	177,6	987,0	–	–	–
5	25	250,0	166,4	862,0	15,0	6,2	12,7
15		233,8	139,2	813,0	20,4	21,4	17,6
30		213,7	122,4	774,0	27,2	31,0	21,6
60		136,7	60,8	588,0	5,4	65,8	40,4

Численні дослідження в умовах різних параметрів формування розряду на промисловій частоті показали, що концентрація сполук, що містять хлор, і ціанідів залишається практично незмінною. Глибина очищення від фенолів, роданідів і загальна окиснюваність стічної води залежить головним чином від величини підведеної до реактора електричної потужності. Це підтверджується даними табл. 3.5, яка показує результати обробки води за умови напруги електроживлення 220±10 В, але в умовах різної густини струму. Керування величини струму досягалось опосередковано – за рахунок зміни об'єму завантаженого у реактор засипу частинок рухомих електродів у вигляді металургійного коксу фракції 5–7 мм. Очищенню піддавали 25 дм³ стічної води з витратою прокачування крізь реактор – 350–360 дм³/год.

Збільшення витрати енергії на процес мікродугової обробки закономірно супроводжується зростанням ступеня очищення, рис.3.7а. Максимальне очищення від фенолів, як випливає з даних табл. 3.5, склала 53,4 % (відносних відсотків від вихідного вмісту у стічній воді). Очищення від роданідів досягло рівня 65,8 %, а окиснюваність зменшилася на 40,4 %. Найбільша інтенсивність очищення спостерігається на малих ступенях очищення – до 20 % за умов витрати енергії 10–30 кВт·год/м³, що становить 0,7–0,8 % ступеня очищення на 1 кВт·год/м³ питомої витрати електроенергії. За умов витрати енергії на очищення понад 150 кВт·год/м³ цей показник знижується до 0,3 %.

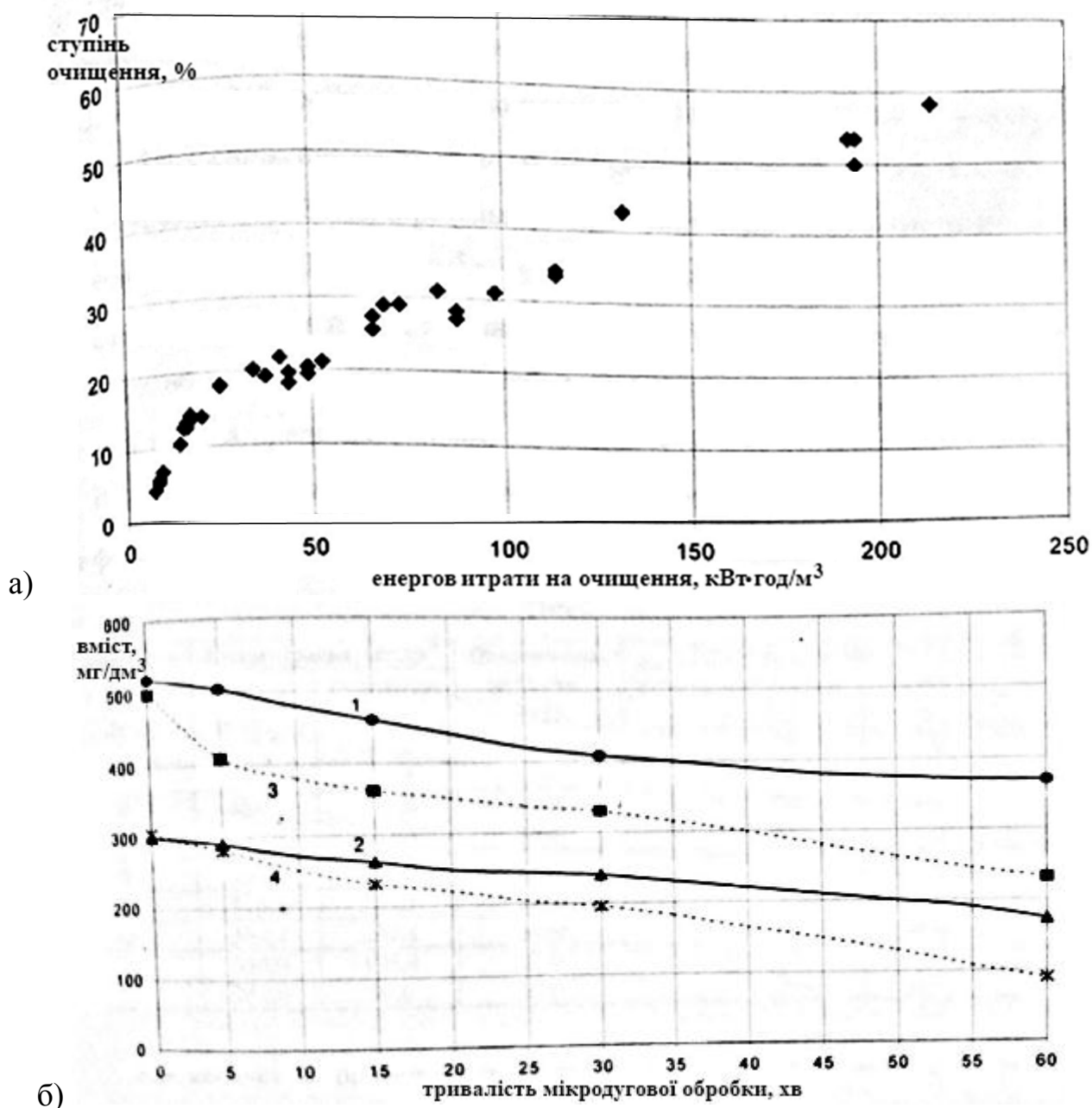


Рис. 3.7. Мікродугове очищення промислового стоку.

а) глибина видалення фенолів від величини енерговитрат;

б) очищення стоку залежно від додавання NH_4Cl : 1, 2 – без додавання

(1 – від фенолів, 2 – від роданідів); 3, 4 – з додаванням (3 – від фенолів, 4 – від роданідів)

Випробувано можливість інтенсифікації мікродугового розряду та відповідного процесу очищення стічної води шляхом барботажу розрядного проміжку повітрям. Передбачалося використовувати розпушуючу дію висхідного потоку повітря на зернистий шар рухомого електроду, а також додаткове окиснення розчинених домішок киснем. Дійсно, було відмічено збільшення потужності мікродугових розрядів, проте ефективність очищення залишилася попередньому рівні. Можна припустити, що барботаж повітрям спричинив порушення рівномірності розподілу мікродуг, бульбашки повітря – недостатньо контактували з розчином у прогрітих областях.

На наступному етапі було досліджено залежність ефективності мікродугового очищення від швидкості циркуляції оброблюваної стічної води, табл. 3.6.

Таблиця 3.6. Вплив швидкості потоку на мікродугове очищення стічних вод

Швидкість потоку, дм ³ /год	Час обробки, хв	Вміст, мг/дм ³		Окиснюваність мгО ₂ /дм ³	Ступінь очищення, %		
		феноли	роданіди		феноли	роданіди	окисн-ть
530	0	193,7	121,6	835	–	–	–
	5	179,0	109,0	617	7,5	10,0	26,0
	60	135,0	71,2	529	30,0	41,5	36,5
250	0	161,2	111,2	441	–	–	–
	5	135,0	82,4	372	16,0	25,0	15,5
	60	50,6	37,6	225	68,6	66,0	42,0

У досліджах використано електричний режим, що дозволив за умови обробки промислового стоку досягти найглибшого очищення, табл. 3.5. Зниження витрати води до 250 дм³/год дозволило підвищити ступінь очищення від фенолів до 69 %. Подальше зниження витрати води не є доцільним через порушення мікродугового режиму обробки в результаті закипання води. Питомі витрати електроенергії становили 220 кВт·год/м³ промислового стоку.

Ступінь очищення промислових стоків істотно підвищується у разі додавання у воду NH₄Cl. Це підтверджується даними табл. 3.7 та графічно представленими даними на рис. 3.7. Очищення води за однакових умов, але з додаванням хлористого амонію 300 мг/дм³, підвищує глибину очищення від фенолів на 24,5%, роданідів на 28,3% та показник окиснюваності на 20,6%.

Таблиця 3.7. Вплив добавки NH₄Cl на процес мікродугового очищення промислового стоку

Час обробки, хв	Концентрація, мг/дм ³		Окиснюваність, мгО ₂ /дм ³	Ступінь очищення, %			Додавання NH ₄ Cl
	феноли	роданіди		феноли	роданіди	окисн-ть	
0	518,7	300,0	1525	–	–	–	-
5	503,7	289,6	1281	2,9	3,3	16,0	
15	460,0	262,6	1202	11,4	12,3	21,2	
30	408,0	240,0	1125	21,4	20,0	26,2	
60	367,5	173,0	1047	29,1	42,3	31,3	
0	500,0	306,0	1560	–	–	–	+
5	410,2	280,1	1280	18,0	8,5	17,9	
15	362,7	232,1	1160	27,4	24,2	25,6	
30	330,0	196,4	800	34,0	35,9	48,7	
60	232,0	90,0	750	53,6	70,6	51,9	

Як впливає з наведених даних, показники очищення, що характеризують мікродугову обробку стічних вод, відповідають даним обробки штучних розчинів.

Так, здебільшого відзначається більш інтенсивне розкладання роданідів, ніж фенолів. Під час обробки промислових стічних вод порівняно з індивідуальними розчинами має місце деяке зниження інтенсивності видалення роданідів. Так, дані табл. 3.2 та табл. 3.6 показують, що обробка стічної води протягом однієї години призводить до зниження концентрації роданідів на 40–66 % проти 60–75 % у разі обробки розчинів в однакових режимах протягом 25 хв. Для фенолів співвідношення ефективності очищення стічної води та розчину наступне: ступінь очищення під час обробки стічних вод – 30–70%, а у разі обробки розчинів – 35–50 %. Це можна пояснити тим, що за однакових концентрацій речовин у стічній воді, що і в штучних розчинах, та ж енергія та активні сполуки, що виділяються в процесі мікродугового розряду, витрачаються на більшу кількість забруднюючих компонентів загалом. Це пояснює деяке зниження ступеня очищення по роданідах.

У дослідах досягнуто зменшення окиснюваності на 49%, відзначено позитивний вплив зменшення швидкості циркуляції на результат очищення. Останнє свідчить про порушення режиму мікродугового розряду та зменшення часу контакту забруднюючих речовин з активним середовищем за великої швидкості потоку рідини. Органолептична характеристика очищеної води наступна: запах відсутній, безбарвна або має слабе жовте забарвлення. При зниженні потужності мікродугового розряду підвищується інтенсивність забарвлення води до темно-бурого кольору. Очевидно, у цьому режимі введення потужності має місце одноелектронне окиснення фенолу через проміжну стадію утворення вільного радикала $C_6H_5O^{\cdot}$, який потім перетворюється на смолоподібний продукт [113]. Смолоутворення протікає незворотно, тому подальша обробка води не призводить до зниження інтенсивності забарвлення.

Можна також відзначити, що порівняно з обробкою індивідуальних розчинів спостерігається лише незначне зниження ступеня очищення стічної води від фенолів і роданідів, тому можна припустити різні механізми їх руйнування, що узгоджується з прийнятим раніше механізмом перебігу окисно-відновних реакцій. Основні процеси, що призводять до розкладання компонентів стічних вод під час мікродугової обробки – це електрохімічна та плазмохімічна деструкція, які протікають за участю вторинних реакцій хімічного окиснення. Як показано у розділі 2.2, окиснення фенолів і роданідів вимагає великої витрати молекул окисника від 8 до 14 залежно від виду реакції. У разі деструкції за одним механізмом це викликало б дефіцит молекул окисника та значне погіршення процесів очищення. Оскільки цього не відбувається, то за описаним раніше принципом феноли руйнуються переважно плазмохімічно, а роданіди – за хімічним та електрохімічним механізмами. Отже, враховуючи результати першого етапу досліджень, наведені в табл. 3.3–3.7, можна зробити висновок, що вибрані параметри мікродугового очищення зумовили більш активне протікання електрохімічних процесів.

Виявлений у процесі досліджень характер мікродугового впливу на стічну воду свідчить про принципову можливість застосування цього методу як для попереднього очищення, так і для доочищення стоків від фенолів і роданідів.

Важливими є і результати досліджень з обробки стічних вод, відібраних після біохімічного очищення. Така обробка дозволяє не лише додатково знизити загальну окиснюваність води, але й забезпечує повне припинення

життєдіяльності мікроорганізмів, що містяться в ній. Причому для цього достатній режим очищення на зниженій напрузі (50–80 В) та за умов нетривалого періоду обробки (3–7 хв), як впливає з табл. 3.8.

Таблиця 3.8. Умови мікродугової обробки води, що забезпечують ліквідацію бактерій

Умови обробки			Окиснюваність мгО ₂ /дм ³	
напруга, В	струм, А	тривалість, хв	вихідна	після обробки
65	30	6,0	175	84
60	30	4,5	160	80
70	30	3,0	135	83
80	40	4,0	108	36

Мікродугова обробка на мережевій напрузі промислової частоти характеризується підвищеною витратою електроенергії. У процесі проведених експериментів встановлено, що для видалення 1 г фенолу з 1 дм³ оброблюваного розчину витрати електроенергії становлять 0,5–16,5 кВт, за умов його початкової концентрації 5,52–10,46 мг/дм³. Витрата електроенергії на очищення 1 м³ фенольної води становила 50–200 кВт·год.

Таким чином, оцінюючи результати мікродугового очищення води з використанням напруги промислової частоти, можна відзначити підвищену витрату електроенергії, недостатній ступінь очищення та порушення мікродугового режиму обробки води через її нагрівання до температури кипіння. Це зумовило необхідність проведення досліджень для обґрунтування механізму та особливостей формування мікророзряду з метою визначення умов інтенсифікації процесу очищення та покращення його енергетичних показників.

Варіаційний розмах [131] визначення ефективності мікродугової обробки стічних вод КХВ за показником «ступінь очищення» не перевищує 5% абсолютної величини вимірювання (ступінь очищення 5–60 %, витрата електроенергії 8–220 кВт·год/м³, діапазоні концентрацій фенолу 200–500 мг/дм³, швидкість подавання води 250 дм³/год), рис 3.7а.

Похибка визначення дійсної величини ступеня очищення, як параметру непрямого вимірювання, залежить від похибки фотокolorиметра, який використано для визначення вихідної та кінцевої концентрації речовин (фенолу і роданідів) у стоку. Ефективність обробки характеризує співвідношення ступеню очищення та питомих витрат електроенергії, які визначаються безпосередньо за показаннями вольтметра, амперметра та ротаметра. Найбільша абсолютна похибка такого вимірювання [132]:

$$\Delta_y = \pm \sqrt{(df/dX_1)^2 \Delta_1 + (df/dX_2)^2 \Delta_2 + \dots + (df/dX_n)^2 \Delta_n},$$

де $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_n$ – найбільші абсолютні похибки прямих вимірювань, визначені за відомим класом точності приладів; f – функція, що визначає величину непрямого вимірювання, X_1, X_2, X_n – результати прямих вимірювань.

Відносна похибка непрямих вимірювань питомої витрати потужності не перевищувала ± 6 %, ступеню очищення (для абсолютних величин 13–60 %) – ± 5 %, узагальненого показника інтенсивності очищення (ступінь очищення, що припадає на одиницю питомої витрати потужності) – 5,5 %. Таким чином, варіаційний розмах даних, отриманих у процесі проведених вимірювань, укладається у рамки похибки використаних засобів вимірювання.

Глава 4. ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК СТІЧНИХ ВОД У ЗОНІ ІМПУЛЬСНОГО МІКРОДУГОВОГО РОЗРЯДУ

4.1. Обґрунтування напрямів інтенсифікації процесу мікродугового очищення стічних вод

Можливість управління енергоємністю утворення та ефективністю застосування мікродугового розряду визначається умовами та способом його організації. За умов використання низьковольтного пробую можливі два механізми виникнення електричного теплового розряду: 1) тепловий – через стадію утворення газового міхура; 2) вибуховий – за рахунок вибуху перехідного контакту між електродами, головним чином, між частинками об'ємного електроду. При цьому електрична потужність, що підводиться в робочу зону реактора, розподіляється між мікродугами, рухомими електродами та оброблюваною рідиною. Електричний струм, протікаючи цими елементами, замикає простір між нерухомими електродами. Електрична схема заміщення цієї електропровідної системи представлена рис. 3.1. Співвідношення електричних опорів в системі рухомий електрод–мікродуга–стічна вода визначає розподіл потужності, що підводиться. Для ефективного мікродугового режиму необхідно, щоб питомий електроопір (ПЕО) об'ємного електроду був набагато меншим від ПЕО стічної води, а частка електроопору об'ємного електроду в системі об'ємний електрод–мікродуга була максимально знижена для зменшення непродуктивного тепловиділення паразитним струмом крізь розчин стічної води. Реалізація цих положень передбачає перерозподіл струму та напруги в робочому об'ємі, що має забезпечити інтенсифікацію мікродугового процесу.

Для оцінки можливості підвищення ефективності введення потужності в плазму мікродуг проведено електричне моделювання формування мікродугового розряду та розрахунок схеми заміщення елементарної мікродугової системи у вигляді системи з одним рухомих електродами, рис. 4.1. Під час розрахунку використано дані досліджень одиничного мікродугового розряду, які були проведені на змінній напрузі промислової частоти. Схема установки включала в себе модель одиничного мікродугового реактору (мініреатор), осцилограф в комплекті з шунтом для контролю режиму мікродугового розряду, вольтметр і амперметр для контролю споживаної потужності. Мініреактор являє собою кварцову трубу з встановленими електродами і робоча поверхня яких скошена під кутом 45°, що передбачає вільне розташування на ній одиничного рухомого електроду. Тоді одиничний мікророзряд передбачає одночасне виникнення 2-х іскрових розрядів в місцях електричних контактів.

У цій системі послідовно проведено три експерименти: серед стічної води без рухомого електроду, в середовищі стічної води за наявності рухомого електроду без мікродугового процесу; в середовищі стічної води при наявності і рухомого електроду і мікродугового процесу. Виходячи з даних, отриманих під час дослідів, визначені опори стічної води, електродів та еквівалентна довжина міжелектродного проміжку за формулами:

$$R_1 = U/I' - 2R_2 = 11,22 \text{ Ом}; \quad R_2 = ((U/I'' - 2R_1) + \sqrt{((2R_1 - U/I'') + 8R_1)/2}) = 1,04 \text{ Ом}; \\ h = R_1 \pi d^2 / \rho = 0,007 \text{ м},$$

де U – напруга живлення, $U = 20$ В; I' – робочий струм у системі без рухомого електрода, $I' = 1,5$ А; I'' – робочий струм у системі з рухомим електродом без мікродуг, $I'' = 10$ А; R_1 – електроопір водного середовища, Ом; R_2 – електроопір електродів, Ом; d – діаметр кварцової трубки, $d = 0,017$ м; h – міжелектродна відстань, м; ρ – питомий електроопір водного середовища, для стічної води коксохімічного виробництва за температури 45°C $\rho_1 = 1,5$ Ом · м.

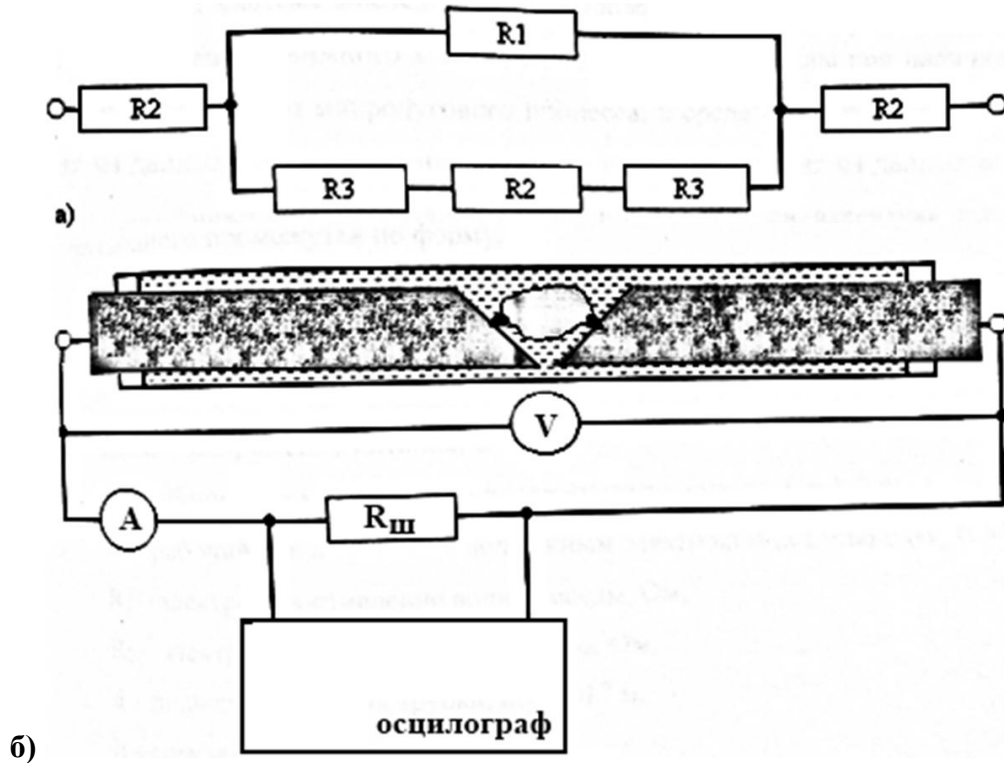


Рис. 4.1. Схема моделі для дослідження формування мікродугового розряду.
а) електрична схема заміщення елементарної мікродугової системи,
б) установка для дослідження формування мікродугового розряду.

Використовуючи дані експерименту та розраховані значення R_1 та R_2 отримано величину електроопору мікродуги R_3 :

$$R_3 = (R_1 R_2 - (U/I'' - 2R_2)(R_1 + R_2))/2(U/I''' - 2R_2 - R_1) = 2,5 \text{ Ом},$$

де R_3 – електроопір мікродуги, Ом; I''' – робочий струм у режимі мікродугового розряду, $I''' = 3,35$ А.

Вирішуючи систему рівнянь для електричної схеми заміщення елементарної мікродугової системи отримуємо формули для струмів у гілках електричного ланцюга:

$$\begin{aligned} \text{система: } & \begin{cases} I_1 = I_1 + I_2 \\ I_1 R_1 - I_2 (2R_3 + R_2) = 0 \\ I_1 R_1 + (I_1 + I_2) R_2 = U \end{cases} \\ \text{рішення: } & \begin{cases} I_1 = U / (2R_2 + R_1 + 2R_1 R_2 / (2R_3 + R_2)), \\ I_2 = R_1 U / ((2R_3 + R_2)(2R_2 + R_1) + 2R_1 R_2). \end{cases} \end{aligned}$$

Оцінку ефективності введення потужності проведено за формулами:

$$\text{ККД} = P_{\text{корис}}/P_{\text{повн.}}$$

$$P_{\text{корис}} = 2k I_2^2 R_3$$

$$P_{\text{повн.}} = 2k I_2^2 R_3 + I_2^2 R_2 + 2I^2 R_2 + I_1^2 R_1$$

$$k = 1 - 2(U_{\text{пр}}/U)(\tau_{\text{пр}}/\tau),$$

(4.1)

(4.2)

де I_1, I_2, I_3 – струм у гілках схеми заміщення мікродугового розряду. рис. 4.1а;

k – коефіцієнт, що визначає запізнення початку мікродугового процесу;

$U_{\text{пр}}$ – напруга, за якої відбувається пробій перехідного контакту;

τ – тривалість дії напруги; $2\tau_{\text{пр}}$ – тривалість впливу напруги до утворення і після завершення мікродугового розряду.

Результати розрахунку для $k = 1$ наведено на рис. 4.2а [133].

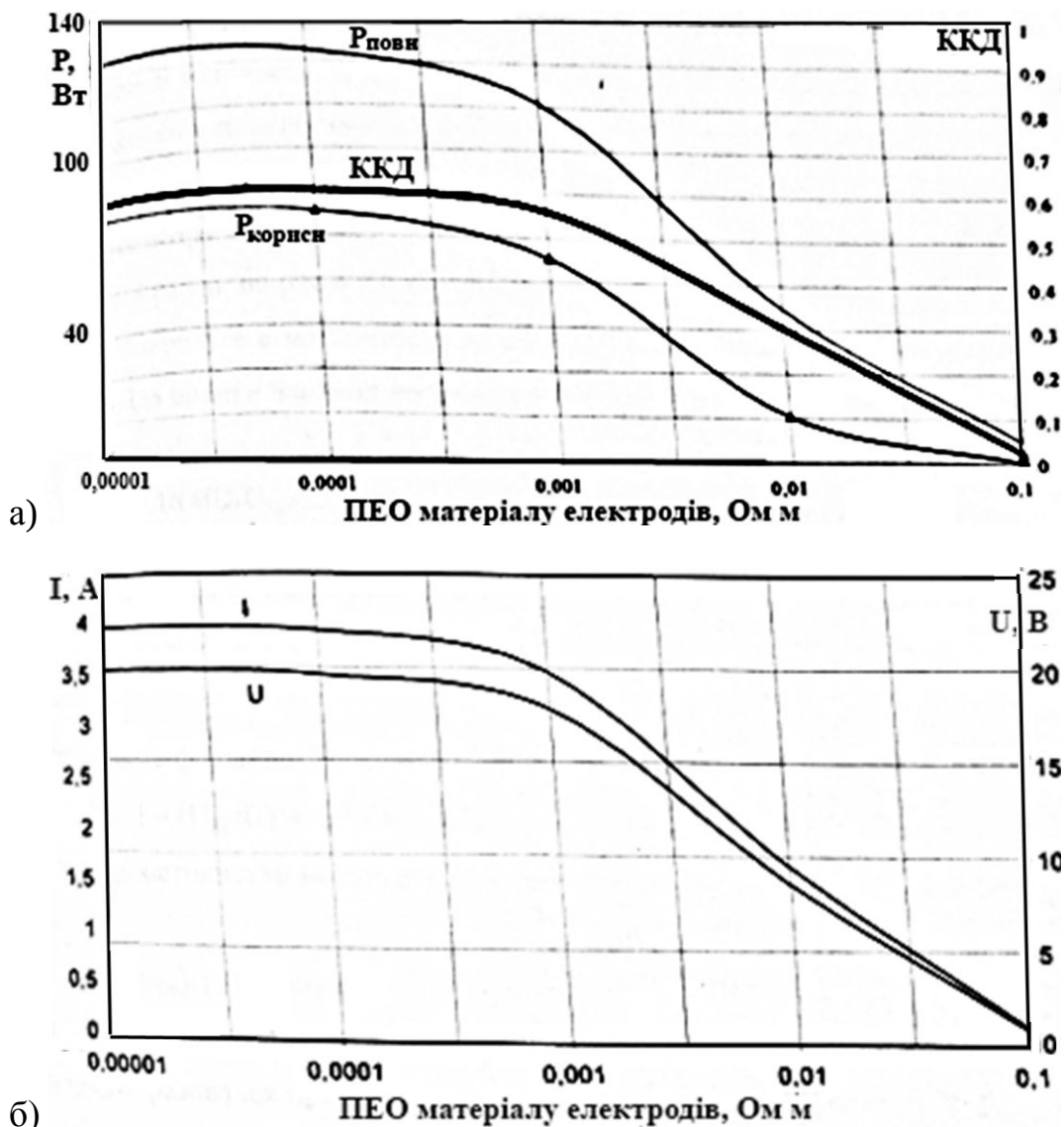


Рис. 4.2. Розрахункові характеристики електричного режиму мікродугової обробки стічних вод залежно від ПЕО матеріалу електродів: а) ефективність введення електричної потужності; б) зміна напруги та струму на мікродузі

Як демонструють наведені дані, зі збільшенням ПЕО матеріалу електродів – зростає ККД введення електричної потужності в мікродуговий розряд. Проте цей процес уповільнюється за умов розряду в середовищі рідини нагрітої до 100 °С; за таких обставин та за інших рівних умов ККД не перевищує 60%, у той час, як за температури 20 °С ККД введення потужності досягає 76%.

Важливим електричним параметром, що впливає на утворення електричного розряду, є величина пробивної напруги, нижче за яке утворення плазових каналів неможлива. Регулювання напруги на одиничній мікродузі досягається або зміною відстані між нерухомими електродами, або зміною величини напруги, що подається на нерухомі електроди. Враховуючи, що механізм утворення мікродугового розряду вимагає певної потужності, то її величина за даного значення напруги буде визначатися густиною електричного струму. Остання залежить від напруги та ширини міжелектродного проміжку. При збільшенні напруги на одиничній мікродузі зростає її енергоємність і швидше відбувається пробій перехідного контакту. Характер зміни напруги на одиничній мікродузі залежно від ступеня електропровідності матеріалу електродів на показано на рис. 4.2б. Для оцінки впливу напруги на ефективність мікродугового розряду модифікуємо формули 4.1 та 4.2 з урахуванням виразів:

$$\tau_{\text{пр}} = 1/(4fU/U_{\text{пр}}\sin\alpha); \quad \alpha = (\pi/2)(U_{\text{пр}}/U); \quad \tau = 1/2f$$

де f – частота змінної напруги; α – визначає момент виникнення мікродугового розряду протягом напівхвилі.

В результаті проведених перетворень формула 4.2 набула вигляду:

$$k = 1 - (U_{\text{пр}}/U)^2 \sin(0,5\pi U_{\text{пр}}/U).$$

Умову сталості потужності, що підводиться, можна оцінити за площею напівхвиль: $(U_{\text{пр}}/U)(\tau/2) = \text{const}$.

На змінній напрузі промислової частоти елементарний мікродуговий розряд утворився при співвідношенні $U/U_{\text{пр}}$ як 20В/10 В протягом $\tau = 10$ мс, з урахуванням чого достатня тривалість дії напруги становить $\tau = 20 \cdot 10^{-3} U_{\text{пр}}/U$, с.

Як свідчать дані, наведені на рис. 4.3, збільшення напруги дозволяє підвищити електричний ККД формування мікродугового розряду, а зменшення тривалості впливу напруги підтримує величину підведеної енергії на тому ж рівні. Це говорить про більшу перспективність використання для організації мікродугового очищення стічних вод імпульсної напруги малої тривалості, а не інших форм напруги. Наведені дані отримано для інтервал температур нагрівання стічної води 20–60 °С за умови використання у якості матеріалу для рухомих електродів металургійного коксу. Сталість потужності, що підводиться

за умов підвищення напруги може бути досягнуто за рахунок зменшення тривалості впливу напруги, відповідно до кривої 1.

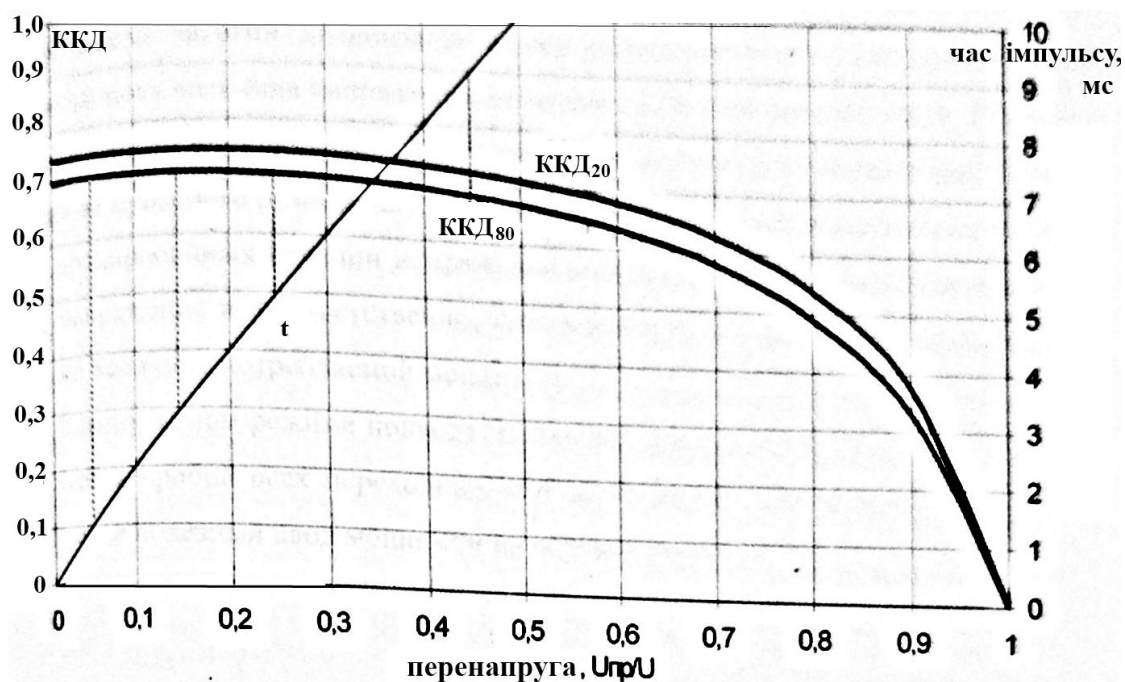


Рис. 4.3. Ефективність організації мікродугового розряду за умов дії напівхвилі змінної напруги різної амплітуди

На змінній напрузі, внаслідок синусоїдальної форми з тривалим низьковольтним періодом, частина електричної енергії непродуктивно витрачається на електрохімічні процеси за час, поки величина напруги не досягне пробивного значення. Інший характер розподілу підведеної потужності може бути досягнутий за умов використання імпульсного електричного режиму живлення реактора. Такий профіль електричного впливу виключить тривалий вплив передпробійних величин напруги та дозволить значно підвищити робочу напругу, а тому й інтенсивність мікродугового розряду. При цьому досягається менша величина споживаної потужності.

В імпульсному режимі підведення потужності за умов підвищеної напруги гарантується пробій більшої кількості перехідних контактів між електродами, тим самим підвищується корисне введення потужності на цільовий процес очищення стічних вод.

4.2. Дослідження умов інтенсифікації мікродугового розряду

Для практичної оцінки впливу зазначених факторів на процес мікродугового очищення стічних вод було виготовлено стендову установку з використанням робочої моделі реактора з електроживленням від різних джерел та форм струму. Схему установки наведено на рис. 4.4.

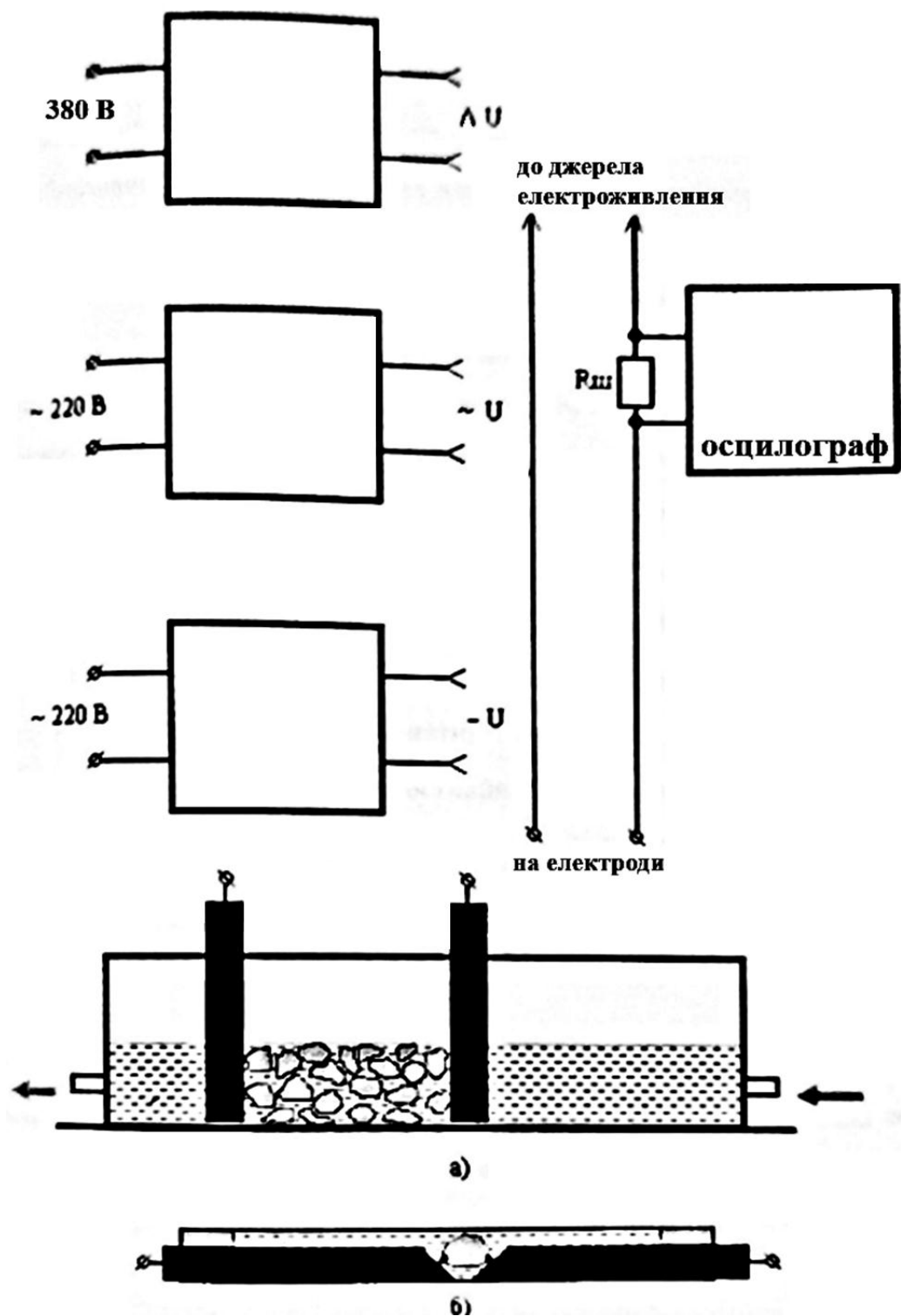


Рис.4.4. Схема дослідження мікродугового розряду

Стічну воду коксохімічного виробництва подавали в реактор за умов різних геометричних параметрів мікродугової комірки та за різних рівнів потужності, що підводиться. У процесі експерименту досліджено розвиток мікродугового розряду на постійній, змінній та імпульсній напругах. Вимірювалися такі характеристики обробки: напруга на електродах, струм в електричному ланцюзі формування розряду, тривалість та амплітуда імпульсу, швидкість потоку води. Вихідними параметрами експерименту були:

еквівалентний питомий електроопір (ПЕО) осередку, густина електричного струму та напруженість електричного поля.

На першому етапі досліджень визначали характер зміни ПЕО (ρ) засипу рухомих електродів як у стічній воді, так і в повітряному середовищі. На рис. 4.5 представлено залежність ПЕО в сухому засипі від напруги. Область між кривими « $\leftarrow$ » та « $\rightarrow$ » визначає діапазон можливих значень ρ за умов даної напруги. Іскріння між рухомими електродами починається вже на низьких напругах. Гарантований пробій (фіксується за наявністю в електричному ланцюгу скачка струму) для міжелектродної відстані 17 см спостерігається починаючи з напруги 100 В. За напруги до 100 В більшість електричних контактів не електропровідна. В області негарантованого пробію початковий струм може проходити через засип лише у разі наявності шляху струму з добрими електричними контактами. Такий режим відповідає умовам підтримання електротермічного псевдозрідженого шару. Цей процес на мережевій частоті електроживлення здійснюють на напругах не вище 100 В, оскільки у разі високих напруг можуть виникати умови утворення дугових розрядів по шару рухомих електродів від одного струмопідвідного електроду до іншого[134].

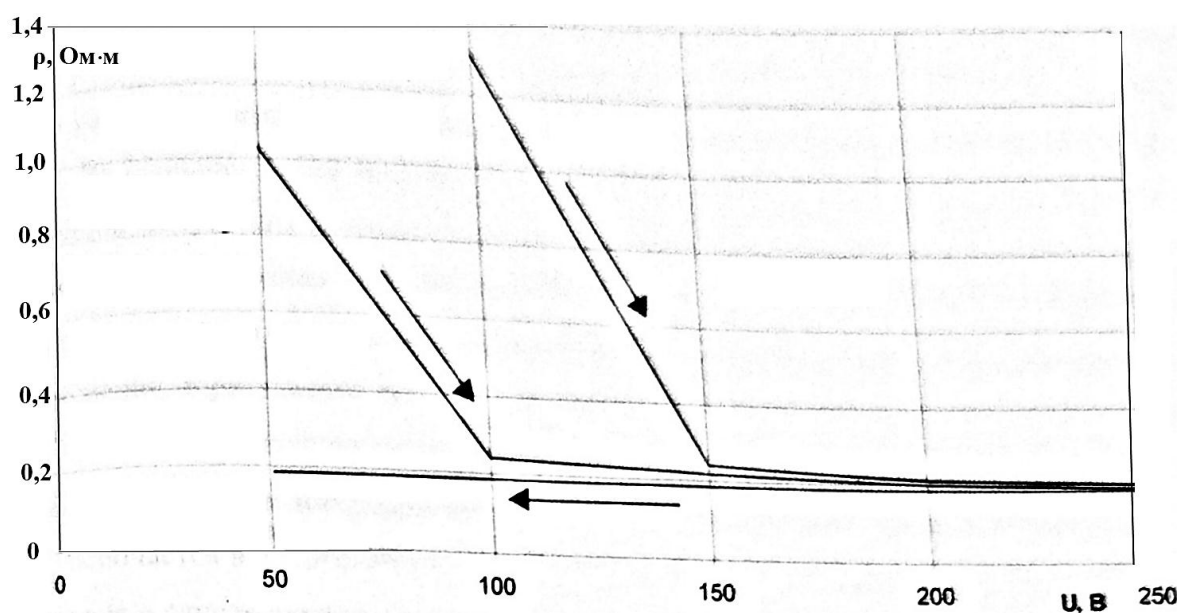


Рис. 4.5. Залежність $\rho(U)$ сухого засипу коксу:

$\rightarrow$ – зміна ρ під час зростання напруги, $\leftarrow$ – зміна ρ під час зняття напруги

Збільшення напруги призводить до падіння ρ мікродугового шару у повітряному середовищі аж до величини порядку 0,2 Ом·м, після чого значного зменшення ρ не спостерігається, рис. 4.5. За умов плавного зняття напруги ρ залишається незмінним. Це пояснюється утворенням сажових містків, що шунтують опір перехідних контактів. Сажа утворюється внаслідок руйнування матеріалу електродів під впливом енергії мікророзрядів та під час піролізу

молекул вуглеводнів. Механічне порушення сформованої структури засипу призводить до збільшення r до величини, що відповідає накладеній напрузі.

Вплив області перехідних контактів на загальний електроопір комірки визначено вимірюванням за умов тиску 0,12 кН. Оскільки зміни об'єму засипу рухомих електродів не відбувається, можна вважати, що основна роль тиску полягає в ущільненні перехідних контактів, а не у збільшенні їх кількості. Вимірювана величина r склала 0,014 Ом·м, що більш ніж на порядок менше, ніж в режимі з активними мікродугами. Це говорить про те, що перехідні контакти роблять основний внесок у загальну величину електроопору засипу. Тобто, хоча плазма мікродугового розряду має високу електропровідність, але через часті перекомутації струмових шляхів в об'ємі рухомого електрода, середня величина сумарного електроопору перехідних контактів залишається високою – близько 95 % від загального електроопору засипу.

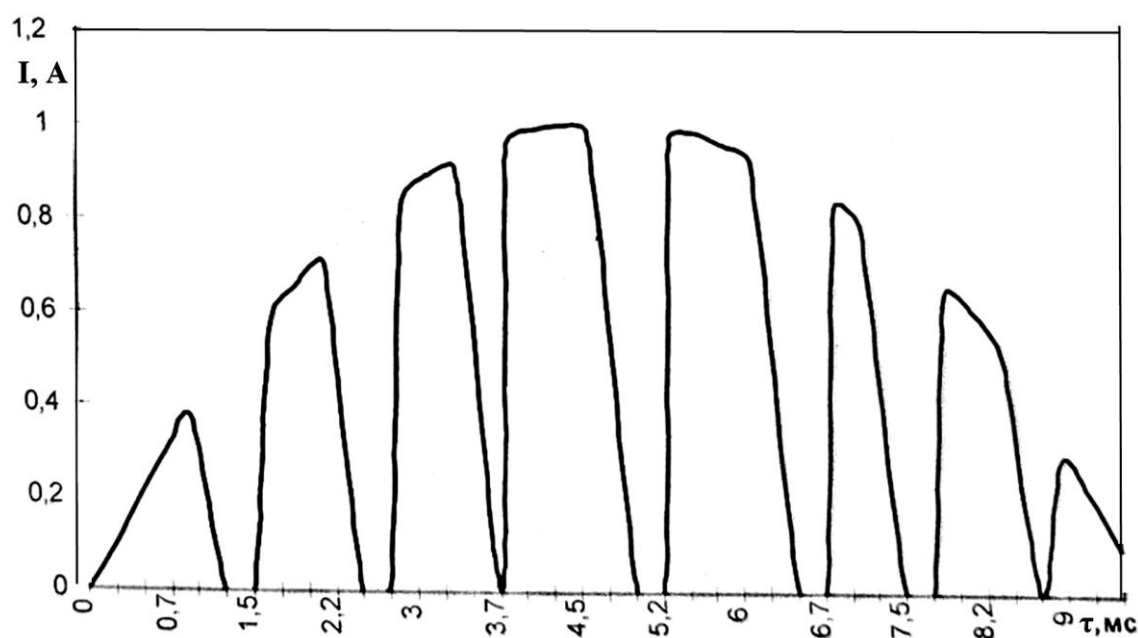


Рис.4.6. Характер осцилограми струму одиничного мікродугового розряду

На лабораторному стенді проведено дослідження одиничного мікродугового розряду, рис. 4.1б. Скошений профіль електродів дозволяє частинці коксу, що виконує роль рухомого електрода, знаходитись на їх поверхні у стані вільного розташування. На осцилограмі струму видно процес розвитку мікророзряду, рис. 4.6. Протягом однієї напівхвилі спостерігається серія з декількох замикань-розмикань лінії струму. Мікродуги виникають у точках обох перехідних контактів. Під дією тиску, що розвивається у процесі виділення енергії в каналі мікродуги, коксинці (одиничному рухомому електроду) надається зусилля та прискорення, внаслідок чого електричний шлях розвивається, а струм переривається. Повертаючись у вихідне положення, коксинка знову замикає контакти.

У воді розвиток мікродугового розряду протікає аналогічним чином. Відмінність полягає в енергетичних витратах на процес. Початок ефективного іскроутворення у разі об'ємного сухого електрода спостерігається за питомої потужності P_v (на одиницю робочого об'єму) у 30 разів меншою, ніж під час розряду у воді [127]. За результатами аналізу залежності зміни ПЕО від питомої потужності P_v у разі мікродугового розряду у воді (рис. 4.7а) і повітряному середовищі (рис. 4.7б), можна сказати, що починаючи з певного значення P_v , величина ρ для різних варіантів мікродугового розряду укладається в межі спільної залежності. Для випадку мікродугового розряду у воді ідентичність режимів спостерігається за питомих потужностей режиму обробки, починаючи з $P_v = 15\text{--}20 \text{ Вт/см}^3$. На повітрі цей ефект має місце, починаючи з $P_v = 1 \text{ Вт/см}^3$. Можна вважати, що за цих потужностей починається мікродуговий розряд. Аналогічні залежності отримано для щільності струму. Відмітимо, що зв'язок утворення іскрових розрядів із густиною струму спостерігається і під час досліджень електротермічного псевдозріженого шару [134], водночас зазначається, що максимум іскрових розрядів концентрується біля струмопідвідного електрода, що мав більшу поверхневу густину струму.

Істотну відмінність у розвитку мікророзряду у воді та на повітрі виявлено під час порівняння залежностей $\rho(P_v)$ для імпульсної, змінної «~» і постійної «—» напруги. Характер розвитку розряду в сухому засипі однаковий для всіх досліджених типів електроживлення (рис. 4.7б). Це пояснюється тим, що дія підведеної напруги полягає лише в оммічному виділенні енергії на опорах рухомих електродів, перехідних контактів і мікродуг. Процес у водному середовищі в першу чергу відрізняється наявністю опору водного розчину, що шунтує контакт, а стічна вода коксохімічного виробництва, як було зазначено раніше, має значну електропровідність. На «~» та імпульсній напругах це виявляється у тому, що залежність $\rho(P_v; E; j)$ є лінійною і майже не залежить від величини P_v , E , j (рис. 4.7, рис. 4.8). За умови малих питомих потужностей для зазначених режимів обробки значення ПЕО мікродугового осередку з водою є значно меншим аналогічного $\rho(P_v)$ для мікро розряду в повітряному середовищі.

У разі подавання «—»напруги на мікродугову комірку, заповнену водою, отримані значення ρ виявилися більш ніж у 5 разів вищими в порівнянні з результатами вимірювання цього параметра на «~» та імпульсній напрузі, рис. 4.7а. Збільшення напруги супроводжується швидким зниженням ρ і за умови досягнення питомої потужності, що відповідає початку мікродугового розряду на «—» напрузі приблизно дорівнює ρ на «~» напрузі. Такий характер зміни пояснюється активною участю на «—» напрузі електрохімічних процесів у реалізації провідності середовища. Непрямим підтвердженням такого висновку є інтенсивне виділення газоподібних продуктів електролізу. Електроліз розчину починається за наступних електричних режимів: на «—» напрузі – $j = 0,07 \text{ А/см}^2$, $P = 0,35 \text{ Вт/см}^3$; на «~» напрузі – $j = 0,3 \text{ А/см}^2$, $P = 1,8 \text{ Вт/см}^3$.

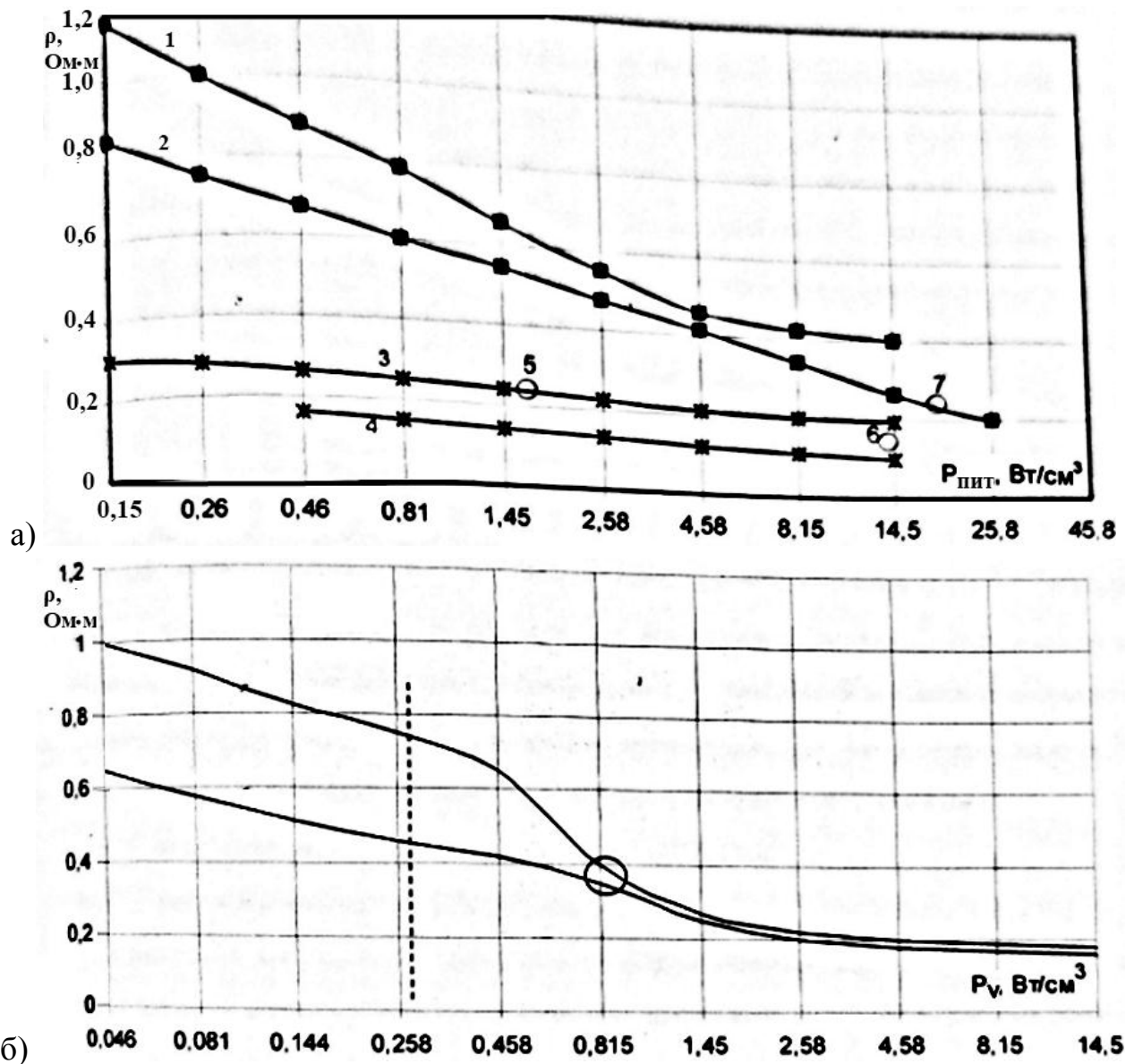


Рис.4.7. Зміна $\rho(P_v)$ під час розвитку мікророзряду у різних середовищах:

- а) вода; 1, 2 – на «—» напрузі; 3, 4 – на «~» напрузі; 1, 3 – за $t = 20^\circ\text{C}$; 2, 4 – за $t = 80^\circ\text{C}$;
 ○ – утворення мікродуг; 5 – імпульсна напруга, 6 – «~», 7 – «—»;
 б) діапазон можливих значень ρ за даної питомої потужності P_v .
 «○» – початок іскріння; — – початок мікродугового розряду

Як показано на рис. 4.7.а, імпульсна форма напруги дозволяє формувати мікродуговий розряд з найнижчими витратами енергії. Питома електрична потужність, що відповідає виникненню мікро дуг у водному середовищі, у цьому випадку становить $1,6 \text{ Вт/см}^3$, проти 13 і 16 Вт/см^3 для джерел «—» і «~» струмів.

На досліджених видах напруги середня густина струму, що відповідає початку мікродугового розряду, дорівнює $0,9 \text{ А/см}^3$ (рис. 4.8.).

Термін «середня густина струму» тут передбачає той факт, що в точках перехідних контактів густина струму значно більша, ніж у середньому за перерізом осередку. При зазначеній густині струму для утворення мікродугового розряду необхідна напруженість електричного поля в умовах імпульсної та «~» напруг не менше 15 В/см , для постійної напруги ця величина вище 18 В/см . У

порівнянні з «~» напругою, імпульсне електроживлення дозволяє формувати мікродуговий розряд за аналогічних амплитуд напруги та струму. При цьому імпульсний розряд знижує витрати потужності на підтримання робочого процесу за рахунок меншої тривалості імпульсу та зменшення втрат на передпробійній та післяпробійній стадіях впливу напруги. У режимі обробки без формування мікродут робочий осередок являє собою об'ємний електролізер.

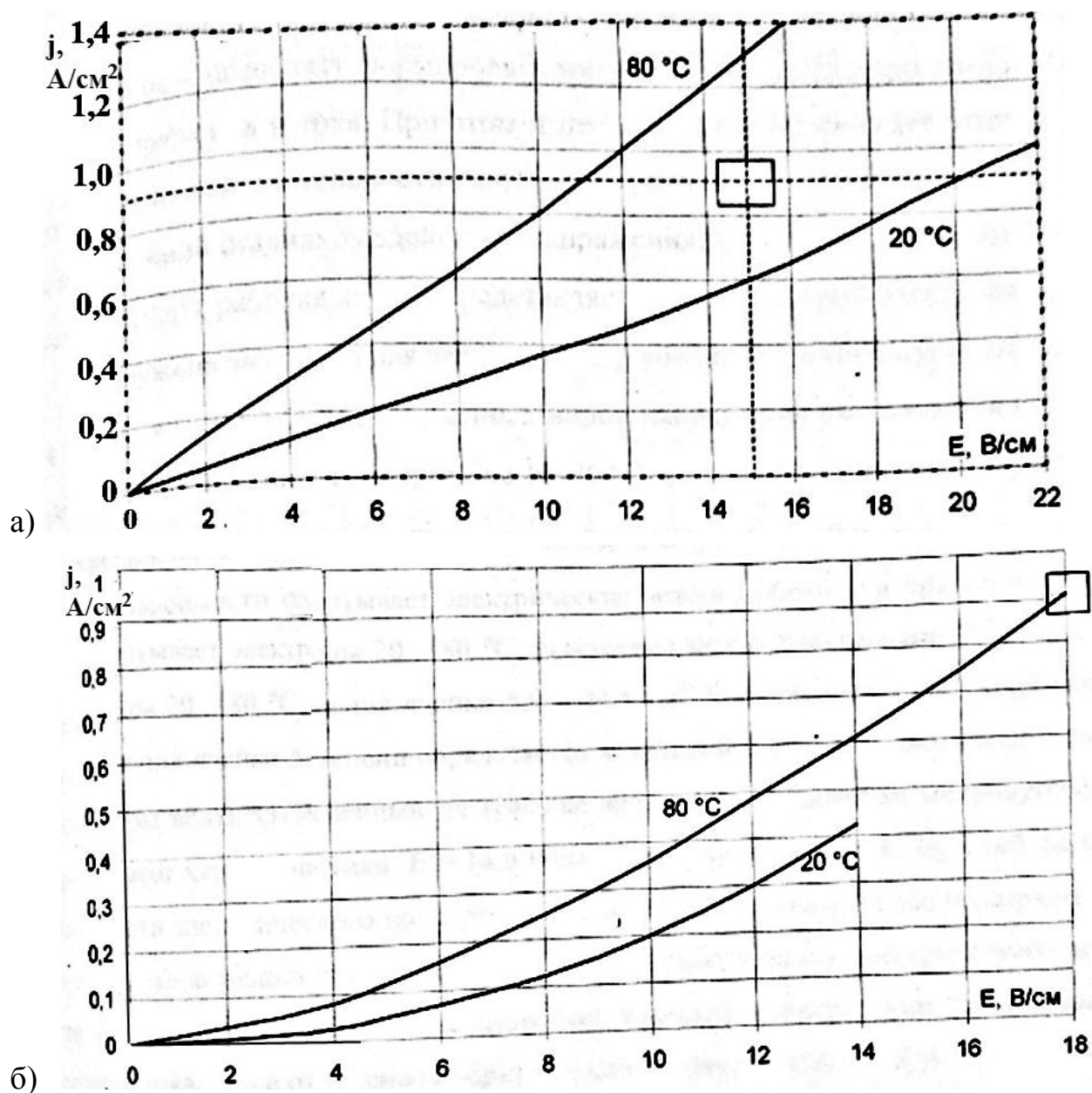


Рис.4.8. Вплив j та E на утворення мікродугового розряду за температур 20 та 80 °С; $\square$ – область значень j та E , що відповідає початку утворення мікродугового розряду; а) утворення мікродугового розряду на імпульсній та «~» напрузі; б) утворення мікродугового розряду на «<->» напрузі

Виявлено значну залежність ρ осередку від температури стічної води, рис. 4. 9, який для досліджених видів напруги зменшується більш ніж удвічі за умови збільшення температури від 20 °С до 80 °С. При різних значеннях імпульсної та «~» напруги ρ змінюється ідентичним чином і за умов однакової температури має практично однакову величину.

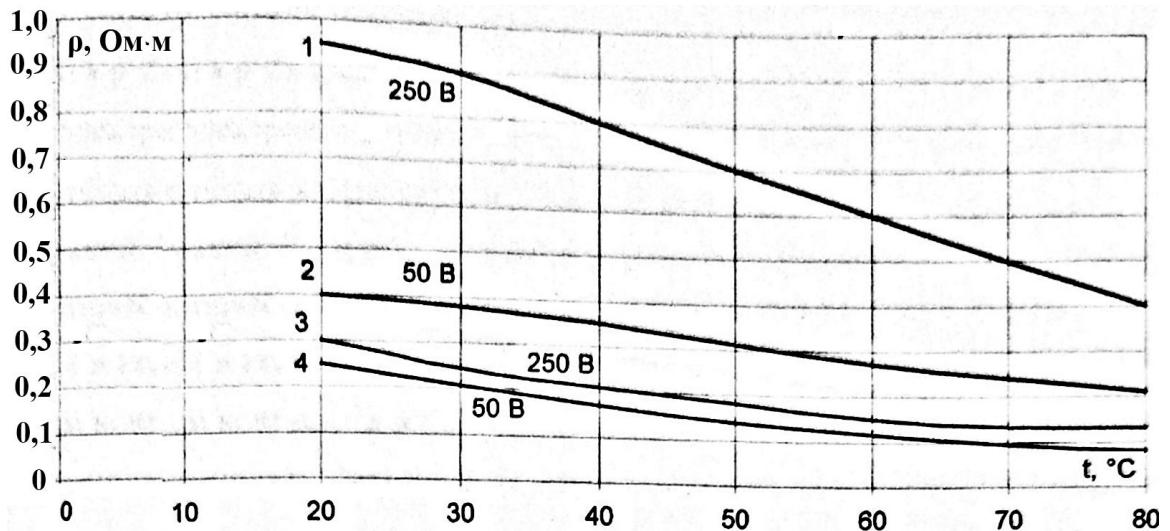


Рис.4.9. Залежність ρ мікродугового осередку від температури води:

1, 2 – «—» напруга; 3, 4 – «~» напруга.

Процеси, що відбуваються в мікродуговому осередку, показує залежність, що пов'язує густину струму з напруженістю електричного поля, рис. 4.8. Діапазон цієї залежності охоплює електричні режими обробки за наступних умов: температура води 20–80 °C, відстань між електродами 7,5–37 см; площа поперечного перерізу осередку 6,9–34,5 см². Виникнення мікродугового розряду значною мірою визначається величиною E з урахуванням густини струму та температури води. Зазначений на рис. 4.8 варіант виникнення мікродугового розряду має характеристики: $E = 14,6$ В/см, $j = 0,9$ А/см², $t = 50^\circ\text{C}$. У разі тієї самої напруженості електричного поля, але за меншої густини струму мікророзряди не виникають через недостатню величину енергії, що виділяється в місці електричного контакту. Ця ж причина не дозволяє виникнути мікродугам і за більшої густини струму, ніж у зазначеному варіанті, але в умовах недостатньої напруженості електричного поля. Крім цього, більш висока густина струму зазвичай відповідає вищим температурам, а в цьому випадку збільшується електропровідність води, що обробляється, і розрядний проміжок більшою мірою шунтується струмом втрат по воді.

Вплив міжелектродної відстані на загальну електропровідність середовища за тих саме інших умов незначний. Спостерігається деяке збільшення електропровідності зі зростанням міжелектродної відстані. Виявлена тенденція сильніше помітна при розгляді цього ефекту в умовах однакової напруженості електричного поля, рис. 4.10. Можна припустити, що зі збільшенням міжелектродної відстані зменшується роль одиничного контакту по довжині осередку. На малій довжині ланцюга рухливих електродів погіршення електропровідності одного контакту створить більш значний внесок у загальний опір ланцюга, ніж у разі великих міжелектродних відстаней. Якщо розглядати цей процес в умовах однакової напруженості електричного поля, з'являється додатковий фактор, дія якого полягає в ймовірності падіння значної частини

напруги в якийсь момент на одному контакті, а оскільки у разі великих міжелектродних відстаней напруга, прикладена до електродів більша (для обраних умов $E = \text{const}$), то і кожен одиничний контакт в окремі моменти часу може опинитися під більш високою напругою. Останнє призводить до меншого питомого опору комірки загалом. Збільшення перерізу комірки також призводить до зниження ρ , у цьому випадку впливає підвищення ймовірності наявності більш струмопровідного шляху (з меншим опором перехідних контактів).

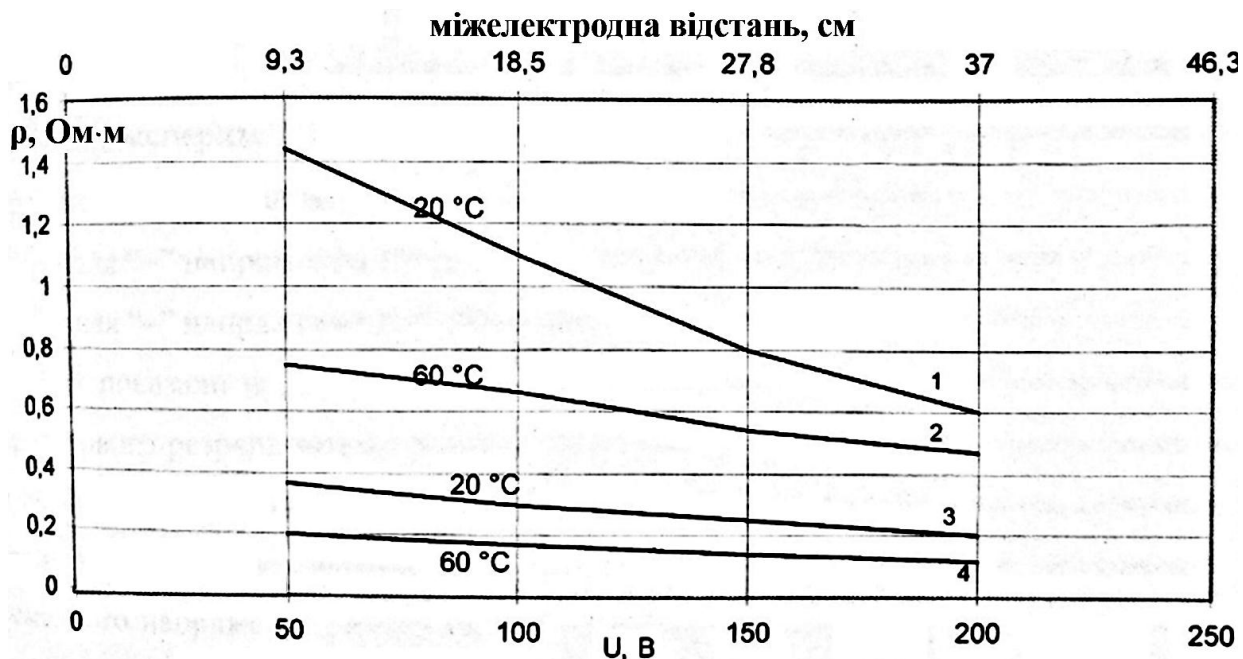


Рис.4.10. Залежність $\rho(P_v)$ за умов однакової напруженості електричного поля 5,4 В/см: 1, 2 – «-» напруга, 3,4 імпульсна та «~» напруга.

Таким чином, більшість досліджених факторів значно впливають на електропровідність середовища мікродугового розряду. Аналіз дослідних даних показує, що з погляду утворення мікродугового розряду менш енергоємними виявилися режими: 1) на «-» напрузі – $E=14,6$ В/см, $j = 0,9$ А/см², $P = 13,1$ Вт/см³; 2) на «~» напрузі – $E=18,0$ В/см, $j = 0,9$ А/см², $P = 16,2$ Вт/см³.

Як показали проведені експерименти, покращення умов формування мікродугового розряду можна досягти за рахунок використання імпульсної форми електричної напруги з підвищеною амплітудою. Питома потужність, необхідна для ініціювання розряду, в цьому випадку значно менше, ніж за умов використання постійної і змінної напруги, і становить 1,6 Вт/см³. Зниження енергоємності утворення мікродуг обумовлено введенням у зону розрядного проміжку потужності, питоме значення якої в імпульсі досягає кількох сотень кіловат. Висока напруга в імпульсі (до 1000 В) призводить до істотного підвищення щільності розподілу ліній замикання струму в об'ємі рухомих електродів, знижуючи роль шунтуючої дії оброблюваної води. Водночас покращуються техніко-економічні показники процесу обробки води в цілому.

Глава 5. МІКРОДУГОВА ОБРОБКА СТІЧНИХ ВОД У РЕЖИМІ ІМПУЛЬСНОГО ВВЕДЕННЯ ПОТУЖНОСТІ

Раніше було показано, що поліпшенню умов утворення мікродугового розряду сприяє використання імпульсної напруги підвищеної амплітуди. Імпульсна форма напруги дозволяє отримати високу щільність енергії у робочому осередку за умов більш низької загальної підведеної потужності. Підвищена напруга електроживлення та її імпульсний характер знижують енергетичні втрати, зокрема внаслідок більш швидкого механічного розриву струмових ланцюгів, що встановилися, за рахунок більш інтенсивного виділення енергії в місцях контактів.

З хіміко-технологічної точки зору режим ефективного знешкодження стоків означає наявність більш інтенсивного масообміну в системі мікродуга–стічна вода. Інтенсивність масообміну залежить як від одночасної кількості мікродуг, що визначає реакційну поверхню, так і від умов їх утворення. Так, у разі мікродугової обробки стоків на електричній напрузі промислової частоти мають місце непродуктивні витрати електроенергії на електрохімічні процеси, що призводило до виникнення буферного парогазового шару, що ускладнювало масообмін і переводило процес у дифузійну область. Використання імпульсної напруги підвищеної амплітуди зменшує тривалість передпробійної стадії розряду, що запобігає утворенню парогазового шару та забезпечує контакт саме плазмової області зі стічною водою. Таким чином, реакції протікають по поверхні мікродуги з випаровуванням та розкладанням хімічних сполук у плазмі, а також з окисненням на поверхні розділу мікродуга–стічна вода.

5.1. Імпульсна мікродугова обробка стічних вод коксохімічного виробництва у лабораторних умовах

Для визначення впливу різних факторів на якість очищення води в умовах її електроімпульсної обробки проведено серію експериментів на лабораторній установці, схему якої наведено на рис. 5.1. У металевому електроізолюваному зсередини прямокутному корпусі 1 розташовані нерухомі графітові електроди 2, проміжки між якими заповнені рухомими електродами 3 подрібненого висококарбонізованого матеріалу. Корпус забезпечений фланцевою кришкою 4 з ущільнюючою прокладкою 5 та відкидними болтами 6. У кришці передбачено штуцер 7 для установки зворотного холодильника 8. Стічну воду, що обробляється, подавали в реактор самотоком, а після обробки стік направлявся в збірник очищеної води. Принциповою відмінністю схеми очищення є користування блоку електроживлення, що забезпечує режим імпульсного подавання напруги на електроди 2 мікродугового реактора. Використана схема генератора імпульсів напруги (випрямлення трифазної напруги для заряджання силової електричної ємності зі схемою вольтодобавки та тиристорним

регулюванням тривалості імпульсу) забезпечувала регулювання тривалості імпульсів в межах 0,1–0,4 мс, частоти проходження імпульсів від 1 до 50 Гц з амплітудою від 800 до 1000 В. Визначали вплив на процес очищення стічних вод тривалості обробки, початкової концентрації домішок у стічній воді, частоти слідування та потужності електричних імпульсів, а також загального енергоспоживання. Якість очищення визначали за зміною окиснюваності, ступенем зниження концентрації фенолів і роданідів в оброблюваному стоку.

Проводили у стаціонарних умовах мікродугову обробку стічної води Харківського коксового заводу, відібраної до та після знефенолювання. Частота слідування імпульсів становила 12 Гц. Результати обробки води в залежності від тривалості та вихідної концентрації фенолів наведено в табл.5.1.

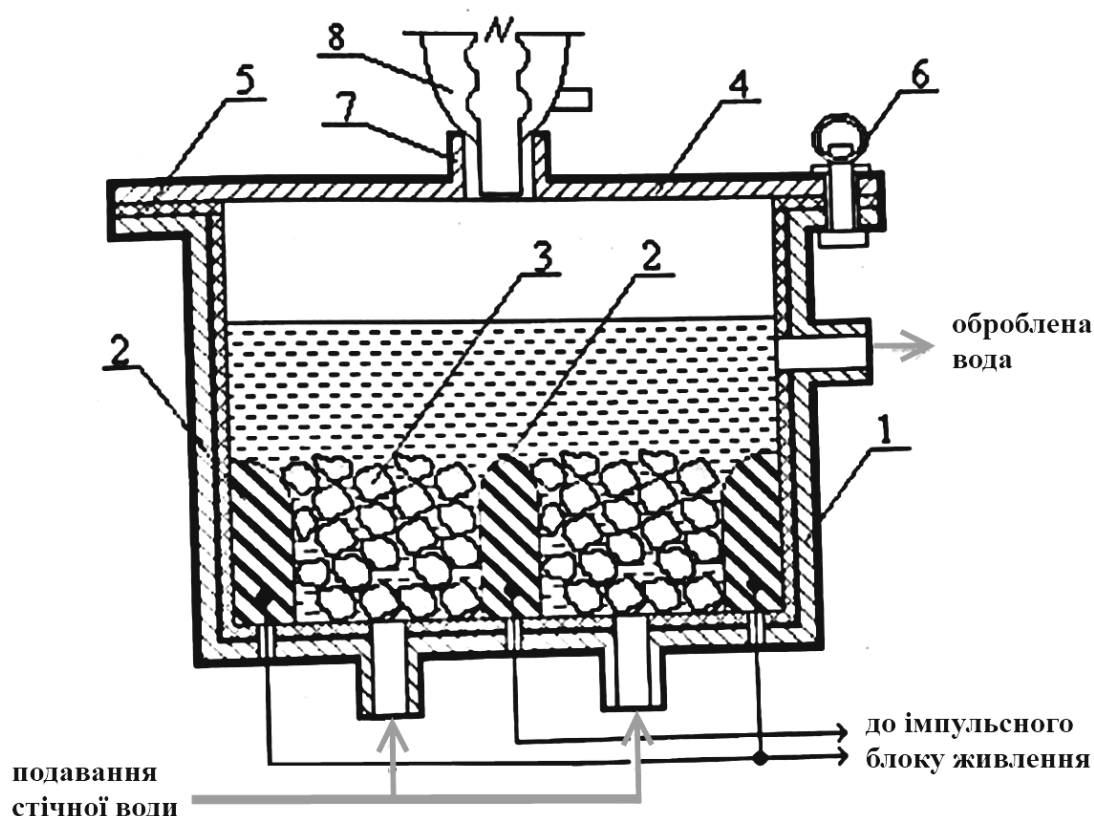


Рис.5.1. Схема лабораторної установки для мікродугового очищення стічних вод у режимі імпульсного введення потужності

Таблиця 5.1. Вплив початкової концентрації та часу обробки на глибину очищення стічної води

№ з/п	Час обробки, хв	Концентрація, мг/дм ³		Окиснюваність мгО ₂ /дм ³	Ступінь очищення, %		
		феноли	роданіди		феноли	роданіди	окисн-ть
1	0	840,0	927	2432	—	—	—
	10	308,0	870	2080	63	6,2	14
	30	194,0	487	1200	77	47,5	51
2	0	13,7	708	768	—	—	—
	10	5,5	536	712	60	24,3	7,3
	30	3,75	386	160	73,6	45,5	79,2

Порівняння результатів, отриманих під час мікродугової обробки стічної води на мережевій напрузі, табл. 3.5, дозволяє зробити висновок про підвищення ефективності процесу очищення в умовах імпульсного електроживлення. Так, в перші 10 хв імпульсної обробки концентрація фенолів зменшується на 60 %, для роданідів цей показник не перевищує 25 %. Останні 20 хв ступінь очищення від роданідів досягає 50 %, тоді як по фенолам наближається до 80%. На змінній напрузі спостерігається зворотне співвідношення ефективності очищення – як правило активніше руйнуються роданіди. Це свідчить про переважання різних механізмів протікання фізико-хімічних процесів під час мікродугової обробки в різних електричних режимах. У зоні імпульсного мікророзряду дисоціація молекул води відбувається переважно з їх руйнуванням за механізмом, описаним у розділі 2.1.

Імпульсне введення потужності дозволяє підвищити ефективність процесу очищення. Досягнуто більший ступінь деструкції фенолу при менших енерговитратах: 42 кВт·год/м³ в імпульсному режимі проти 220 кВт·год/м³ на змінній напрузі, рис.5.2. Крім того, в імпульсному режимі обробки не спостерігалось нагрівання води до температур кипіння та порушення мікродугового процесу очищення пов'язаного з означеним ефектом.

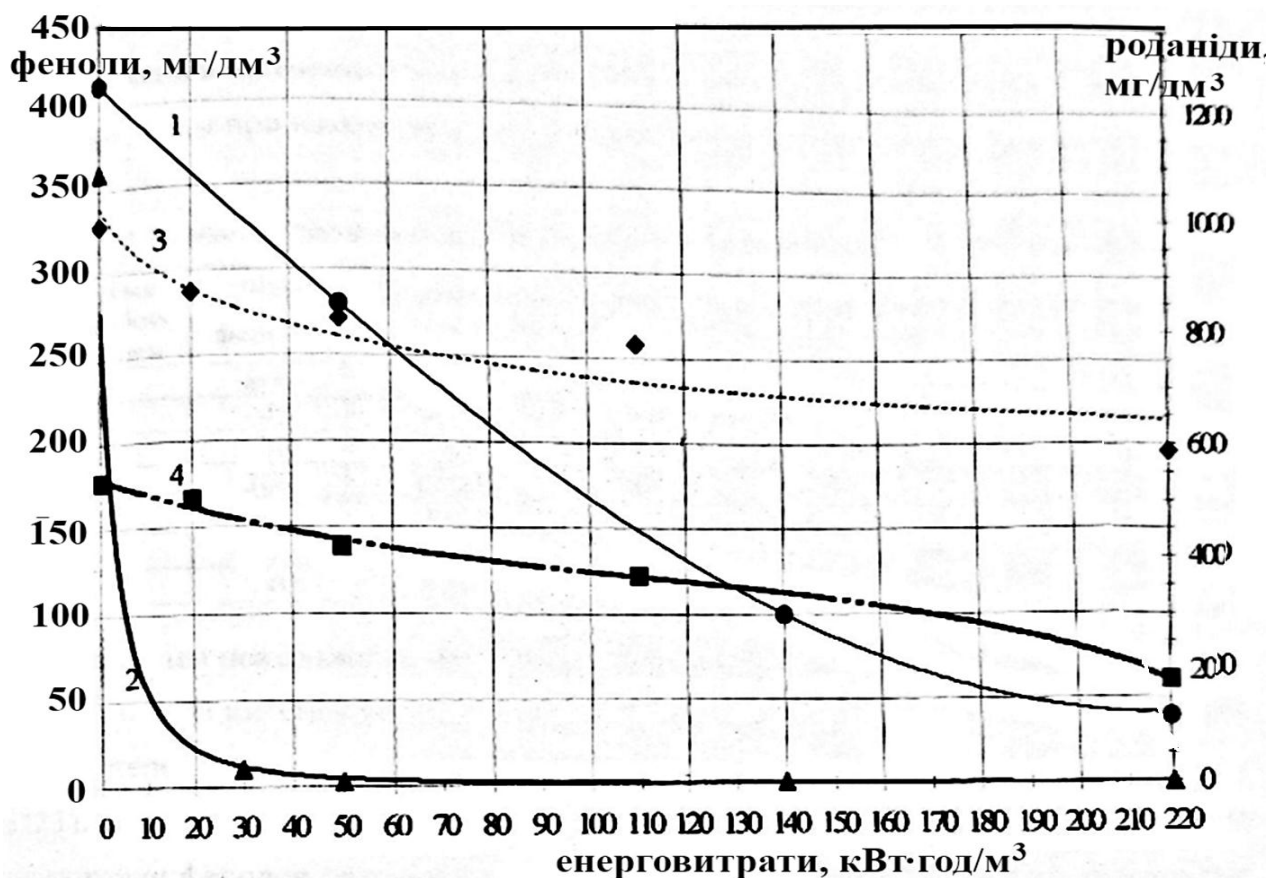


Рис. 5.2. Ефективність мікродугового очищення стічної води:
2, 4 – від фенолів; 1, 3 – від роданідів; 1, 2 – імпульсна напруга; 3, 4 – змінна напруга

Збільшення напруги джерела живлення на 25 % за тієї самої частоти проходження імпульсів та обробки протягом 30 хв призводить до збільшення глибини очищення більш ніж у 2 рази, табл. 5.2. Це пов'язано з тим, що за умови такої зміни напруги енергія, що запасається на електричній ємності, зростає на 56%, відповідно до залежності: $W = CU^2/2$.

Таблиця 5.2. Вплив напруги та енергоємності імпульсу на ефективність очищення за різних вихідних концентрацій забруднюючих домішок

№ з/п	Напруга в імпульсі, кВ	Концентрація, мг/дм ³				Окиснюваність, мгО ₂ /дм ³		Ступінь очищення, %		
		феноли		роданіди		мгО ₂ /дм ³		феноли	роданіди	окисн-ть
		вих.	30 хв	вих.	30 хв					
1	0,8	840	194	927	487	2432	1200	77,0	47,5	51
	1,0		90		178		040	89,3	81,0	57
2	0,8	13,7	3,75	708	386	768	160	73,6	45,5	79
	1,0		2,65		102		<1	80,7	85,5	>99

Дані, наведені у таблиці показують, що у всіх випадках помітно значне покращення ефективності очищення, а за показником «окиснюваність» під час обробки попередньо знефеноленої води досягнуто практично повне очищення за той же час обробки. Останнє свідчить про інтенсивне видалення й інших хімічних сполук.

Практично повне очищення від фенолів і суттєве видалення роданідів в проточному режимі обробки стоку досягнуто за результатами дослідження впливу частоти слідування імпульсів електроживлення. Найкращі результати обробки, отримані за умови напруги джерела живлення 1 кВ та частоти імпульсів 24 Гц, наведено в табл. 5.3 (порівняно з очисткою на частоті імпульсів 12 Гц).

Таблиця 5.3. Імпульсна мікродугова обробка стічних вод на лабораторній установці за різної частоти слідування імпульсів електроживлення

Частота, Гц	Час обробки, хв	Концентрація, мг/дм ³		Окиснюваність, мгО ₂ /дм ³	Ступінь очищення, %		
		феноли	роданіди		феноли	роданіди	окисн-ть
12	0	840	927	2432	–	–	–
	30	45	438	1184	94,6	53,6	51,3
	90	16	182	320	98,1	80,5	87,0
24	0	360	1240	880	–	–	–
	20	2,6	840	384	99,3	32,3	56,5
	60	1,0	300	<1	99,7	75,8	>99
	90	0,5	120	<1	99,9	90,3	>99

Дані таблиці показують, що збільшення частоти проходження імпульсів вдвічі значно інтенсифікує процес очищення. Так, на частоті 24 Гц уже в перші 20 хв обробки ступінь очищення від фенолів становить 99,3% (див. також рис. 5.3), у той час як на частоті 12 Гц ступінь очищення 98,1% досягається лише за 1,5 год. Тенденція зниження концентрації фенолів зберігається у разі обробки

вод як з великим, так і з незначним вмістом фенолів. Показана можливість практично повного видалення фенолів і досягнення високого ступеня зниження показника «окиснюваність». При цьому отримано рівень видалення роданідів понад 90 %.

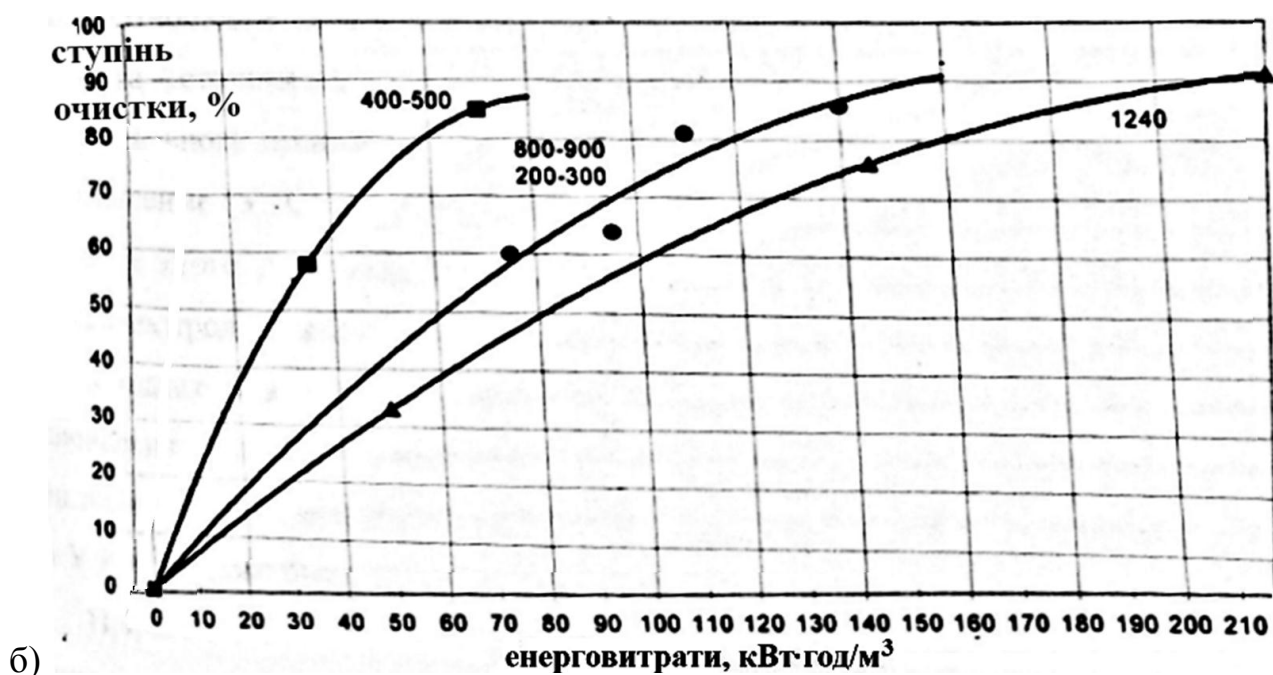
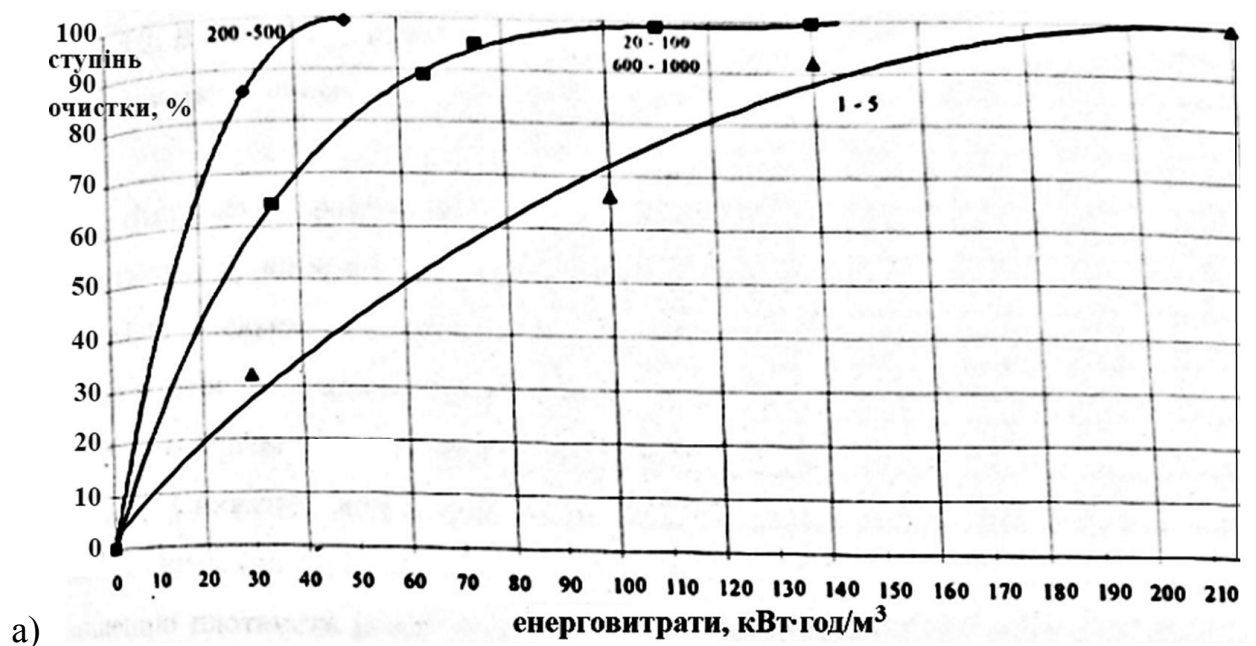


Рис. 5.3. Інтенсивність мікродугового очищення промислового стоку КХВ

а) вихідна концентрація фенолів 1–5, 20–100, 200–500, 600 – 1000 мг/дм³,

б) вихідна концентрація роданідів 200–300, 400–500, 800–900, 1240 мг/дм³

Відзначимо також пряму залежність зменшення відносного показника очищення (в г/кВт·год) із зменшенням початкової концентрації домішок. Це пояснюється зниженням ймовірності зіткнень активних компонентів, що утворилися в процесі деструкції, із молекулою забруднюючої речовини. У зв'язку з цим збільшується ступінь рекомбінації активних дисоційованих та

іонізованих молекул. У той же час, у разі значних початкових концентрацій (більше 2 г/дм^3) може знизитися глибина очищення або знадобиться значне збільшення енергетичних витрат для підтримки глибини очищення на заданому рівні внаслідок нестачі кількості активних компонентів. Таким чином, можна визначити діапазон концентрацій забруднюючих домішок стічних вод, що дозволяє ефективно проводити мікродугове очищення з мінімальними витратами енергії.

Так, процес видалення роданідів зі стічних вод протікає більш інтенсивно за х вихідних концентрацій $400\text{--}600 \text{ мг/дм}^3$, рис. 5.36. Мікродугове руйнування фенолів здійснюється з меншими витратами електроенергії у діапазоні їх вихідних концентрацій у складі стоку $200\text{--}500 \text{ мг/дм}^3$, рис. 5.3а. Висока інтенсивність процесу видалення фенолів зберігається й за інших досліджених концентрацій.

За існуючими даними електрохімічне очищення стічних вод від фенолів і роданідів протікає ефективно лише за малого вмісту однієї з цих компонент у складі стоку [80]. На відміну від цього, виконані нами дослідження показали, що мікродугова обробка забезпечує високу ефективність очищення незалежно від співвідношення вмісту в стічній воді фенолів та роданідів.

Характеризуючи імпульсне мікродугове очищення в цілому, можна відзначити, що порівняно з аналогічним процесом на мережевій напрузі досягається більш глибокий ступінь очищення, рис. 5.3, до мінімуму знижується частка енергії на непродуктивне нагрівання води та покращуються енергетичні показники процесу очищення стічних вод. Ступінь очищення стічної води від фенолів за допомогою імпульсного мікродугового розряду досягає 90% вже за умов витрати електроенергії $15 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$, тоді як мікродугова обробка на змінному струмі дозволяє отримати 50% очищення тільки у разі витрати $220 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$ стоку[133].

5.2. Вплив властивостей рухомих електродів реактора на процес мікродугового очищення стічних вод.

Імпульсний режим організації мікродугового розряду дозволяє здійснювати цей процес з найнижчими витратами енергії. Як показано у розділі 4.2, питома електрична потужність, що відповідає виникненню мікродугового розряду у водному середовищі, в цьому випадку становить $1,6 \text{ Вт/см}^3$, проти 13 і 16 Вт/см^3 для джерел змінного і постійного струму, відповідно [128]. Зниження енергоємності утворення мікродуг обумовлено застосуванням високої напруги (до 1 кВ) та потужності в імпульсі (до 1 МВт), що приводить до підвищення щільності розподілу ліній струму та до більш швидкого пробією опорів перехідних контактів у засипу об'ємного електрода.

Співвідношення електричних опорів у системі об'ємний електрод-мікродуга-стічна вода також регулює енергоємність утворення мікродуг. Для

нормального технологічного режиму необхідно, щоб питомий електроопір (ПЕО) об'ємного електрода був набагато меншим за ПЕО стічної води. Крім цього, частка електроопору об'ємного електрода в системі «об'ємний електрод-мікродуга» має бути максимально знижена для зменшення непродуктивного тепловиділення. Тому виникає питання, пов'язане з раціональним підбором матеріалу для об'ємного електрода: матеріал для досягнення цієї мети повинен мати зносостійкість, термохімічну стійкість, низький ПЕО, а також бути доступним і недорогим.

На практиці важко підібрати матеріал, що повністю відповідає всім вищевказаним вимогам. Як показали проведені експерименти, об'ємний електрод, виконаний насипом сталевих кульок, має схильність до електрозварювання окремих частинок, що порушує технологічний режим та створює небезпеку короткого замкнення. Останнє може також спостерігатися в результаті ущільнення перехідних контактів у нижніх шарах об'ємного електрода, причому тим більше, чим більша густина матеріалу рухомих електродів (або уявна густина для поруватих матеріалів). У процесі очищення можливе також розчинення металу електродів електрохімічним шляхом та ерозія електродів під впливом агресивного середовища стічної води, пінч-ефекту, плазми електророзрядів (високий тиск – десятки МПа, температури – $1-2 \cdot 10^4$ °C). В результаті цих процесів у воду, що очищається, вноситься додаткове забруднення. Більшість із зазначених недоліків властиві мікродуговій обробці із застосуванням різних металів у якості електродів. Таким чином, незважаючи на низьку величину ПЕО, метал як матеріал для рухомого електрода не задовольняє більшості технологічних вимог. Досвід показує, що доцільніше застосування твердих висококарбонізованих матеріалів. Хоча, звертаємо увагу, існують дослідження щодо мікродугового отримання коагулянту для видалення неорганічних забруднень за умови застосування рухомих електродів з металеві стружки [99].

У літературі [135] описані мікродугові реактори для піролізу рідких вуглеводнів з об'ємним електродом, виконаним насипом графітових кульок. Графіт має достатню хімічну стійкість у середовищі стічної води та високу електропровідність. Використання графіту обмежується відносно високою вартістю цього матеріалу, необхідністю заміни електродів внаслідок їх ерозії під дією мікророзрядів та значною густиною, що визначає надмірне ущільнення перехідних електричних контактів. Однак ряд позитивних властивостей вуглецевих речовин змусили провести пошук дешевшого матеріалу на основі карбону. Для організації процесу мікродугового очищення стічних вод у коксохімічному виробництві перспективне застосування у якості об'ємного електрода металургійного коксу дрібних фракцій (< 10 мм), як малозастосовного відходу виробництва. Хоча кокс за величиною ПЕО дещо поступається графіту, але за зносостійкістю конкурує з ним.

Оскільки якість коксу коливається в широких межах, виникла необхідність оцінки його властивостей і вибору методу, що дозволяє найбільш адекватно зіставляти властивості коксу з технологічними вимогами процесу очищення стічних вод. З відомих на сьогоднішній день методів оцінки якості коксу найбільш повно дозволяє це зробити термомеханохімічний метод, у якому теж реалізується мікродуговий режим [136]. Сутність методу полягає в випробуванні проби коксу крупністю 6–10 мм масою 200 г в перфорованому барабані, що обертається. Температурний режим обробки забезпечується шляхом прямого електронагріву проби струмом промислової частоти. Апарат передбачає можливість проведення реакцій у середовищі CO_2 або повітря за температур 1050 і 600 °С, відповідно. В межах даного методу оцінки якості коксу визначають його реакційну здатність, термомеханічну міцність і інтенсивність стирання. Можлива також оцінка ПЕО засипу коксу у режимі мікророзряду.

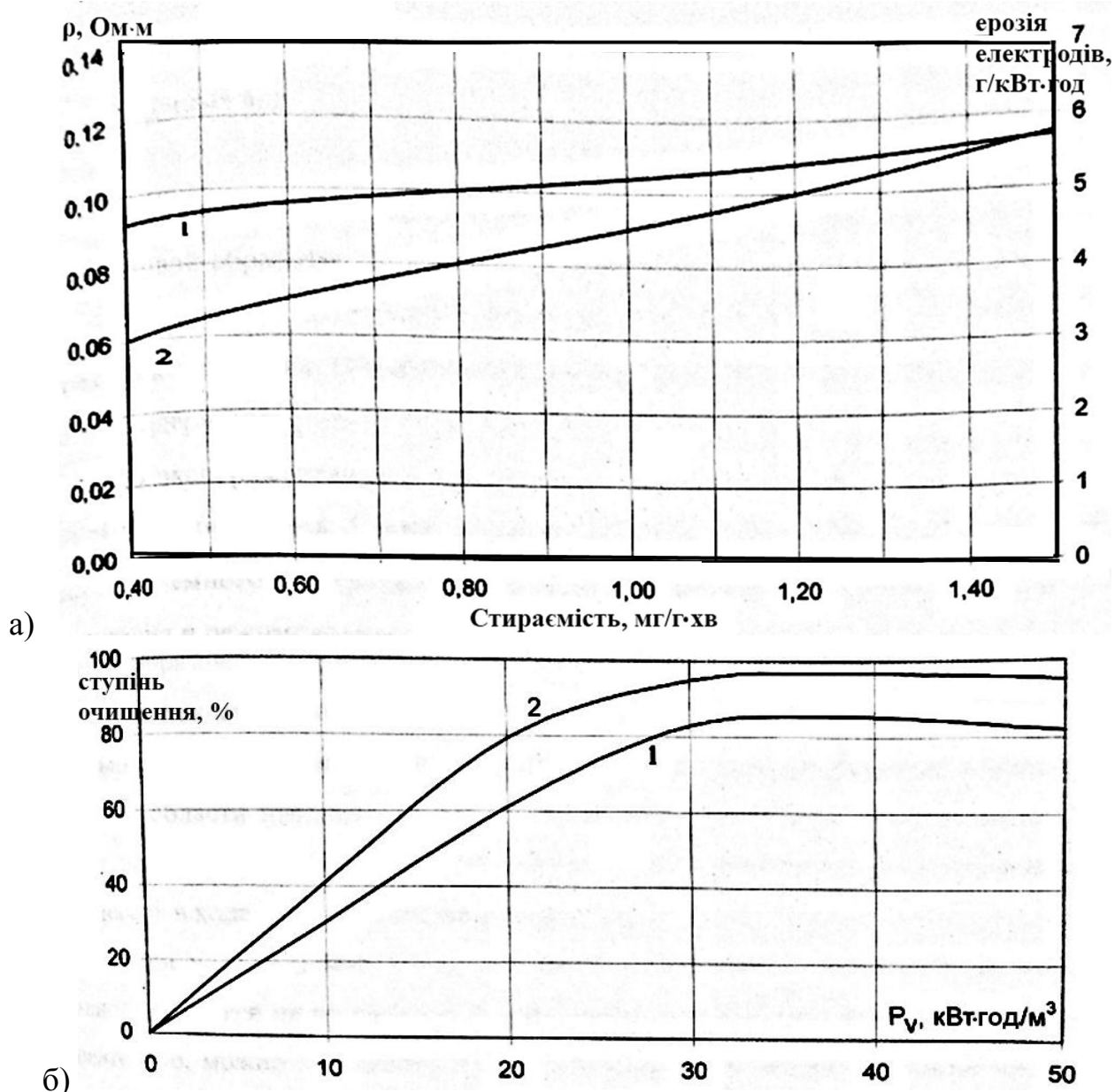
Проведені дослідження на зазначеному апараті показують, що потужність утворення стабільного мікророзряду на змінній напрузі в сухому засипі коксу становить 1 Вт/см³, проте вплив електроопору перехідних контактів на величину ПЕО мікродугового шару зберігається аж до 4–5 Вт/см³. Нагрівання у межах методу оцінки якості коксу ведеться на потужностях 4–4,5 Вт/см³, тобто. в умовах достатніх для того, щоб вважати електроопір перехідних контактів коксів як такий, що вже встановився за величиною і не змінює співвідношення вимірюваних ПЕО. Осцилографування струму одиничного мікророзряду показало, що електроопір мікродуг становить близько 50% загального електроопору системи об'ємний електрод-мікродуга.

Дослідження мікророзряду показало [128], що в процесі його розвитку (збільшення потужності) зниження ПЕО засипу коксу відбувається аж до 0,2 Ом·м, після чого ця величина залишається практично стабільною. Отримана величина говорить про можливість організації мікророзряду у середовищі стічної води (стік КХВ перед біохімоочищенням), вимірюване ПЕО якої лежить у межах від 2 до 1 Ом·м в інтервалі температур 20–70 °С. Але для зниження втрат потужності потрібен кокс із меншим ПЕО. В результаті оцінки якості ряду промислових коксів за описаною вище методикою знайдено кокси з величиною ПЕО мікродугового шару близько 0,06 Ом·м, застосування яких дозволяє скоротити втрати потужності, зумовлені провідністю води, з 20–45% до 7–13 %.

Для оцінки якості коксу, як матеріалу для об'ємного електрода, обрано електротермічний процес з використанням повітряного середовища, оскільки він повніше відтворює окисні умови, що виникають під час мікродугового розряду у воді. Основним окисним агентом обох випадках є кисень. Під час оцінки якості коксу підтримання необхідної температури 600 °С проводиться в діапазоні потужностей 1–5 Вт/см³, характерних і для мікродугового процесу очищення стічних вод з імпульсним режимом електроживлення. Мікродуговий розряд у водному середовищі на імпульсній напрузі виникає за питомої потужності 1,6 Вт/см³.

Вплив мікродуг є основним температурним фактором та джерелом хімічно-активних реагентів, що зумовлює протікання хімічних реакцій та знижує міцність частинки коксу: $O_2 + 2C \rightarrow 2CO$; $O_2 + 2CO \rightarrow 2CO_2$; $CO_2 + C \rightarrow 2CO$.

Руйнування коксу відбувається також у результаті сублімації карбону коксу в каналі мікророзряду. Наведений механізм підтверджується аналізами газу та очищеної води, отриманих у процесі мікродугової обробки стічних вод. Леткі продукти містять 36,6 % CO , 3,2 % CO_2 та 0,5 % O_2 , а в очищеній воді присутній дрібнодисперсний графіт. Сумарна витрата карбону електродів під час мікродугової обробки водного середовища становить 4–6 г/кВт·год, рис. 5.4а, та залежить від якості коксу, використаного для організації об'ємного електрода.



Витрата речовини карбонових електродів прямопропорційно пов'язана з величиною стирання коксу, причому чим менше цей показник у коксу, тим більша його електропровідність, як це впливає з рис. 5.4а. У свою чергу, застосування електропровідних коксів дозволяє скоротити втрати підведеної потужності, підвищити ККД установки та інтенсифікувати процес очищення, рис. 5.4б [137]. Наведені дані показують, що на коксі з ПЕО мікродугового шару 0,06 Ом м ступінь очищення стічної води від роданідів досягає 97 % за підведеної питомої електричної потужності $P_v > 40$ кВт·год/м³. Такий ступінь очищення на коксі з ПЕО мікродугового шару 0,2 Ом·м не досягається через порушення мікродугового режиму процесу очищення вже за потужності $P_v = 30$ кВт·год/м³ внаслідок закипання води.

За результатами дослідження великого ряду промислових коксів встановлені найкращі показники якості для організації процесу мікродугового очищення стічних вод. Комплексний метод оцінки властивостей коксу дав такі чисельні значення показників якості: реакційна здатність 16,6 %. термомеханічна міцність 81,6%, стирання 0,39 мг/г хв. Використання коксу з такими показниками якості забезпечує організацію ефективної мікродугової обробки води завдяки підтриманню ПЕО мікродугового шару 0,06 Ом·м.

5.3. Дослідження ефективності введення потужності в процесі мікродугового очищення стічних вод

Для оцінки ефективності використання електричної потужності під час мікродугової обробки води було проведено дослідження впливу на процес очищення геометричних розмірів реактора, витрати води, що очищається, і питомих витрат електроенергії. Обробці піддавали розчин NaCNS з концентрацією, характерною для вмісту роданідів у загальнозаводському стоці КХВ – 400 мг/дм³.

Для проведення комплексного експериментального дослідження було змонтовано лабораторну установку з дослідженням ряду реакторів, рис. 5.5. Найбільш універсальним у плані проведених досліджень виявився реактор, який дозволяв змінювати міжелектродну відстань і висоту об'ємного електрода, а також досліджувати різні варіанти схем електроживлення та режими мікродугової обробки, рис. 5.5в.

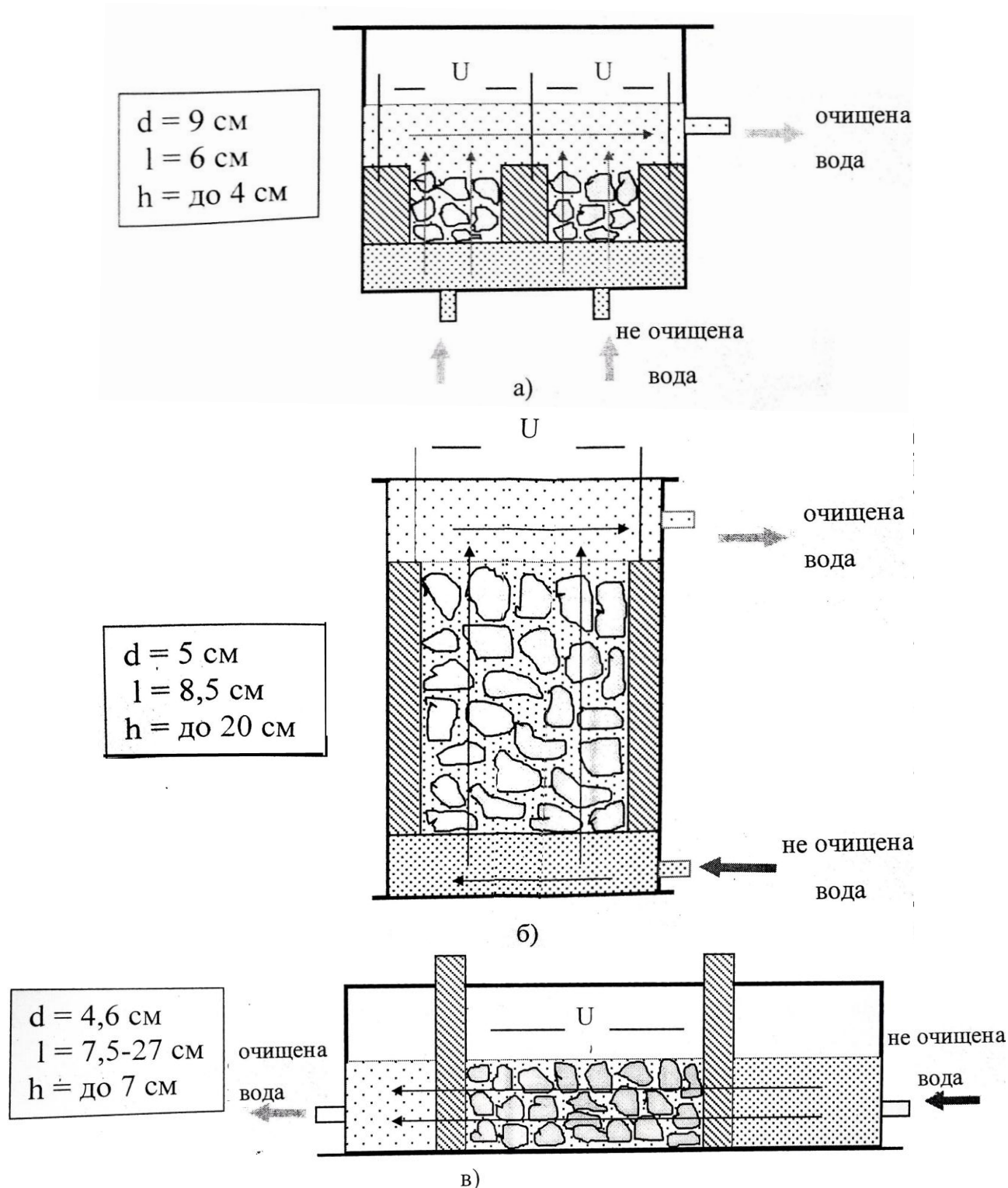


Рис. 5.5. Досліджені варіанти конструкцій мікродугових реакторів:
 а) та б) вертикальної подачі води; в) горизонтальної подачі води на очищення;
 d – ширина комірки; l – міжелектродна відстань; h – висота об'ємного електроду

Проведені дослідження дозволили співвіднести питому витрату енергії, що витрачається на утворення мікророзряду, з ефективністю очищення. На рис. 5.6.а показані залежності ступеня очищення від потужності, що вводиться в робочу зону за допомогою різних джерел напруги [128].

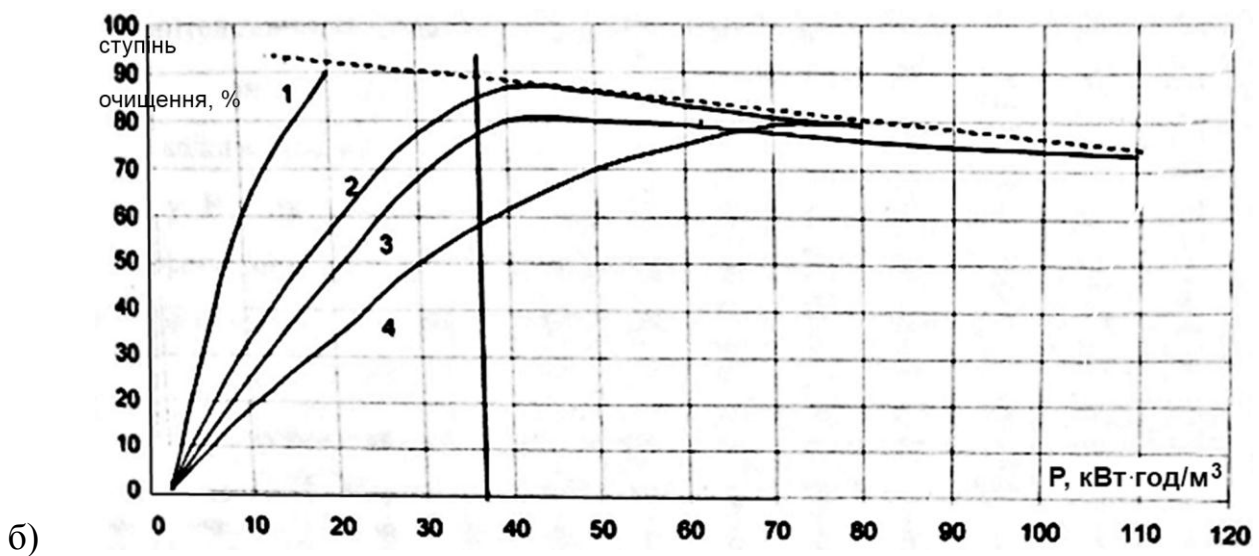
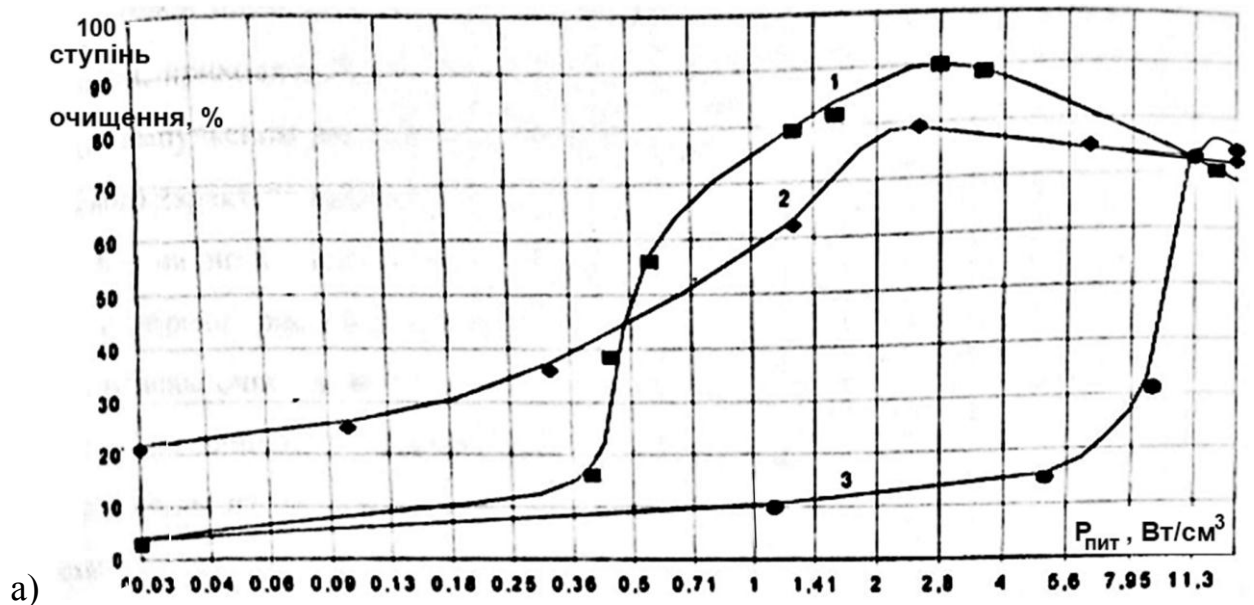


Рис. 5.6. Ефективність мікродугове очищення розчину роданідів:

а) вплив щільності введення потужності в мікродугову комірку: 1 – імпульсний режим; 2 і 3 – постійний і змінний струм; б) вплив довжини шляху обробки води за імпульсного режиму введення потужності: 1 – 2×20 см; 2 – 17 см; 3 – 12 см; 4 – 27 см, пунктир показує обмеження ефективності очищення, пов'язане з випаровуванням води

Наведені дані показують, що в домікродуговій області спостерігається порівняно високий ступінь знешкодження розчинів роданідів тільки на постійній напрузі. Це свідчить про важливу роль електрохімічних процесів під час обробки стічних вод для певного класу сполук. За умов питомої потужності, що відповідає початку мікророзряду, інтенсивність очищення на постійній і змінній напругах вирівнюється. Отже, можна зробити висновок, що на змінній напрузі реакції протікають, головним чином, за механізмами термодеструкції, а також вторинних процесів за рахунок активних елементів, що поставляються плазмою в об'єм рідини. Як і на змінній напрузі, утворення мікророзряду в імпульсному режимі підведення потужності супроводжується різкою інтенсифікацією процесів очищення, але за істотно менших питомих потужностей.

Характер кривих зростання ступеня очищення на змінній та імпульсній напругах дозволяє уточнити питому потужність утворення мікророзряду: в імпульсному режимі – $0,45 \text{ Вт/см}^3$, на змінній напрузі – 10 Вт/см^3 . За умов мікродугової обробки розчину помітно зростання ступеня очищення зі збільшенням питомої потужності обробки, що особливо помітно для імпульсного режиму введення потужності. Це підтверджує важливу роль імпульсного характеру напруги під час мікродугової обробки водних середовищ.

Залежності зростання ступеня очищення за умов збільшення енерговитрат, рис.5.6б, також показують, що з розрахунку на 1 м^3 оброблюваної води спостерігається зростання глибини очищення у всіх режимах обробки аж до рівня, відзначеного пунктирною лінією. Відсутність подальшого зростання ступеня очищення пояснюється втратами води під час закипання розчину разом з газоподібними продуктами термохімічних реакцій, а також порушенням мікродугового режиму обробки.

Високу ефективність процесу під час імпульсного введення потужності підтверджують і результати очищення води від роданідів у проточному режимі. Інтенсивність очищення зростає зі збільшенням довжини реакційної зони та за збереження однакових об'єму мікродугової комірки та густини енергії, що підводиться, рис. 5.7, табл. 5.4.

Таблиця 5.4. Технологічні показники ефективності видалення NaCNS із розчину

Витрата електроенергії, кВт·год/м ³	Ступінь очищення, %	Кінцевий вміст NaCNS, мг/дм ³	Міжелектродна відстань, см	Щільність потужності в реакторі, Вт/см ³	Питоме навантаження об'єму реактора потоком води, дм ³ /год·см ³	Нагрів води ΔT, °C
20	46,5	214	6	0,92	0,046	40
	54,5	182	17	2,05	0,102	35
	56,0	176	8,5	1,96	0,098	45
	90,0	60	7	2,8	0,143	35
27	45,5	218	27	1,28	0,049	30
	50,0	200	6	1,24	0,046	—
	65,5	112	12	2.9	0,109	60
	81,7	73	17	2.81	0,102	50
67	72,8	109	12	2.9	0,043	75
	79,0	84	27	1.29	0,019	75
	81,7	73	22	1.58	0,024	70

Зростає ступінь очищення й за умов збільшення часу проходження води крізь робочий мікродуговий простір. За таких умов підвищується рівномірність обробки водного розчину. Ефективність очищення сильно залежить від швидкості потоку води та потужності, що припадають на одиницю робочого об'єму реактора, табл. 5.4, рис. 5.8.

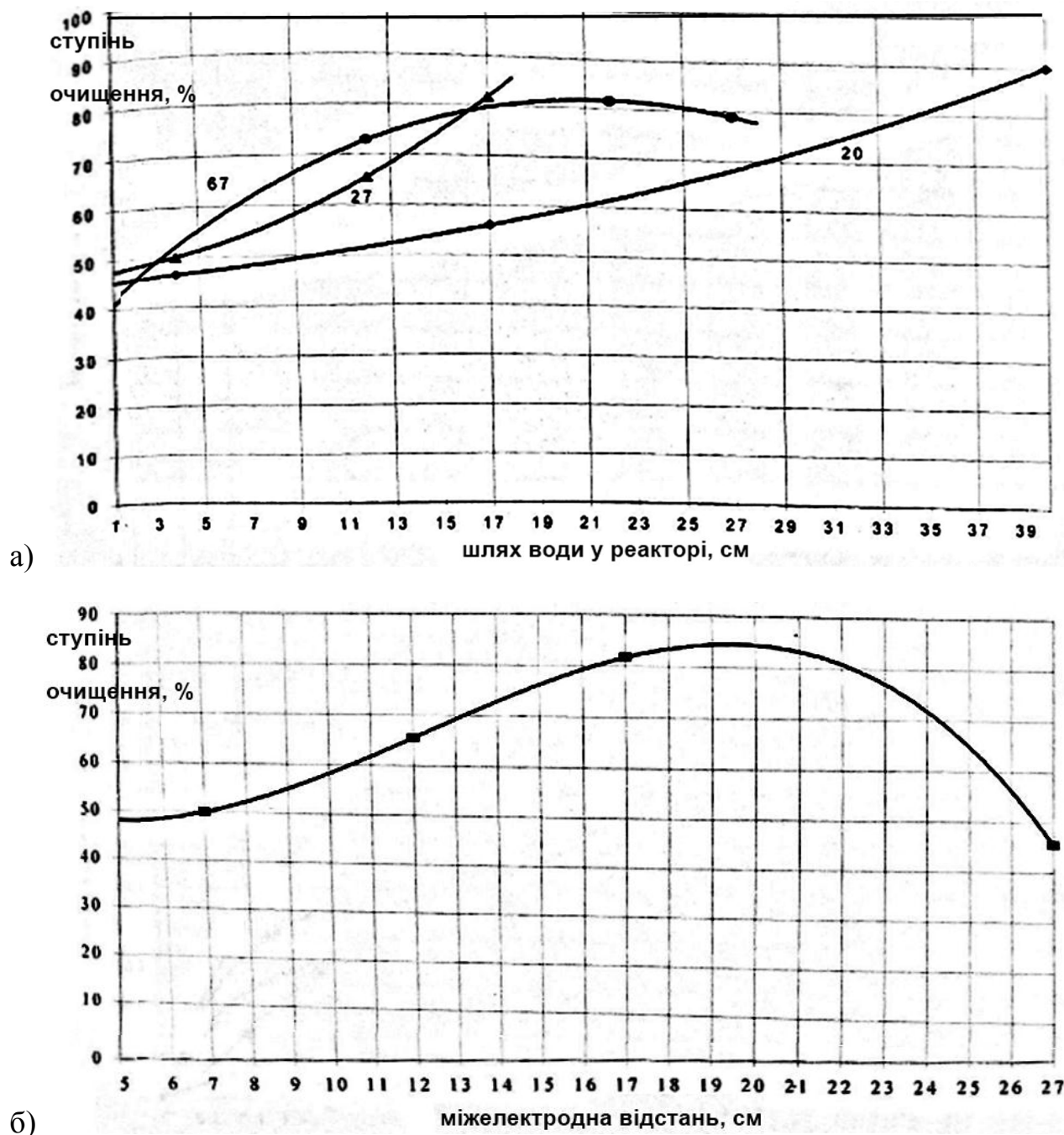


Рис. 5.7. Залежність ступеню очищення стічної води від параметрів мікродугового реактору: а) вплив довжини шляху води в реакторі для витрат електроенергії – 20, 27, 67 кВт·год/м³; б) вплив відстані між струмопідвідними електродами за витрати електроенергії 27 кВт·год/м³

За умов обраної величини робочої напруги ефективність очищення регулюється міжелектродною відстанню. У разі її збільшення знижуються щільність розподілу та активність мікродут за рахунок зменшення ролі термохімічного фактору. На малих міжелектродних відстанях потужний розряд порушує мікродуговий процес.

Баланс густини потужності в реакторі та навантаження реактора по потоку води визначає оптимальний режим процесу знешкодження розчину: максимальний ступінь очищення при мінімальних енерговитратах. Дані

табл. 5.4. показують, що найбільш ефективно і з найменшими енерговитратами процес очищення протікає за умови питомій потужності 2,8 кВт·год/см³ об'ємного електрода.

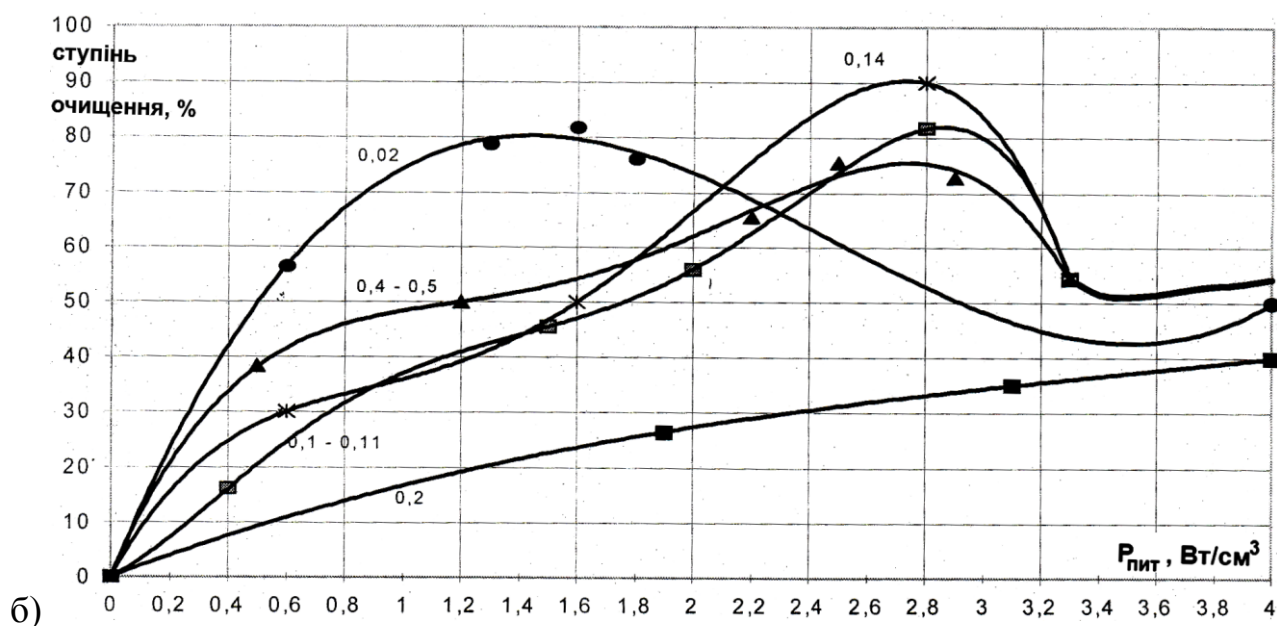
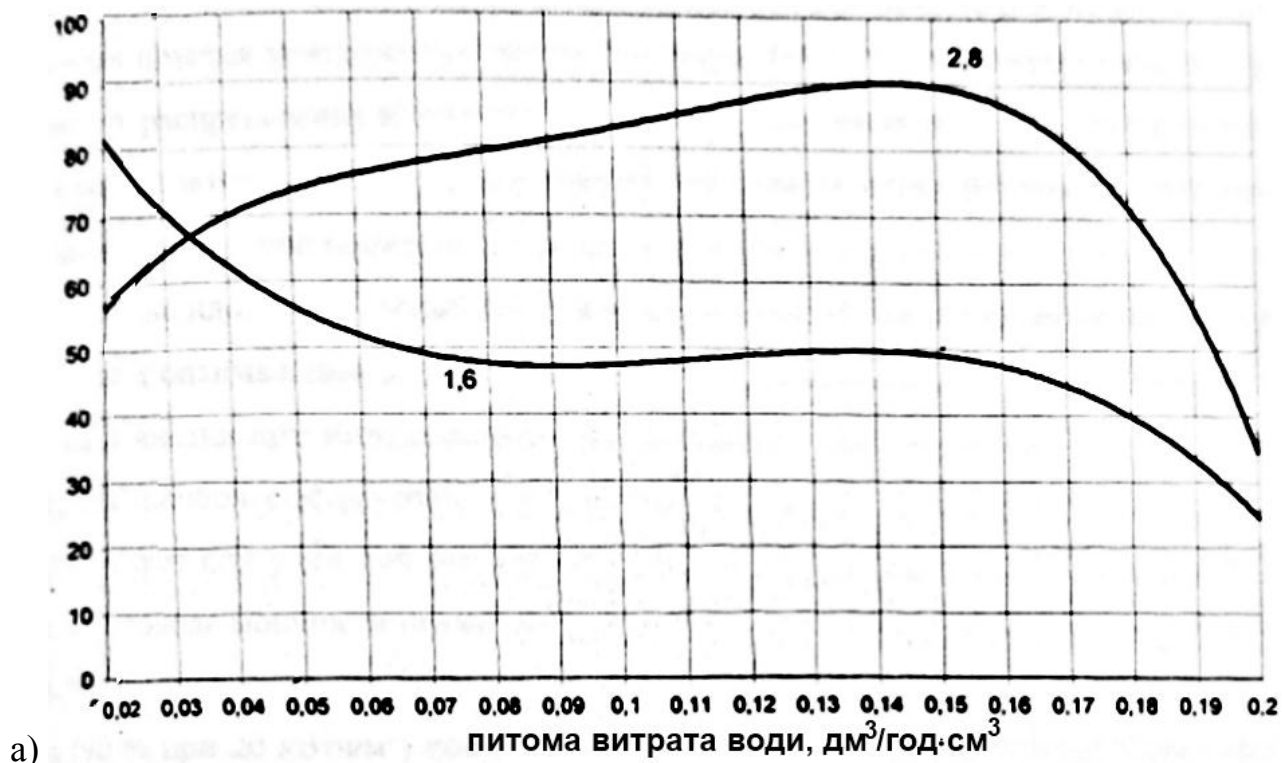


Рис.5.8. Залежність ступеню очищення від параметрів введення у реактор:
 а) води – за питомої потужності електроживлення 1,6 та 2,8 кВт·год/см³;
 б) електроживлення – за питомої витрати води: 0,02, 0,04–0,05, 0,1–0,11, 0,14 та 0,2 дм³/год см³.

Ефективність введення потужності підвищується, як правило, зі збільшенням питомої витрати води, що подається на очищення. Найкращі результати видалення роданідів (90% при 20 кВт·год/м³) отримані в умовах

витрати води $0,14 \text{ дм}^3/\text{год} \cdot \text{см}^3$. Використані питомі показники режимів мікродугового очищення дозволяють зіставляти результати обробки води апаратах різної конструкції. Відносна похибка середнього арифметичного результатів дослідів з однаковими питомими режимами обробки за довірчої ймовірності 0,05 не перевищує 6%. Варіаційний розмах отриманих даних (не більше 2,5%) укладається у межі розрахованої похибки непрямих вимірювань, див. розділ 3.3.

У разі питомої витрати води близько $0,2 \text{ дм}^3/\text{год}$ інтенсивність очищення знижується через порушення режиму мікорозрядів потоком води (рис. 5.8.).

Обробка результатів імпульсного мікродугового очищення в середовищі програми «Excel» дозволила зробити апроксимацію отриманих даних поліноміальним рівнянням п'ятого порядку з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,8609$:

$$K = 0,5339X^5 - 7,815X^4 + 45,888X^3 - 130,87X^2 + 168,76X$$

де K – ступінь очищення, %; X – узагальнений параметр, $X = P_v \sqrt[4]{L/k_1} / \sqrt{W_v/k_2}$; P_v – питома потужність, $\text{Вт}/\text{см}^3$; L – міжелектродна відстань, см ; W_v – питома витрата води, $\text{дм}^3/\text{год} \cdot \text{см}^3$; $k_1 = 27$ – максимальна міжелектродна відстань; $k_2 = 0,01$ – мінімальна питома витрата води.

Існують екстремальні зони в ході кривих ступеня очищення, що забезпечують високу глибину обробки і при інших питомих витратах води, одна має місце при більш високих витратах електроенергії (див. рис. 5.8. і табл. 5.4). В умовах питомої потужності $2,81 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{см}^3$ та витрати води $0,102 \text{ дм}^3/\text{год} \cdot \text{см}^3$ ($27 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^3$) отримано ступінь очищення 81,7%. Як видно за даними табл. 5.4, зменшення питомої витрати води призвело до її нагрівання та зниження ефективності очищення. Цей факт відповідає розрахунковому характеру зміни ККД введення потужності в електричний розряд залежно від температури стічної води, що обробляється. Зниження ККД очищення відбувається через підвищення питомої електропровідності стічної води при її нагріванні і відповідного збільшення непродуктивного електричного струму. Шунтуючу роль води підтвердив експеримент із наявністю шару води над шаром рухомих електродів. Ступінь очищення, отримана при співвідношенні шару рухомих електродів і води 1:3, на порядок менше досягнутої при співвідношенні цих параметрів 1:1.

Враховуючи достатньо високу ефективність очищення розчинів роданідів у домікродуговій області на постійній напрузі, рис.5.6а, досліджено можливість комбінованого електричного впливу на оброблювану воду. До реактора підводилася імпульсна напруга в найбільш ефективному режимі, визначеному раніше, рис. 5.8б, та постійна напруга в режимі малої потужності. Однак очікуваного ефекту істотного підвищення глибини очищення не було виявлено. Це пов'язано з розбіжністю виявлених екстремальних режимів. Імпульсне мікродугове очищення, як було зазначено, найбільш ефективно реалізується у

режимі питомої потужності $2,81 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{см}^3$ за умови питомої витрати подавання води на обробку $0,1\text{--}0,14 \text{ дм}^3 / \text{год} \cdot \text{см}^3$. Ефективні режими постійного струму характеризуються питомою потужністю $0,5\text{--}1 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{см}^3$ за умови питомої витрати води $0,02\text{--}0,04 \text{ дм}^3 / \text{год} \cdot \text{см}^3$. Експеримент виявив залежність інтенсивності очищення змінним струмом від напрямку потоку на прикладі розчину NaCNS , що піддавався очищенню. За інших рівних умов та співнаправленості потоку з електричним струмом ступінь очищення підвищується, тобто. процес переходить у кінетичну область. Процес імпульсної мікродугової обробки не залежить від напрямку потоку, а отже проходить у кінетичній області. Порівняння процесів очищення в імпульсному режимі та на постійному струмі показує, що в системі рухомих електродів глибше очищення дозволяє зробити перший метод. Крім цього, співвідношення питомих характеристик процесу очищення для режимів, що розглядаються, обумовлює у разі здійснення очищення на постійному струмі габарити реактора потрібні в 4–5 разів більше, ніж у випадку імпульсного мікродугового розряду.

За результатами лабораторних та стендових досліджень процесу мікродугової обробки стічних вод коксохімічного виробництва можна зробити висновок про можливість його глибокого очищення. Як показують розрахунки, підтверджені проведеними експериментами, ефективність очищення значно підвищується у разі використання для процесів деструкції напруги імпульсної форми та більш електропровідних коксів для влаштування рухомого об'ємного електроду. Імпульсне мікродугове очищення дозволяє повністю видаляти зі стічних вод феноли та і забезпечує суттєве руйнування роданідів.

Виходячи з необхідності підвищення інтенсивності видалення роданідів проведено додаткове дослідження на основі розчину NaCNS з визначення технологічних характеристик режиму обробки, що дозволяють знизити енергетичні витрати на процес очищення. Найбільш ефективними виявилися режими обробки з наступним діапазоном характеристик: густина потужності в реакторі – $2,6\text{--}2,9 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{см}^3$, питома витрата води – $0,1\text{--}0,14 \text{ дм}^3 / \text{год} \cdot \text{см}^3$, міжелектродна відстань – $16\text{--}22 \text{ см}$, шлях води в реакторі – $17\text{--}40 \text{ см}$, електропровідність коксового рухомого електроду у режимі мікродугового шару – $0,06 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, фракція коксу – $5\text{--}7 \text{ мм}$. Концентрація фенолів і роданідів у стоку, що забезпечує інтенсивний процес очищення, становить близько $400 \text{ мг} / \text{дм}^3$. Зазначені характеристики режиму обробки і стоку, що очищається, забезпечують ступінь очищення по фенолам 99%, по роданідам 95% за умов витрати електроенергії $20\text{--}27 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{м}^3$.

Глава 6. ДОСЛІДЖЕННЯ НА ДОСЛІДНІЙ УСТАНОВЦІ МІКРОДУГОВОЇ ЕЛЕКТРОІМПУЛЬСНОЇ ОБРОБКИ СТІЧНИХ ВОД

6.1. Дослідна установка мікродугового очищення стічних вод

За результатами проведених досліджень розроблена дослідна установка, рис. 6.1, мікродугового очищення стічних вод, що включає наступні основні вузли: реактор, блок імпульсного електроживлення, блок контрольно-вимірювальної та пускорегулюючої апаратури (блок КВП).

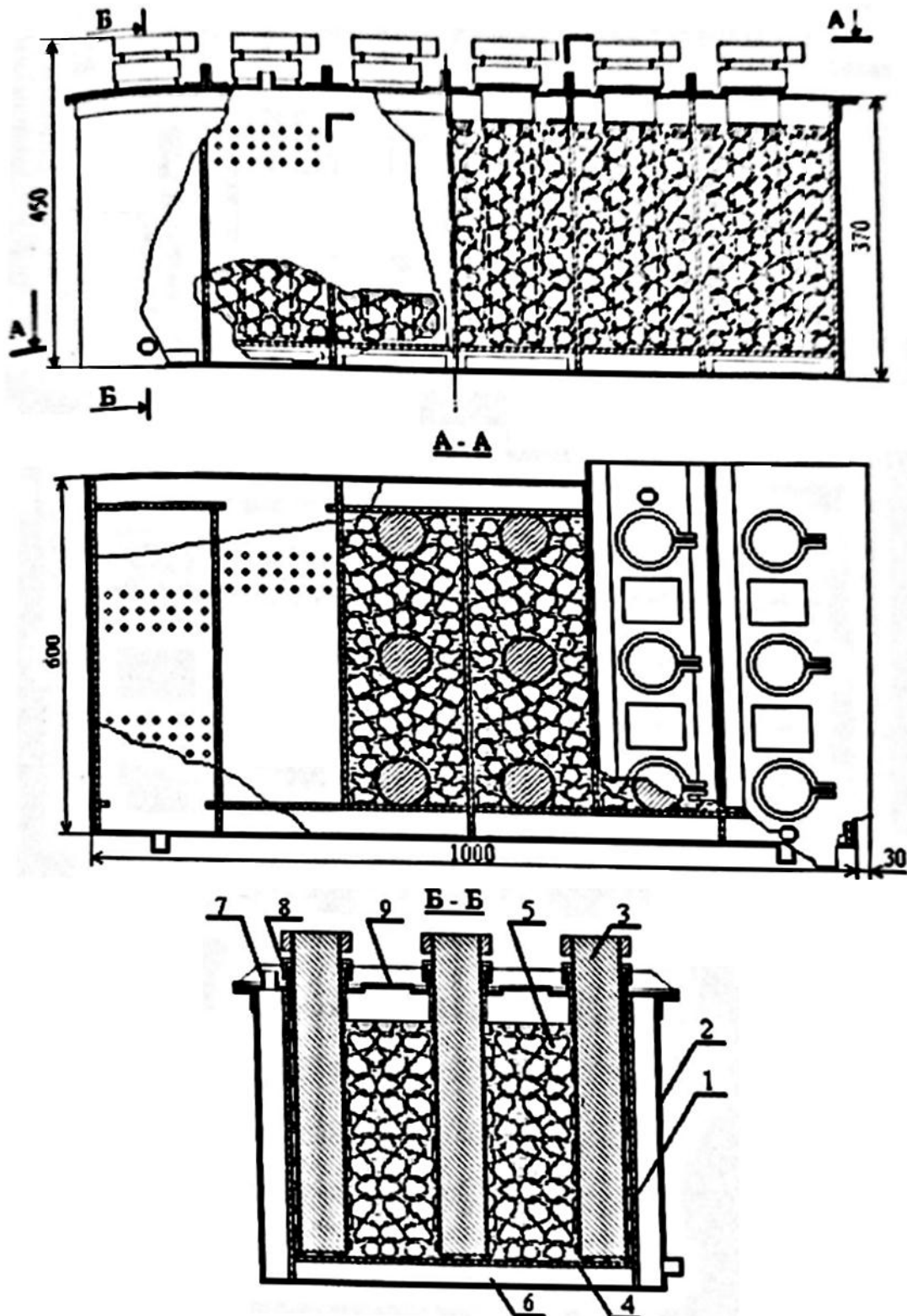


Рис. 6.1. Дослідний реактор електроімпульсного очищення стічних вод

Мікродуговий реактор безперервної дії включає послідовно розташовані електроізоляційні секції робочих модулів 1, об'єднаних загальним корпусом 2. Кожен робочий модуль обладнано трьома графітовими струмопідвідними (нерухомими) електродами 3 з площею перетину 60 см^2 . У зону між нерухомими електродами на перфоровані не електропровідні полиці 4 поміщені рухомі електроди 5 у вигляді подрібнений кам'яновугільного коксу фракції 7–10 мм. Діаметр отворів у полиці 4 мм; висота насипання об'ємного електроду 250–300 мм. У корпусі реактора передбачено штуцери для подавання води, що подається на очищення, і відведення обробленої, а також підрешітний простір 6 для збору і відведення шламу у разі його утворення. У кришці корпусу є повітряний клапан 7, розташовано вузли кріплення струмопідвідних електродів 8 і люки 9 для поповнення засипу рухомих електродів. Габарити реактора: довжина 1060 мм, ширина 660 мм, висота 450 мм.

Вода, що очищається, надходить через вхідний штуцер під перфороване дно першого по ходу робочого модуля, проходить зону мікродугової обробки та крізь перепускний канал направляється під перфороване дно наступної секції реактора. У такій послідовності оброблювана вода проходить усі секції апарату. Причому, залежно від ступеня забруднення та необхідної продуктивності, передбачена можливість подавання води за схемою паралельних або послідовно–паралельних потоків. Схематично напрямок руху потоків води показано на рис.6.2.

Блок імпульсного електроживлення призначено для генерації силових імпульсів з амплітудою робочої напруги 550 В, тривалістю імпульсу 0,4–1 мс та максимальним робочим струмом до 500 А. Передбачено можливість регулювання зазначених параметрів залежно від технологічних умов обробки забрудненої води. Генератор побудовано на основі тиристорів ТБ–261–125 та дозволяє формувати силовий електричний імпульс трапецеїдальної форми зі швидким наростанням та спадом напруги. Осцилограму силового імпульсу наведено на рис. 6.3 (для осцилографування струму використано шунт 500 А/75 мВ). Блок електроживлення розрахований на підключення до промислової мережі 220/380 В, 50 Гц. Навантаження генератора по споживаному струму обмежено значенням 250 А.

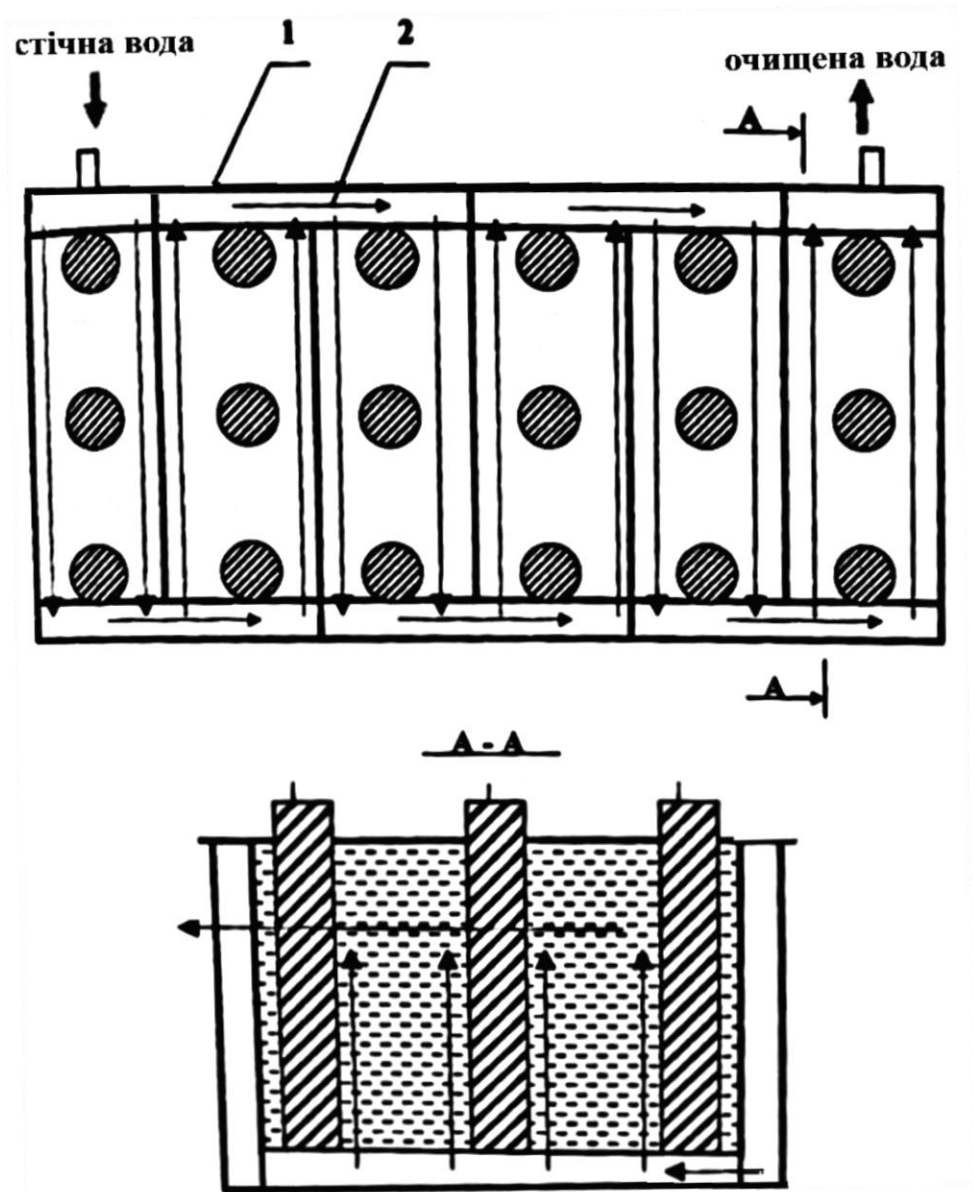


Рис. 6.2. Схема прямування потоків води в мікродуговому реакторі:
1 – мікродуговий реактор; 2 – напрямок руху оброблюваної води

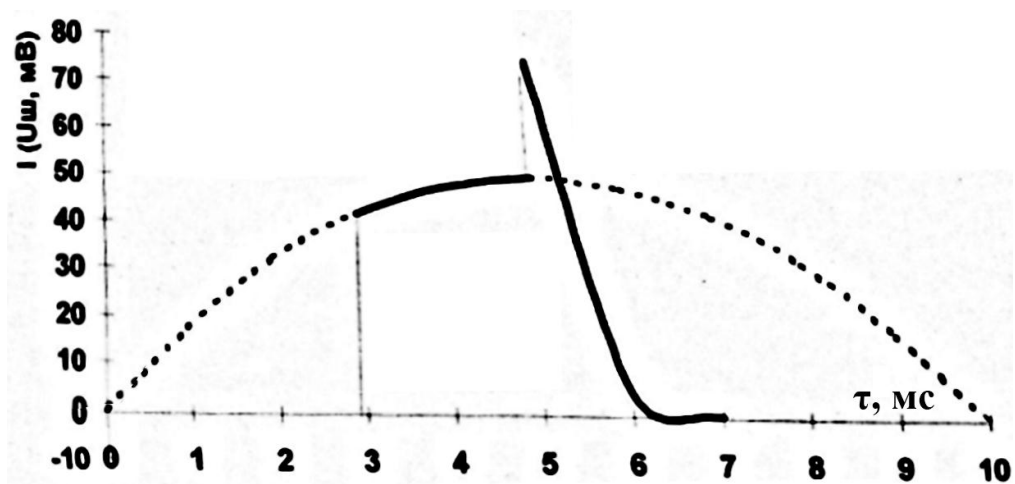


Рис.6.3. Сформований силовий імпульс струму
та вихідна напівхвиля мережевої напруги

Налагодження блоку живлення проведено відповідно до вимог технічних умов експлуатації тиристорів [138] та за режимів, встановлених у ході досліджень характеристик імпульсного мікродугового розряду, наведених у розділі 5. Відпрацювання режиму виконано з використанням еквівалентного активного навантаження. Зокрема, схема управління силовими імпульсами (передбачено можливість керування тривалістю імпульсів) відрегульована таким чином, щоб виключити непродуктивні втрати енергії на передпробійній стадії формування мікродугового розряду.

Блок КВП призначений для управління процесом очищення стічних вод і включає пускорегулюючу та контрольно-вимірювальну апаратуру. Передбачено автоматичне регулювання витрати води; контроль витрати води, температури в кожній секції реактора, тиску води, хроматографічний контроль та реєстрація ступеня очищення від забруднюючих компонентів тощо.

6.2. Результати мікродугового очищення стічних вод на дослідній установці

З метою визначення умов та технологічного регламенту обробки води було виготовлено робочий модуль розробленого апарату та проведено серію його випробувань в умовах очищення промислового стоку КХВ. Характеристика стоку та результати обробки наведено в табл. 6.1 та на рис. 6.4а.

Таблиця 6.1. Результати мікродугової обробки стічної води КХВ на дослідному реакторі

Вода	Вміст речовин, мг/дм ³				ХСК, мгО ₂ /дм ³	Запах	Колір, прозорість
	феноли	CNS ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻			
до обробки	45	330	185	98	480	вся гама коксохімічних запахів	мутна з коричневим відтінком
після обробки	відсутні	58	185	145	65	відсутній	прозора, безбарвна

Хроматографічний аналіз оброблюваної та обробленої води проведено на лабораторному хроматографі ЛХМ–80 з довжиною колонки $l_k = 1$ м, яка містить стаціонарну фазу з динітрилу гліколю (ДНГ) з додаванням 15 % пентаеритрит-тетраацетату (ПЕТА), об'єм проби становив 1 мкл, температура детектора підтримувалася на рівні $T_{\text{дет}} = 250$ °С, температура випарника – $T_{\text{вип}} = 250$ °С, температура термостату колонки – $T_{\text{терм}} = 150$ °С.

Результати випробувань показали, що в умовах одноразового проходження стічної води через робочий модуль із заданою продуктивністю 2 м³/год ступінь очищення від роданідів становить 82,5–85,0 %, що забезпечується за витрати електроенергії 15 кВт·год/м³. Одночасно забезпечується повне видалення фенолів та інших органічних сполук, що входять до складу стічної води. Про це свідчить хроматографічний аналіз вихідної та обробленої води, наведений на рис. 6.4. Як впливає з даних хроматограми у вихідній воді знаходиться широка

гама органічних речовин, рис. 6.4.a, у тому числі поліциклічних вуглеводнів: нафталін, гомологи нафталіну, флуорен, дифеніленоксид та ін. Після мікродугової обробки ці речовини у складі води повністю відсутні (єдиний пік на хроматограмі відповідає екстрагенту – о-ксилолу, використаному для підготовки проби для аналізу. Інші умови проведення аналізу наведено на хроматограмі.

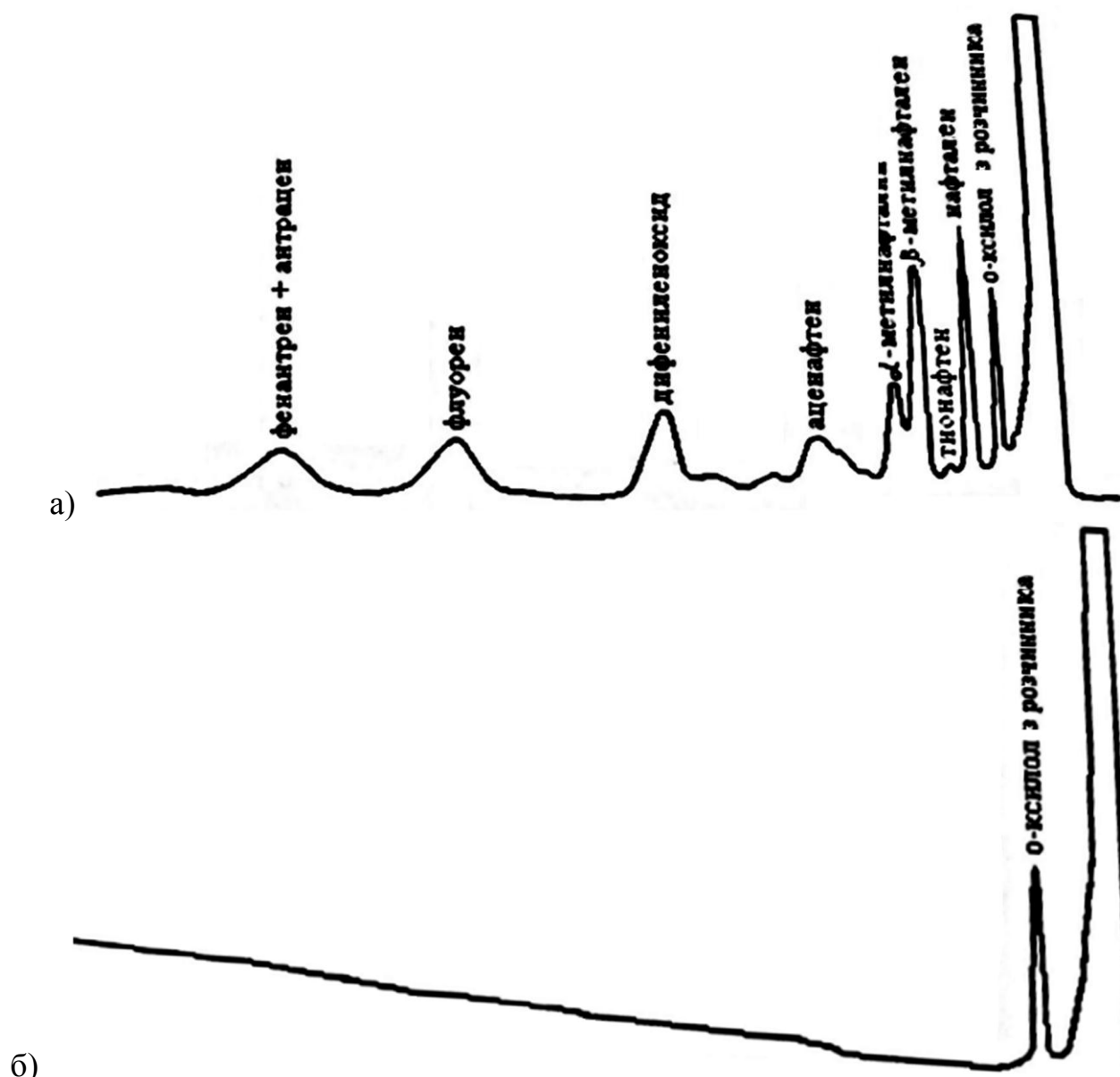


Рис. 6.4. Хроматограми стічної води КХВ після заводського біохімічного очищення (а), та після її мікродугового доочищення (б)

Як було зазначено в теоретичному обґрунтуванні процесу, глава 2, визначено під час проведених раніше досліджень та наведених у табл. 6.1, у обробленій воді концентрація іонів Cl^- не змінилася, а вміст сульфатів зріс з рахунок окиснення роданідів.

Зазначимо, що запах вихідної води є типовим для стоку КХВ, що визначається наявністю всієї гама коксохімічних продуктів, то після мікродугової обробки запах відсутній, механічні домішки, що потрапили в оброблену воду

протягом такої обробки, відстоюються протягом 1–2 год, після чого вода стає прозорою. Вміст механічних домішок у воді становить 0,1–0,2 г/дм³.

Підвищення витрати електроенергії до 20 кВт·год/м³ призводить до інтенсифікації видалення роданідів з досягненням ступіню очищення 95%. ХСК очищеного стоку після такої обробки не перевищує 20 мг/дм³.

Проведені випробування робочого модуля дозволили встановити основні параметри типової роботи дослідного мікродугового реактора: потужність, що споживається робочим модулем 300–400 кВт, витрати електроенергії на 1 м³ очищеної стічної води 15–20 кВт·год/м³, продуктивність установки до 20 м³/год, амплітуда робочої напруги 550 В, амплітуда робочого струму 500 А, тривалість імпульсу 0,4–1 мс, початкова концентрація домішок 0,2–1 г/дм³, ступінь очищення по фенолам до 99%, ступінь очищення по роданідам до 95%, об'єм рухомих електродів 0,12 м³, знос електродного матеріалу (головним чином металургійного коксу як рухомого електроду) 5 г/кВт·год, нагрівання стічної води – на 30°C.

6.3. Енергетична основа економічної ефективності мікродугового електроімпульсного очищення стічних вод

Електричний розряд у рідині являє собою процес з високою густиною введення енергії. Водяна пара, як газ-плазмоносій характеризується низкою переваг [102], що дозволяє створити умови для розкладання будь-якої хімічної сполуки. У той же час, плазмохімічний процес – це енергоємна технологія, тому необхідно враховувати економічну доцільність такого процесу. Тому бажано створити умови найефективнішого ведення процесу за мінімально достатнього рівня витрат енергії. Подібною характеристикою відзначається електричний розряд у воді. Експериментальні дані, наведені в розділі 5.3, показують, що для процесу очищення стічних вод достатній режим з мінімальним ступенем іонізації атомів компонентів стічних вод у каналі розряду. У цьому випадку енергія каналу розряду переважно визначається сумою енергій кінетичного руху та дисоціації. Внесок у цю величину процесів випаровування води та іонізації в робочому діапазоні температур дуже малий, рис. 6.5б [110], що створює економічно сприятливий режим використання енергії, що витрачається на мікродуговий процес очищення води.

Мікродуговий розряд у воді має велику питому поверхню на одиницю об'єму плазми, що обумовлює протікання більш інтенсивних масообмінних процесів з оброблюваною стічною водою, ніж у разі використання для тих же технологічних цілей одиничного дугового розряду з еквівалентним підведенням потужності.

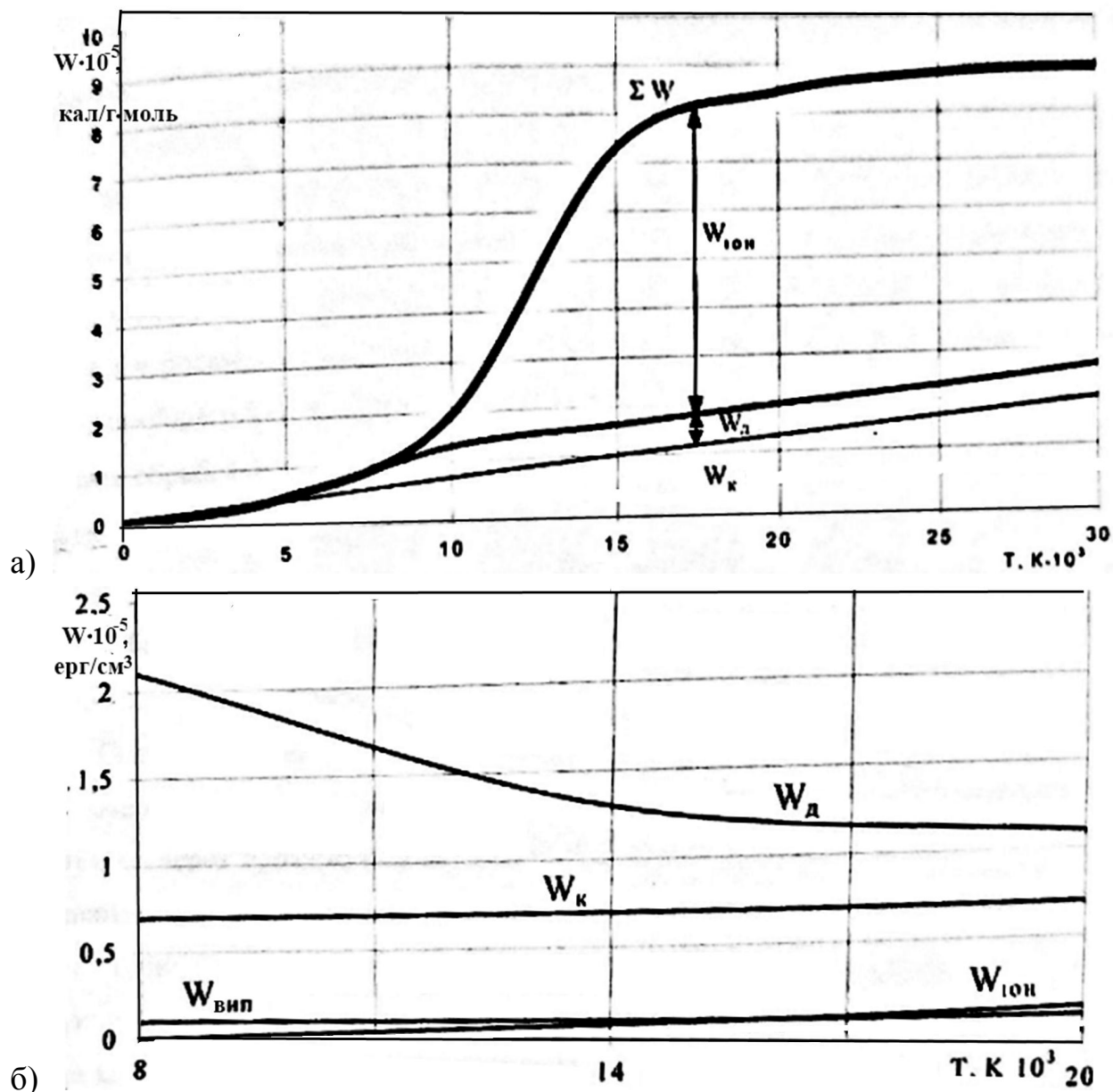


Рис. 6.5. Співвідношення та величина енергій іонізації W_{ion} , дисоціації W_d та кінетичного руху W_k , у плазмі:

а) ентальпія чистого газу за температур плазми (водень, 0,1 МПа), ΣW – загальна енергія [139]; б) залежність густини енергії окисеноводневої плазми від температури за тиску 50 МПа

Як показали проведені дослідження, підвищенню ефективності очищення сприяє використання імпульсного джерела живлення. Зниження тривалості імпульсу напруги зменшує втрати на стадії формування мікродугового розряду. Це, у свою чергу, дозволяє підвищити напругу живлення за того саме рівня введення потужності, і, відповідно, збільшити частку корисної енергії під час організації мікродугового розряду.

6.4. Напрямки використання мікродугової обробки у межах технології знешкодження стоків коксохімічного виробництва

У роботі показано, що мікродугова обробка дозволяє ефективно видаляти зі стічних вод коксохімічного виробництва такі речовини, як роданіди, ціаніди, смоли, олії, феноли та інші органічні сполуки. Встановлено, що феноли та роданіди найбільше ефективно видаляються при концентраціях, характерних для загального фенольного стоку коксохімічного виробництва. Причому мікродугова обробка дозволяє забезпечити чистоту стоку, аналогічну біохімічно очищеному. Це визначає можливість застосування методу мікродугового очищення стічних вод замість біохімічної обробки, у тому числі з ліквідацією стадій попередньої підготовки стоку. Враховуючи діапазон ефективності мікродугового очищення можна розглянути варіант використання розробленого методу замість біохімічної обробки з одночасною ліквідацією попередньої стадії знефенолювання надсмольних вод.

Зв'язаний аміак видаляється за допомогою мікродугової обробки в останню чергу, це відбувається у зв'язку з тим, що окиснення роданідів і ціанідів протікає через проміжну стадію утворення іонів амонію. В результаті концентрація іонів амонію тимчасово може навіть збільшитися. Присутність хлоридів у стічних водах сприяє процесу очищення, хлор, вивільнений при деструкції хлорвмісних сполук, є додатковим окиснювачем. Зі стоку хлор може бути видалений разом з парами води в молекулярному вигляді або у вигляді соляної кислоти, що утворюється при реакції з органічними сполуками [7].

Доцільно розглянути напрямки використання мікродугової обробки як для очищення локальних стоків, так і менш енергоємні варіанти використання стадії біохімічної обробки. Перший варіант може бути реалізований за двома напрямками: регенерація вод оборотних циклів та очищення локальних стоків великого обсягу, що роблять значний внесок у забруднення загальнозаводського стоку за якоюсь однією компонентою. При цьому потрібно враховувати, що енерговитрати залежать від початкової концентрації домішок, що містяться у стічній воді, та від необхідної глибини очищення. При значних початкових концентраціях (2 г/дм^3 і більше) потрібно пом'якшувати вимоги до якості очищення.

Застосування передочищення перед біохімічною установкою є ефективним способом приведення якості стічної води до встановлених норм для стоку, що надходить на очищення. У цьому випадку можна піти на зниження глибини очищення (в межах норм для біологічних установок) з метою зниження енерговитрат. Додатковий ефект такої обробки полягає у очищенні стоку від високотоксичних речовин, які не піддаються біоруйнуванню.

Можливості методу мікродугової обробки дозволяють використовувати його для доочищення та знезараження стічних вод після біохімічної установки. Сучасна технологія біохімічного очищення коксохімічного стоку дозволяє

досягти величини ХСК близько 200 мг/дм^3 , ця величина визначається наявністю в обробленій воді навіть не видалених високотоксичних сполук. Розроблений метод дозволяє знизити ХСК до $15\text{--}20 \text{ мг/дм}^3$ та ліквідувати токсичність стоку. Для такої обробки достатньо витрата електроенергії $10 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$.

Обробку локальних стоків з високою концентрацією забруднюючих речовин необхідно проводити за більш високих витрат електроенергії.

Нижче наведено техніко-економічну оцінку впровадження методу мікродугового очищення стічних вод на коксохімічному виробництві.

Біохімічне очищення стічних вод має велику кількість технологічних систем і стадій обробки, а також характеризується вузькими рамками робочих режимів [3, 12, 23] Економічний ефект від використання методу мікродугового очищення на стадії біохімічного окиснення заснований на ліквідації витрат, пов'язаних з підготовкою води, утилізацією активного мулу і спрощенням процесу очищення.

Так, усувається стадія видалення смол та олив, тому: а) не встановлюються преаератори, не потрібно додавання реагенту (сірчано-окисне закисне залізо) і подача повітря ($0,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ стічної води); б) не встановлюються первинні відстійники, не потрібне пропарювання корпусу та смолопроводів; в) не встановлюється напірний флотатор; не потрібно подача повітря ($0,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ стічної води), додавання реагенту, створення надлишкового тиску $0,3\text{--}0,5 \text{ МПа}$ та підігрів паром зфлотованих олив; г) не встановлюється супутнє обладнання та реагентне господарство. Ліквідовані стадії обробки технології очищення стоку займали 7 годин робочого часу.

Споруди біохімічного очищення замінюються стадією імпульсної мікродугової обробки з установкою розроблених реакторів: а) не встановлюються усереднювачі-преаеротенки; не потрібний барботаж повітрям ($30 \text{ м}^3/\text{м}^3$ стічної води) та додавання реагенту (ортофосфорна кислота); б) не встановлюються аеротенки-змішувачі (об'єм до 1000 м^3); не потрібна аерація (до $40 \text{ м}^3/\text{м}^3$ стічної води); в) не встановлюються аеротенки-витіснювачі (об'єм до 1500 м^3); не потрібна аерація (до $40 \text{ м}^3/\text{м}^3$ стічної води); г) не встановлюється супутнє обладнання та реагентне господарство; не потрібно використання аераторів та систем рециркуляції активного мулу. Ліквідовані стадії обробки технології очищення стоку займали 70 годин робочого часу. Усувається стадія спалювання надлишкового активного мулу; не потрібна подача повітря та коксового газу, експлуатація обладнання за температурі $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. З урахуванням подальшого використання стічних вод можна розглянути питання ліквідації вторинних відстійників.

У табл. 6.2 наведено порівняльну техніко-економічну оцінку використання біохімічного та мікродугового методів для очищення повного стоку коксохімічного заводу.

Таблиця 6.1. Порівняльна калькуляція застосування біохімічного та мікродугового методів очищення для обробки загального стоку Запорізького коксохімічного заводу.

Показники роботи установки	2 ступінчасте біохімічне очищення	Мікродугове очищення
1.Продуктивність по воді, що очищається, м ³ /год	200	200
2. Залишковий вміст у стоку, мг/м ³ фенолів роданідів смола та олій	2 10 20	<1 20 <1
3.Капіталовкладення (К): млн.грн, грн/м ³	60,0 34	50,0 28
4. Собівартість очищення 1 м ³ стічних вод, грн/м ³ (С)	38	34
5. Питомі витрати, грн/м ³ (З+0,15К)	42	38
6. Економічний ефект використання мікродугового очищення, грн/м ³	4	
7. Річний економічний ефект, тис.грн	7200	

Економічний ефект використання мікродугового методу очищення стічних вод досягається за рахунок менших капітальних витрат і собівартості процесу обробки при порівнянні з установкою двоступінчастого біохімічного очищення.

Враховуючи високі енерговитрати мікродугового методу очищення, доцільно розглянути його використання в регіонах з меншою вартістю електроенергії, наприклад, за умов наявності власної електростанції на підприємстві. Однак, як показав аналіз, застосування мікродугового очищення доцільно лише за умови ліквідації (заміни) в схемі заводу біохімічної та знефенолюючої установок.

Існує напрямок використання біохімічно очищених стічних стоків в оборотному водопостачанні [140]. Наприклад, біохімічно обробленою водою забезпечується необхідне охолодження коксового газу. Повний вміст завислих речовин в обробленій воді в середньому протягом року не перевищує 200 мг/дм³. Враховуючи, що стік після мікродугового очищення містить менше зважених речовин, його можна подавати в цикл оборотного водопостачання, минаючи стадію вторинних відстійників.

Виходячи з проведеного аналізу та виконаних розрахунків можна зробити висновок, що мікродугова обробка навіть з урахуванням порівняно високих енерговитрат може скласти конкуренцію двоступінчастому біохімічному очищенню.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз стану проблеми очищення стічних вод коксохімічних підприємств показав, що розроблені способи та промислові технології не дозволяють отримати стік, що відповідає нормам очищення. У роботі аргументовано доцільність залучання електроочисних технологій; найбільш перспективною технологією є обробка стічних вод в електричних розрядах, причому більшу реакційну поверхню забезпечує мікродуговий розряд. Таку можливість підтверджує проведене теоретичне обґрунтування наявності комплексу термічних та електрохімічних процесів у мікродуговому розряді з утворенням високоактивних молекулярних уламків. Наступні реакції окисного та відновлювального характеру забезпечують перетворення речовин, що забруднюють фенольні води, з утворенням нетоксичних продуктів.

2. Мікродугова обробка стічної води за умови використання змінної напруги промислової частоти супроводжується очищенням стоку від органічних сполук і роданідів. Однак при цьому відзначено непродуктивні витрати енергії на стадії формування розряду та відсутність необхідного ступеня очищення і призводять до великої витрати електроенергії – до 200 кВт·год/м³.

3. У роботі теоретично обґрунтовано та за результатами електричного моделювання підтверджено переваги формування мікродугового розряду на імпульсній напрузі. Імпульсне введення електричної потужності дозволяє інтенсифікувати окиснювальні процеси та підвищити глибину очищення води, а також суттєво знизити питому витрату електроенергії до 1,6–2,9 з 15–17 Вт/см³ за умов обробки води на змінній напрузі промислової частоти.

4. Розроблено методи моделювання та розрахунку умов формування мікродугового розряду, що дозволило встановити основні параметри процесу очищення води, у тому числі режим електроживлення реактора та його геометрію, залежність від температури в реакційній зоні, електропровідності рідкого середовища та струмопровідного ланцюга частинок засипу матеріалу рухомих електродів. Обґрунтовано застосування кам'яновугільного коксу фракції 5–7 мм у якості рухомих електродів та встановлено залежність ефективності очищення та енерговитрат від показників його якості. Рекомендується застосовувати кокс, що має наступні параметри за термомеханохімічним методом [141]: реакційна здатність 15–17%, термомеханічна міцність 80–83%, швидкість стирання – 3,5–4,0 мг/г хв, питомий електроопір насипу 0,06–0,1 Ом м.

5. Ступінь видалення фенолів та роданідів зі стоків КХВ в імпульсному режимі обробки води залежить від їх вихідної концентрації, величини імпульсної напруги та частоти проходження імпульсів. Найбільш ефективно руйнування фенолів відбувається у разі їх вихідної концентрації в межах 20–1000 мг/дм³, а роданідів – 200–900 мг/дм³. Збільшення напруги з 800 до 1000 В або частоти з 12

до 24 Гц дозволяє більш ніж удвічі підвищити глибину очищення стоку. За таких умов досягається майже повне очищення води від фенолів. При цьому досягається видалення всіх органічних сполук, що забруднюють коксохімічний стік, у тому числі тих, що не піддаються біоруйнуванню. Процес видалення органічних сполук зі стічної води протікає найбільш ефективно у режимі питомого введення потужності близько 2 Вт/см^3 об'єму реактора; для роданідів ефективно видалення досягається за значень даного показника $2,6\text{--}2,9 \text{ Вт/см}^3$.

6. За результатами досліджень розроблено конструкцію дослідно-промислової установки для мікродугового очищення стічних вод КХВ з продуктивністю очищення $20 \text{ м}^3/\text{год}$. Випробування робочого модуля даної установки дозволили встановити основні техніко-економічні параметри процесу очищення з досягненням рівня витрати електроенергії $15\text{--}20 \text{ кВт}\cdot\text{год/м}^3$. Розроблений процес очищення промислових стоків КХВ отримав перспективну оцінку техніко-економічної ефективності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шестопалов О. В. Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами : навч. посібник. Харків: НТУ «ХП», 2015. 116 с.
2. Kolomiichenko A.I., Zolotarev I.V., Mostovoi O.N., Kasyun S.I., Toryanik E.I. Producing Coke of Improved Quality. *Coke and Chemistry*. 2017. № 60. 424–428.
3. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. Основи хімії і фізики горючих копалин. Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. 640 с.
4. Белянська О.Р., Нагорний Ю.С., Кришень І.Г. Технологія вуглецевих матеріалів, ч. 2. Кам'янське: ДДТУ, 2019. 88 с.
5. Зубілін І.Г., Холін Ю.В., Юшко В.К. Наукові основи охорони природи та раціонального природокористування. Харків: Фоліо, 1999. 170 с.
6. Лісогор О.С. Замкнені системи оборотного водопостачання коксохімічних виробництв: автореф. дис.... канд. техн. наук: спец. 05.23.04 / Харків. держ. техн. ун–т. буд–ва та арх. Харків, 2001. 18 с.
7. Kwiecińska A., Figa J., Stelmach H.S. The Use of Phenolic Wastewater in Coke Production. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2016. № 25(2). P. 465–470.
8. Збіковський Є.І. Ресурсозберігаюча технологія комплексної енерго–хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва. Покровськ: ДНТУ, 2019. 271 с.
9. Pat. 2786082 USA. Dephenolization process and apparatus / Klockman O. E.; Koppers Company, Inc. – №216548; 20.04.1951.
10. Muller–Neuhaus G. Industrielle Adwasser probleme unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im rheinisch – westfälischen kohlenzevier. *Gluckauf*. 1957. №23/24. S. 684–694.
11. Епоян С.М. та ін. Фізико–хімічні та біологічні методи очистки стічних вод. Х.: ХНУБА, 2012. 296 с.
12. Галкіна О.П., Дегтяр М.В. Технології очищення фенольних стічних вод. Екологія і виробництво. 2019. № 5. С. 32–36.
13. Гуляєв В.М., Коваленко А.Л., Дяченко В.Г. Аналіз методів очищення стічних вод від фенолів та їх токсикологічного впливу на організм людини. Збірник наукових праць ДДТУ. 2024. № 1(44) С. 160–168.
14. Іванченко А. В., Хавікова К. Є. Комплексне очищення промислових фенольних стічних вод з використанням адсорбентів з природної сировини. Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2019. №. 2. С. 27–34.
15. Іванченко А. В., Хавікова К. Є. Комплексне очищення промислових фенольних стічних вод з використанням адсорбентів з природної сировини. Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2019. №. 2. С. 27–34.
16. Коваленко К.К. Технологічна безпека на коксохімічних заводах : навч. посіб. Київ : Політехніка, 2020. 204 с.
17. Shulga I.V., Miroshnichenko I.V., Ryshchenko I.M., Miroshnichenko D.V. Moisture content of wet-quenched coke. *Coke and Chemistry*. 2019. № 62(9). P. 402–407.
18. НПАОП 27.1–1.10–07. Правила безпеки в газовому господарстві коксохімічних підприємств і виробництв.
19. Кашковський В.І., Кухарь В.П. Способи знешкодження високотоксичних стоків звалищ твердих побутових відходів. Наука та інновації. 2005. Т.1 (6). С. 107–116.

20. Тищук В.Ю., Ковальова І.Б., Кривенко Т.А. Розвиток основ біохімічного очищення стічних вод коксохімічних виробництв. Гірничий вісник. 2018. №. 103. С. 203–208.
21. Kwiecień, Anna & Figa, J. & Stelmach, Slawomir. (2015). The impact of cooling water parameters on the wet–quenched coke quality. *Coke and Chemistry*. 57. 425–428.
22. Епоян С.М., Сорокина В.Е. Особливості конструкцій мулових майданчиків. Науковий вісник будівництва. 2002. № 18. С. 152– 160.
23. Bargieł P., Zabochnicka–Świątek M. Technologies of Coke Wastewater Treatment in the Frame of Legislation in Force. *Ochrona Srodowiska i Zasobów Naturalnych*. 2018. Vol. 29. №. 1. S. 11–15.
24. Антипчук А.Ф. Очистка стічних вод. К.:2008. 256 с.
25. Волошин М.Д., Щербак О.Л., Черненко Я.М., Корнієнко І.М. Удосконалення технології біологічної очистки стічних вод. Дніпродз.: ДДТУ, 2009. 230 с.
26. Іванченко А. В., Хавікова К. Є. Комплексне очищення промислових фенольних стічних вод з використанням адсорбентів з природної сировини. Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2019. №. 2. С. 27–34.
27. Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О., Величко О.О. Вплив температури лужної активації на пористу структуру активованого бурого вугілля та його адсорбційну здатність стосовно фенолу. Питання хімії та хімічної технології. 2021. № 2, С. 132–138.
28. Накемпій О., Володченкова Н. Перспективні методи очищення стічних вод коксового виробництва. Проблеми охорони праці, промислової та цивільної безпеки. 2023. С. 120–122.
29. Гребенюк Т. В. Аналіз методів очищення стічних вод від фенолів. Актуальные научные исследования в современном мире. 2019. №. 2. С. 50–54.
30. Seshadri Seetharaman, Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes. V.3. Elsevier, 2014. 1745 с.
31. Смірнова Г.М. та ін. Водовідведення і очищення стічних вод міста: посібник, Харків: Каравела, 2003. 312 с.
32. Stone van GR Treatment of coke plant waste effluent. *Iron and Steel Eng.* 1972. V. 49 №4. P. 63–66.
33. Айрапетян Т. С. Водопостачання та очистка стічних вод промислових підприємств : конспект лекцій. Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. 138 с.
34. Макогон А. В. Методи обробки рідин за допомогою високовольтних розрядів і сильних імпульсних електричних полів: дис. ... д-ра філософії: спец. 141 / Нац. техн. ун-т «ХПІ». Харків, 2021. 176 с..
35. Балакіна М.М. Фізико–хімічні основи знешкодження фільтратів полігонів твердих побутових відходів електрохімічними та мембранними методами: дис... д-ра хім. наук : 21.06.01/ НАН України, Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А. В. Думанського. Київ, 2021. 354 с.
36. Некоз О. І. Литвиненко О. А. Логвінський Р. В. Кавітаційна технологія очищення стічних вод від токсичних речовин. Вібрації в техніці та технологіях 2012№ 2 (66). С. 112–115.
37. Baumgarten G., Seyfried C. F. Experiences and new developments sn biological pretreatment and physical posttreatment of landfill leachate. *Wat. Sci. Tech.* 1996. V. 34, №7–8. P. 445–453.

38. Запольский А.К. Фізико–хімічні основи технології очищення стічних вод/ За загальною редакцією проф. Київ: Лібра, 2000. 190 с.
39. Балакіна М. М. та ін. Очищення стічних вод від амонійних сполук. Доповіді НАН України. 2013. № 4. С. 167–171.
40. Beigeldrud G.M. Treatment of coking byproduct processing waste–water. Koks i Khimiya. 1996. №3. Р. 32–33.
41. Слободської С.О., Сінкевич І.В., Тульський Г.Г., Шульга К.І. Визначення перспективних способів очищення стічних вод коксохімічного виробництва. Вглексхімічний журнал. 2009. № 3–4. С. 88–92.
42. Блінова Н.К., Кравченко О.В. Сучасні проблеми біологічної очистки стічних вод та шляхи їх вирішення. Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. Сер. Техн науки. 2018. № 3 (244). С. 14–19.
43. Wagner WM, Finnegan DR Select a seawater desalting process. Chemical engineering. 1983. V. 90 №3. Р. 71–75.
44. Delort N., Meziane I., Herbinet O., Carstensen H.-H., Battin-Leclerc F. Experimental and modelling study of phenol combustion and oxidation. Proceedings of the Combustion Institute. 2024. № 40. Р. 105247.
45. Білецький В.С., Олійник Т.А., Смирнов В.О., Скляр Л.В. Техніка та технологія збагачення корисних копалин. Ч. III. Заклучні процеси. Кривий Ріг: КНУ. 2019. 230 с.
46. Трегубов Д. Г. Деструкція хімічних сполук стічних вод процесу коксування вугілля: дис... к. техн. наук : 05.17.07 / УХІН. Харків, 2001. 250 с.
47. Das BP, Sen DK, Mukherjee PN Disponoval of contaminants and waster from products of coal carbonization industry: problems and prospects. Chemical Economy and Engineering Review. 1982. V. 14. № 7–8. Р. 13–19.
48. Хамада Т. Захист навколишнього середовища на коксохімічному заводі в м. Кита Кюсю. Ніхон кокус кекайсі. 1982. №5. С. 3–10.
49. Сторожук В. М., Батлук В. А., Назарук М. М. Промислова екологія: підручник. Львів: Українська академія друкарства, 2005. 547 с.
50. Запольский А.К., Мішкова-Клименко Н.А. та ін. Фізико–хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. К.: Лібра, 2000. 552 с.
51. Ратнавіра Х. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами. Київ: Вольф, 2015. 578 с.
52. Zidan M., Tee T. W., Alaghbari E.S., Kamyar A. M. Voltammetric Oxidation of Potassium Thiocyanate using ErBa₂Cu₃O₇ Modified Glassy Carbon Electrode. Int. J. Electrochem. Sci. 2013. № 8. С. 4818–4826.
53. Кучерук Д. Д. Зворотний осмос у поєднанні з іншими фізико-хімічними методами при знесоленні слабомінералізованих вод: дис. ... д-ра хім. наук: 21.06.01. Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А. В. Думанського. Київ, 2002. 362 с.
54. Ваганов І. І., Маєвська І. В., Попович М. М. Інженерна геологія та охорона навколишнього середовища: посібник. Вінниця: ВНТУ, 2014. 267 с.
55. Gottschalk Ch., Ann Libr J.a, Saupe A. Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications, 2009. 454 p.
56. Степова О.В., Трохименко Г.Г. Технології захисту водного середовища. Полтава: НУ «ППІ ім. Юрія Кондратюка», 2022. 306 с.

57. Norra G.-F., Radjenovic J. Removal of persistent organic contaminants from wastewater using a hybrid electrochemical-granular activated carbon (GAC) system. Girona: ICRA, 2018. 398 p.
58. Тертишний О.О., Тертишна О.В. Конспект лекцій з курсу «Процеси та апарати хімічної технології. Мембранні процеси». Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2011. 79 с.
59. Goncharuk V. V., Osipenko V. O., Balakina M. N., Kucheruk D. D. Water purification of nitrates by low-pressure reverse osmosis method. Journal of Water Chemistry and Technology. 2013. V. 35. № 2. P. 71–75.
60. Pat. 1279650 EU, MKI 02 F 1/44. Process of removing harmful substances and recovering valuable substances from coking plant waste water stream/Tippmer K.; Still OttOGMBH– №0439770; заяв. 17.12.1990; опуб. 07.08.1991; бюл. №82.
61. Іванова В. П. Концентрування та вилучення іонів важких металів із води: дис.... к. т. н. – 21.06.01 / НТУ «КПІ ім. І. Сікорського», Київ, 2019. 289 с.
62. Кошелева О., Поводження зі стічними водами підприємства: вирішуємо гострі питання. ECOBUSINESS. Екологія підприємства. 2022, №4. С. 15-18.
63. Волошин М. Д. Електрохімічна технологія неорганічних речовин: посібник . Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2012. 325 с.
64. Петрук В.Г., Северин Л.І., Васильківський І.В., Безвозюк І.І. Природоохоронні технології. Методи очищення стічних вод. Вінниця: ВНТУ, 2014. 258 с.
65. Шаталов О.С. Електрохімічне очищення стічних вод промислових підприємств: екологічність та безпечність. Conference paper «Water, environment, society». 2014. С. 41– 44.
66. Кирилюк Т. В., Повх Н. Р., Гелеш А. Б. Очищення стічних вод методом електрокоагуляції. Х Всеукр. НПК молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості»: 21–22.03.2019 р. Одеса: ОНАХТ, 2019. С. 46–47.
67. Сапунов В.А., Литвиненко Л.М. Плазмифотохімічне очищення промислових стічних вод, обробка побутових та питних вод. Міжнародна НПК «Проблеми та перспективи очищення та повторного використання води», 21–24 листопада 2000 р. Харків- Київ: 2000. С. 83–84.
68. Филипчук В.Л., Шаталов О.С. Установки для електрохімічного очищення стічних вод та безпека їх експлуатації. Комунальне господарство міст. 2014. № 114. С. 147–150.
69. Смірнова О. Л., Лещенко С. А. Ресурсозберігаючі електрохімічні виробництва,. Харків: Іванченко І. С., 2019. 120 с.
70. Charcosset C. Encyclopedia of Membranes. Electrophoresis., Berlin: Springer, 2016. P. 655–656.
71. Шкоп А.О. та ін. Дослідження способів очищення стічних вод виробництва сантехнічних виробів. Науковий вісник будівництва. 2025. № 112. С. 395–403.
72. Ніжніченко Н. М., Магда В. І. Колоїдна хімія : Навчальний посібник. Полтава, 2007. 219 с.
73. Терентьев О. М., Кудільчак М. В., Жукова Н. І., Кудільчак С. В. Очищення рідини від домішок електромагнітним впливом. Енергетика: економіка, технології, екологія. 2023. № 3 (73). С. 125–130.

74. Chopra A. Overview of Electrolytic treatment: An alternative technology for purification of wastewater. Archives of Applied Science Research, 2011, №3 (5):P. 191–206.

75. Трегубов Д. Г. Деструкція хімічних сполук стічних вод процесу коксування вугілля.: автореф. дис... канд. техн. наук : 05.17.07 / УХІН. Харків, 2001. 26 с.

76. Зацеркляний М. М., Зацеркляний О. М., Столевич Т. Б. Процеси захисту навколишнього середовища. Одеса: Фенікс, 2017. 494 с.

77. Глазирін І., Гулевський В. Б. Очищення води та стоків методом прямого електролізу. III Міжнародна НПК «Розвиток сучасної науки та освіти: реалії, проблеми якості, інновації», 30.09.2022 р. Запоріжжя: ТДАТУ, 2022. С. 237–240.

78. Battisti A., Martinez-Huitle C.A. Electrocatalysis in Wastewater Treatment. Electrochemical Water and Wastewater Treatment. Butterworth-Heinemann, 2018. P. 119–131.

79. Barakat M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry. 2011. № 4. P. 361–377.

80. Пікареня Д.С. Конспект лекцій з дисципліни «Екологія гідросфери. Очистка стічних вод. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015. 82 с.

81. Титановий анод для очищення ціанідвмісних стічних вод. Taidingshuo. URL: <https://uk.tds-dsa.com/titanium-anodes-in-the-field-of-wastewater-treatment/titanium-anode-for-treatment-of-cyanide-containing-wastewater>

82. Авдєєнко А. П. Активований стерично напружений зв'язок C=N в п-заміщених п-хінонімінах: дис.... д-ра. хім. наук: 02.00.03 / УДХТУ. Краматорськ. 2020. 650 с.

83. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Sep Purif Technol. 2004; 38: 11–41.

84. Pat. 4011151 USA, МКИ C02 C 5/12, C02 B 1/82. Process of purifying waste water by electrolysis / Takuji Ito, HisaOYamasaki (Japan); Nippon Risui Kagaku KenkiushONо484858; Заявл. 01.07.1974; Опубл. 08.03.1977; Т. 956 №2.

85. Pat. 748300B2 AU, C02F1/5236. Removal of pollutants from effluents with electrochemical treatment / Cushman J.; Anglo Operations Pty Ltd, Application AU97525/98A; 1999-05-24; Publication of 2002-05-30.

86. Pat. 1376998 UK, МКИ C02 1/82, 01 K 3/00. Process for purification of waste water / SNAM Progetty SPA – № 18740/72; заяв. 21.04.1972; опуб. 11.12.1974.

87. Pat. 1279650 UK, МКИ C02 C 1/00, 01 K 3/00. Electrochemically decontaminatig aqueous fluids / Resource Control Inc. – №48104/69; Заявл. 30.09.1969; опуб. 28.06.1972; НКІ 3 7 В.

88. Pat. 3616356 USA, МКИ C02 B 1/82, B 01 D 43/00. Electrolysis in a party–late carbon packing / Roy Clarence H. №174407; заяв. 18.06.1967; опуб. 26.10.1971.

89. Саблій Л., Жукова В., Спішова Л. Проблеми попереднього локального очищення стічних вод виробництва олії та їх ефективне вирішення. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2021. №35. С. 48–55.

90. Хавікова К. Є., Іванченко А. В. Удосконалення технології очищення стічних вод із утилізацією осаду на коксохімічних підприємствах. Вісник ЧДТУ. 2021. Т. 26, № 4. С. 54–67.

91. Pat. 3562137 USA, MKI B 01, D 13/02, B01 K 3/00. Sistem for electrochemical water treatment / Newton PG, LargOF.; Fisher та Poter Co. – №699415; опубл. 09.02.1971; Т.883. №2.
92. Pat. 3923629 USA, MKI C02, B 1/82. Electrolytic cell for inactivation and destruction of pathogenic materials / Peter TB Shaffer; The Carborundum Company – №454637; заявл. 25.03.1974; опубл. 02.12.1975.
93. Pat. 3847765 USA, MKI C02, C 5/12. Method for the treatment of cyanide-containing wastes / TaikOUno, Kohei Uosaki (Japan); Mitsubishi Petrochemical Company Limited – № 421637; заявл. 04.12.1973; опубл. 12.11.1974; HKI 204/151.
94. Вінніков Д. В. Електрофізичний вплив підводного іскрового розряду на процеси обробки речовин: автореф. дис. ...к. т. наук: 05.09.13. Харків, 2017. 24 с.
95. Malyushevskaya A., Koszelnik P., Mitryasova O., Yushchishina A., Mats A., Papciak D., Zdeb M. Hybrid Water Disinfection Process Using Electrical Discharges. Processes. 2024. №12. P. 1846.
96. Чарний Д.В. та ін. Знезараження питної води за допомогою плазми електричного розряду. Геохімія техногенезу. 2021. № 6 (34). С. 99–104.
97. Пат. 67370 НДР, МКИ 3 О2 В. Спосіб та пристрій для знешкодження стічних вод / Leppack Manzfiel та ін. – Заяв. 23.01.1968; опуб. 05.06.1969.
98. Забулонов Ю. Л. Та ін. Плазмохімічна установка очищення трапних вод АЕС. Наука та інновації. 2018. Т.14(6). С. 93–101.
99. Глупак А. Н. Дослідження процесу електроімпульсного очищення хромвмісних стічних вод. Науковий вісник будівництва. 2000. №19. С. 213–217
100. Tregubov D.G., Slobodskoj S.A. Microarc treatment of waste water. Koks I Khimiya. 1997. №6. 30–32.
101. Мовчан В. П., Бережний М. М. Основи металургії. Дніпропетровськ: Пороги, 2001. 336 с.
102. Levko D., Shchedrin A., Chernyak V., Olszewski S. and Nedybaliuk O. Plasma kinetics in ethanol/water/air mixture in a «tornado» type electrical discharge. J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. №44. 145206 (13pp).
103. Chernyak1 V. Ya. at al. Ethanol Reforming in the Dynamic Plasma - Liquid Systems, Biofuel Production – Recent Developments and Prospects. 2011. P.101-136.
104. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. New York: Wiley. 2005. 758 p
105. Zhovtyansky V., Dudnyk Ph., Ostapchuk M., Sokolovska I.. Conversion of carbon-containing raw material using plasma technologies. Energy Technologies & Resource Saving. 2023. №77. P. 90–112.
106. Capitelli M., Colonna G., D'Angola A. Fundamental Aspects of Plasma Chemical Physics. – Berlin: Springer. – 2012. – 317 p.
107. Messerle V., Ustimenko A., Karpenko E. Plasmafuel systems for incineration and gasification of coal. Int. Conf. on Physics of Low Temperature Plasma «PLTP – 2003», 11–15.05.2003. Київ: Навчальна книга, 2004. С. 161–171.
108. Різак Г. В. Методологія органічного синтезу: навч. посіб. Ужгород: ФОП Сабов А. М., 2024. 490 с.
109. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л., ЛОБОЙКО О. Я. та ін. Технологія зв'язаного азоту. Підручник. Харків: НТУ «ХПІ», 2007. 536 с.
110. Locke B.R. at al. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. Ind. Eng. Chem. Res. 2006. № 20. P. 1–15.

111. Кислова О. В., Макєєва І. С. Основи електрохімії: навч. посіб. К.: КНУТД, 2017. 128 с.
112. Лукінюк М.В. Контроль і керування хіміко-технологічними процесами. К.: НТУУ «КПІ», 2012. 336 с
113. Петрушина Г.О. Електрохімія: навч. посіб. Дніпро: Пороги, 2018. 84 с.
114. Lund H., Baizer M. Organic Electrochemistry. V.2. New York: Marcel Dekker, 1991. 750 p.
115. Lund H., Baizer M. Organic Electrochemistry. V.1. New York: Marcel Dekker, 1991. 800 p.
116. Baudin M., Netland T. Introduction to Manufacturing: An Industrial Engineering and Management Perspective. New York: Routledge, 2022. 800 p.
117. Гіроль М.М. та ін. Технології водовідведення промислових стічних вод. Рівне: НУВГП, 2013. 625 с
118. Rivas F.J., Beltran F., Gimeno O., Acedo B. Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics. Water Research. 2003. V. 37, № 20. P. 4823–4834.
119. Орлова О., Михайленко Н., Плавач В. Фізико-хімічні методи очищення стічних вод у целюлознопаперовому виробництві. НПК «Ресурсозбереження та охорона навколишнього середовища». Київ: НТУУ «КПІ». 2019. С. 449–450.
120. Ткаченко Т. М. та ін. Технології захисту навколишнього середовища : навч. підручник. Київ, КНУБА, 2024. 321 с.
123. Трегубов Д.Г., Плужник О.В. Підвищення ефективності очищення стічних вод коксохімічного виробництва у мікродугових розрядах. XVI Міжнародна НПК «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій. Черкаси: НУЦЗ України, 2025. С. 364–366.
134. Гогоці О. Г. Удосконалення режимних і конструктивних параметрів високотемпературних печей з електротермічним киплячим шаром для термічної обробки вуглецевих матеріалів: дис ...к.т. наук: – 144 / НМАУ. Дніпро, 2021. 134 с.
135. Саранчук В. І., Ільяшов М. О., Ошовський В. В., Білецький В. С. Основи хімії і фізики горючих копалин. Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. 640 с.
136. Слободської С.О. Теорія та практика електротермії у технології вугілля: автореферат дис... д-ра тех. наук: 05.17.07 /УХІН. Харків, 1993. 39 с.
137. Tregubov D.G., Slobodskoj S.A. The study of microarc discharge electric characteristics in wastewater treatment. Koks i Khimiya. 1997. №9. P. 32–34.
138. Довідник по датчиках, радіодеталях, мікросхемах, мікроконтролерах та платах розробки. ItMaster – електроніка та програмування.. URL: <https://itmaster.biz.ua/directory.html>
139. Fridman A. Plasma chemistry. New York: Cambridge university press,- 2008. 981 p.
140. Галкіна О.П., Дегтяр М.В. Баланс води на підприємстві при розробленні технологічних рішень. Комунальне господарство міст. 2020. №1(154). С. 148–153.
141. Tregubov D.G., Miroshnichenko D.V., Ulanovskij M.L. Thermomechano-chemical evaluation of quality of coke. Koks i Khimiya. 2004. №11. P. 14–19.

Наукове видання

Трегубов Дмитро Георгійович,
Гапон Юліана Костянтинівна
Чиркіна-Харламова Марина Анатоліївна

**ДЕСТРУКЦІЯ ДОМІШОК СТІЧНИХ ВОД
У МІКРОДУГОВИХ РОЗРЯДАХ**

Монографія

Формат 60х84 1/16. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 5,8.