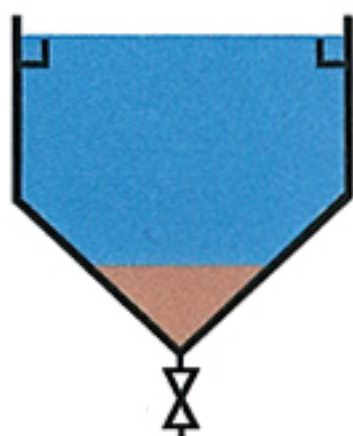
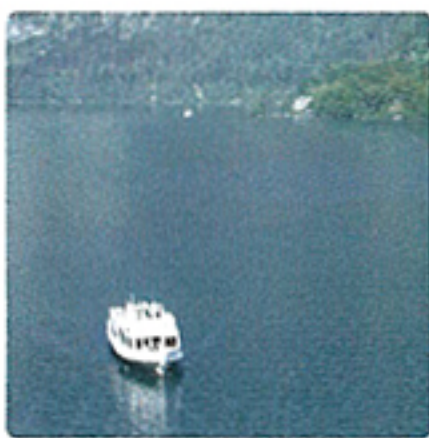


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ЯКОВЛЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ

научно-техническая конференция

Сборник докладов



Москва

18 - 19 марта 2014 г.

4. СП 32.13330.2012 «Свод правил. Канализация. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 2.04.03-85».
5. СНиП 2.04.02-84 «Водоснабжение. Наружные сети и сооружения».
6. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982.
7. Временные указания по применению, подбору и оценке эффективности работы локальных очистных сооружений Flotenk для очистки поверхностных сточных вод / ЗАО «Флотенк» – Завод композитных изделий Flotenk. Flotenk, СПб., 2013.
8. Временные указания по применению, подбору и оценке эффективности работы локальных очистных сооружений Wavin-Labko для очистки нефте- и жиродержащих сточных вод. СПб., 2009.
9. Материалы круглого стола // Вода и экология. 2003. № 2.
10. Ивкин П.А. и др. Оценка очистных сооружений ливневого стока проточного типа // Водоснабжение и санитарная техника. 2012. № 1.
11. Пономарёв В.Г. Разработка и реализация проектов очистных сооружений сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 7.
12. Леонов Е.А. Опыт проектирования и очистки ливневых стоков на восточном полукольце кольцевой автомобильной дороги вокруг Санкт-Петербурга. СПб., 2006.

К ВЫБОРУ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ АНОДОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Л.Н. Фесенко, доктор технических наук, профессор, Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт) имени М.И. Платова, 346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д 132, тел.: (863-52) 55247, e-mail: fesenkoln@npi-tu.ru.

С.И. Игнатенко, ООО НПП «ЭКОФЕС», 346412, Россия, Ростовская область, город Новочеркасск, проспект Баклановский, 200В, тел: +7 (8635) 26-05-07; e-mail: 65613@mail.ru.

И.В. Пчельников, аспирант, Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт) имени М.И. Платова, 346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д 132, тел.: (863-52) 265613, e-mail: pchelnikov.igor@mail.ru

В процессах водоподготовки обеззараживание воды гипохлоритом натрия (ГХН) все чаще находит применение в качестве альтернативы токсичному газообразному хлору [1]. Для стабильной работы электролизных установок необходимо не только соблюдение определенных технологических параметров (плотности тока, температуры электролита и т.д.), но и использование специальных материалов в конструкциях электролизеров. Так, наибольшее влияние на эффективность электролиза, электрические и электрохимические параметры, экономичность процесса и его эксплуатационный регламент оказывает материал анода [1-3]. Поскольку аноды работают в химически активной среде, то основное требование к материалу анодно-поляризуемого электрода – его химическая стойкость.

В результате исследований электросинтеза ГХН на электродах из графита, платины, оксидов марганца, свинца, кобальта, алюмината кобальта и оксида рутения (ОРТА) было установлено, что наиболее эффективным анодным материалом является ОРТА, поскольку именно он позволяет достичь наибольшей концентрации гипохлорита (до 9-10 г/л по эквиваленту хлора) [4-10]. Однако ОРТА, как и другие аноды не лишены некоторых недостатков, основной из которых - ограниченный срок службы, связанный с непрерывным уменьшением толщины активного покрытия при электролизе и, как следствие, необратимой потерей оксида рутения [1, 3, 11-13]. Одним из элементов, включаемым в состав покрытия электродов и способным продлить срок службы анода, является металл платиновой группы – иридий [14].

Трехкомпонентные покрытия анодов, содержащие иридий, известные под названием ОИРТА (окисно-иридиевые рутений-титановые аноды), применяют в промышленном производстве хлора [14]. При получении хлора электролиз проводят в диафрагменных электролизерах с высококонцентрированными растворами NaCl, при этом анод находится в кислой среде, что отличается от условий производства низкоконцентрированного гипохлорита натрия в бездиафрагменных аппаратах, где анод работает в щелочных условиях [1]. На практике гипохлорит получают не только из искусственно приготовленных растворов поваренной соли, но и из природных минерализованных хлоридных вод, в том числе - морской воды.

Недостаточная изученность стойкости покрытий ОИРТА и ОРТА в условиях бездиафрагменного электролиза искусственного сырья – 3 %-ного раствора NaCl и природного – морской воды при получении низкоконцентрированного ГХН вызвало необходимость дать сравнительную оценку поведения таких электродных покрытий.

Цель исследований – сравнительная характеристика стойкости коррозионных и электрохимических свойств оксидных покрытий анодов ОИРТА и ОРТА при производстве низкоконцентрированного ГХН электролизом 3 %-ного раствора поваренной соли и морской воды.

Коррозионную стойкость покрытий изучали на анодах с разным массовым соотношением металлов (рутений, иридий) в покрытии. Введение в оксиды рутения различного количества иридия обусловлено его положительным влиянием на коррозионную стойкость анодов. В качестве анодного покрытия использовали смесь солей металлов платиновой группы - RuCl₃, IrCl₃, в комбинации с TiCl₄. Суммарная масса драгоценных металлов в покрытии была постоянной – 7,5 г/м². В опытах варьировали соотношение рутения и иридия в интервале от 0 до 100 % с шагом 10 %, масса TiO₂ во всех покрытиях составляла 2 г/м². В качестве катода и основы анода использовали титан марки ВТ1-0 толщиной 1 мм.

Испытания коррозионной стойкости анодного покрытия проводили в 1М растворе H₂SO₄ при плотности тока 10000 А/м² согласно методике, изложенной в [15]. Испытательный стенд включал электрохимическую ячейку объемом 300 мл, блок питания и контроля напряжения, систему вентиляции. Время начала разрушения покрытия фиксировали по скачку напряжения до предельного значения более 6,0 В.

Результаты испытаний коррозионной стойкости анодов представлены на рис. 1, из которого следует, что соотношение иридия и рутения в покрытии существенно влияет на среднюю коррозионную стойкость анода. Так, наибольшее время работы (25 часов) отмечено при процентно-массовом соотношении Ir к Ru как 80 к 20 (анод № 9), наименьшее (3 часа) – при минимальном содержании иридия 10 % или его полном отсутствии (анод № 1 и 2).

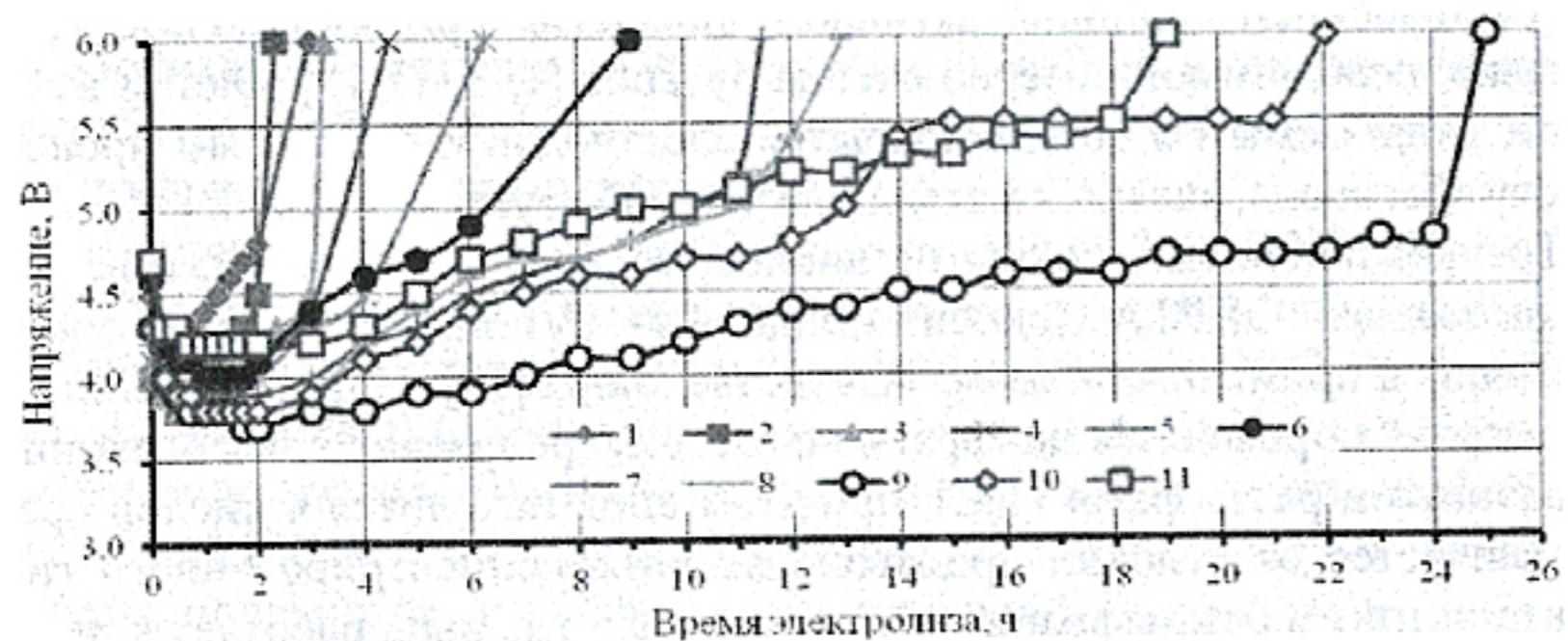


Рис. 1. Изменение напряжения во времени при испытании на коррозионную стойкость покрытий анодов с процентным соотношением Ir/Ru: 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0

Электрохимические показатели покрытий (выход хлора по току, концентрация активного хлора в ГХН и др.) с разным соотношением оксидов рутения и иридия получали в бездиафрагменном электролизере циркуляционного типа с объемом раствора 300 мл и анодной плотности постоянного тока 1000 А/м^2 . Температуру электролита поддерживали термостатированием на уровне $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ$. Во времени электролиза измеряли напряжение на электролитической ячейке и концентрацию активного хлора в растворе по стандартным методикам [16]. В качестве электролита в экспериментах использовали 3%-ный солевой раствор и воду Черного моря.

Результаты исследований влияния состава покрытия анода на количество образующегося активного хлора в ГХН представлены на рис. 2 в виде зависимостей изменения концентрации активного хлора во времени электролиза 3 %-ного раствора поваренной соли и морской воды для анодов с разной закладкой иридия и рутения в оксидном слое.

Из графиков на рис. 2 следует, что в 3 %-ном солевом растворе максимум концентрации по хлору составил 13,5 г/л, в морской воде – 11,0 г/л на анодах № 1 и 2 с минимальным содержанием иридия. В морской воде общий вид кривых (рис. 2, б) повторяет поведение зависимостей в 3 %-ном солевом растворе. Отличие состоит только в том, что в морской воде образуются более низкие концентрации активного хлора. Следует отметить, что на анодах с содержанием иридия более 30 % в морской воде не удалось достичь концентрации по активному хлору выше 10 г/л.

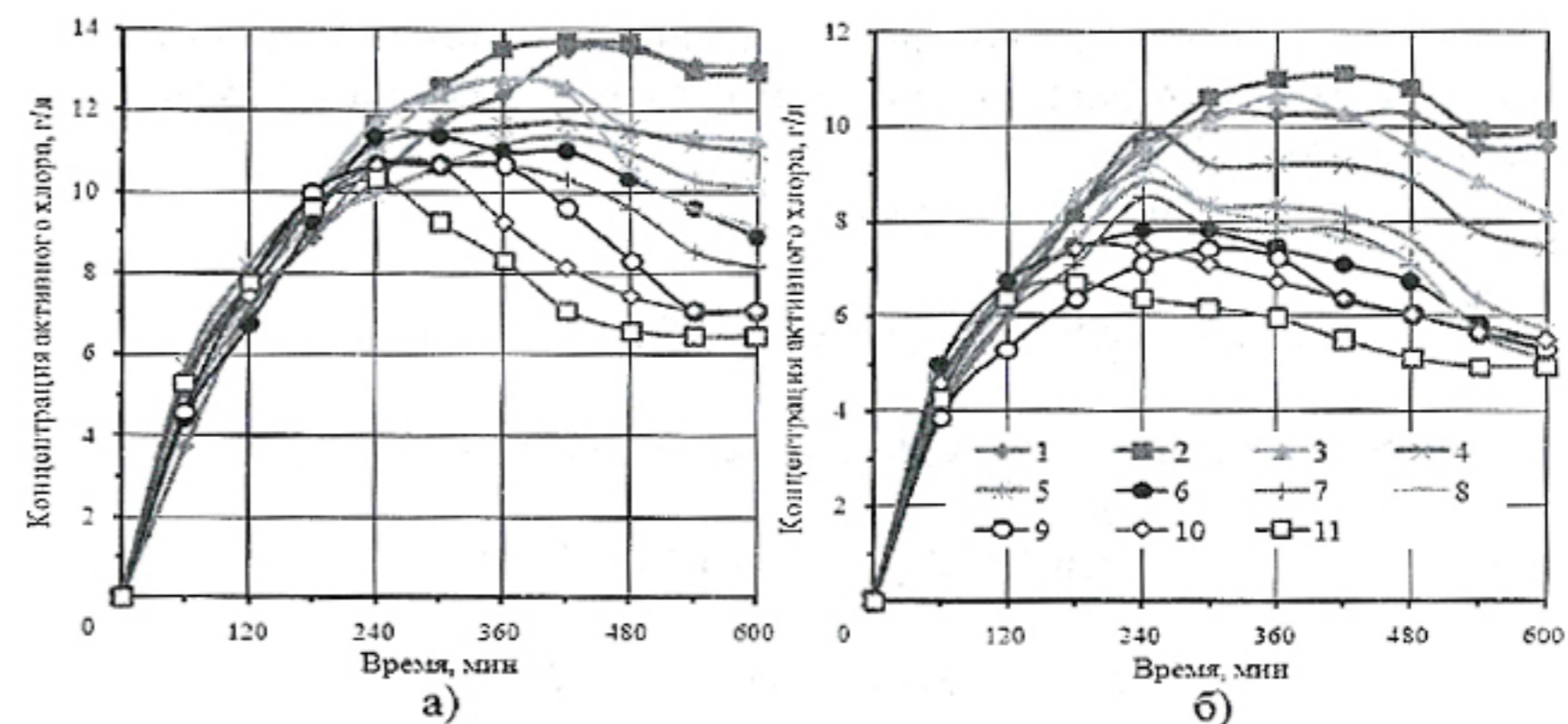


Рис. 2. Зависимость концентрации активного хлора от продолжительности электролиза 3%-ного раствора поваренной соли (а) и морской воды (б) на анодах с процентным соотношением Ir/Ru: 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0

При электролизе хлоридных растворов эффективность работы оксидных покрытий с вариативностью процентной закладки иридия и рутения возможно характеризовать сравнением выхода хлора по току (рис. 3) и удельных затрат электроэнергии на килограмм вырабатываемого активного хлора (рис. 4).

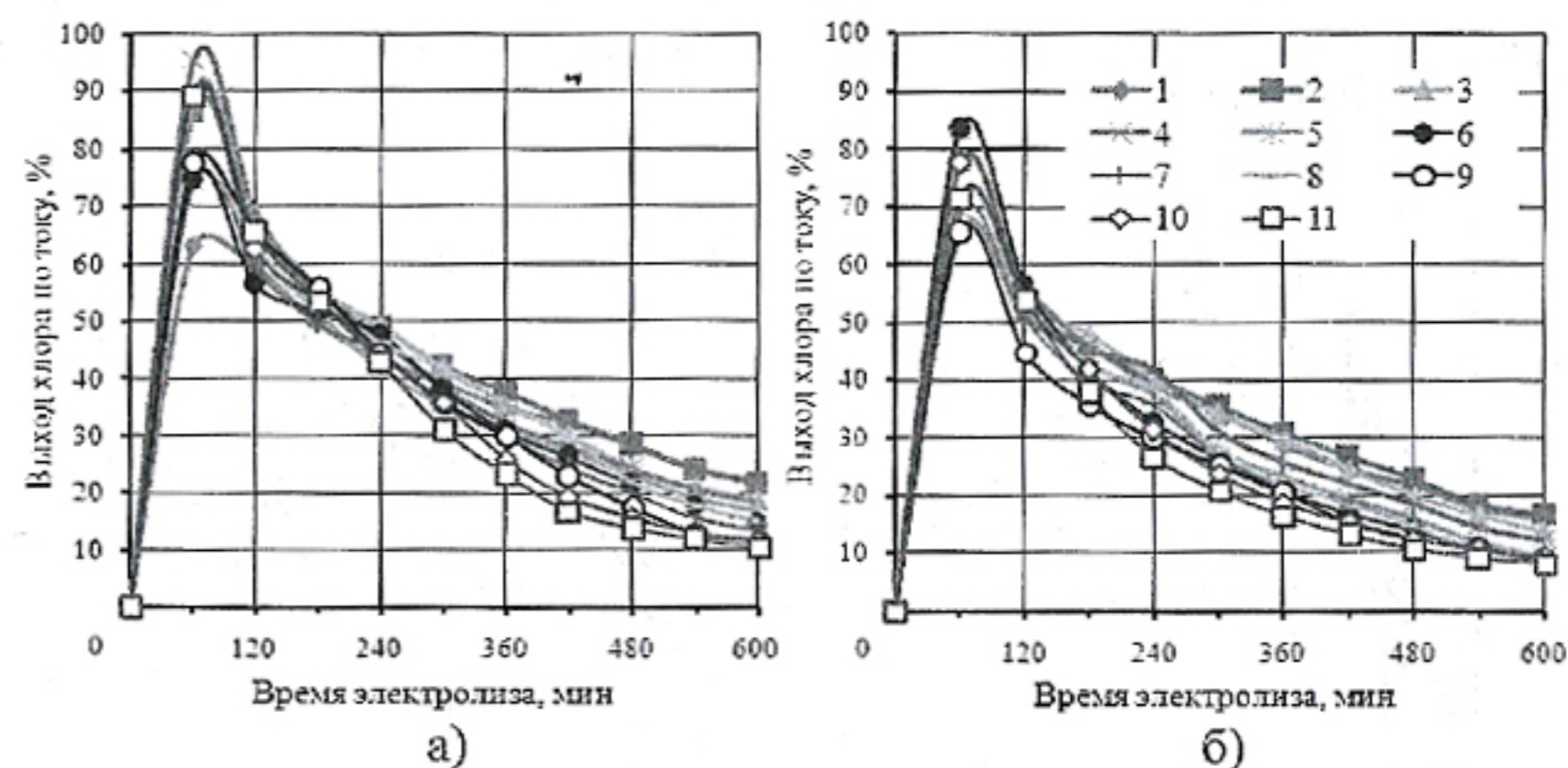
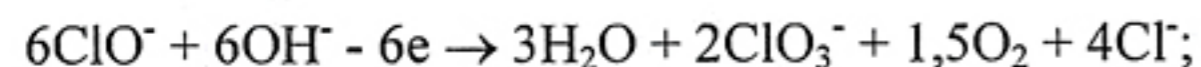


Рис. 3. Выход хлора по току при электролизе 3%-ного раствора поваренной соли (а) и морской воды (б) на анодах с процентным соотношением Ir/Ru: 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0

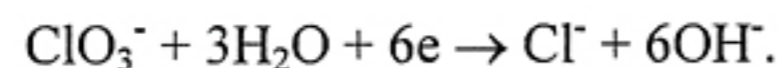
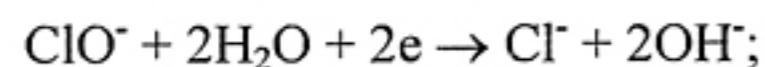
Выход хлора по току в морской воде на всех образцах анодов в среднем на 10 % ниже, чем в солевом растворе. В течение первых 60 мин электролиза (рис. 3) в обоих растворах выход хлора по току максимальный,

далее происходит его постепенное снижение, что объясняется протеканием побочных ред-окс реакций на аноде и катоде, снижающих выход по току активного хлора [1-3]:

– окисление гипохлорита до хлората ClO_3^- :



– восстановление гипохлорита и хлората на катоде:



Для оценки расхода электроэнергии при производстве 1 кг активного хлора была построена зависимость «концентрация активного хлора – затраты электроэнергии» для всех исследуемых образцов анодов (рис. 4). Из рисунка следует, что характер зависимостей энергопотребления в обоих растворах похож, однако отличается затратами энергии. Так, расходуя одинаковое количество электроэнергии (5-6 кВт·ч/кг) в 3%-ном растворе можно получить концентрацию ГХН 8 - 10 г/л, в морской воде – не более 4 - 6 г/л. В обоих растворах достижение еще более высоких концентраций активного хлора приводит к непропорциональному росту электропотребления. В искусственном солевом растворе на всех анодах значительный рост затрат начинается по достижении концентрации активного хлора 10 - 12 г/л, в морской воде – 6 - 10 г/л.

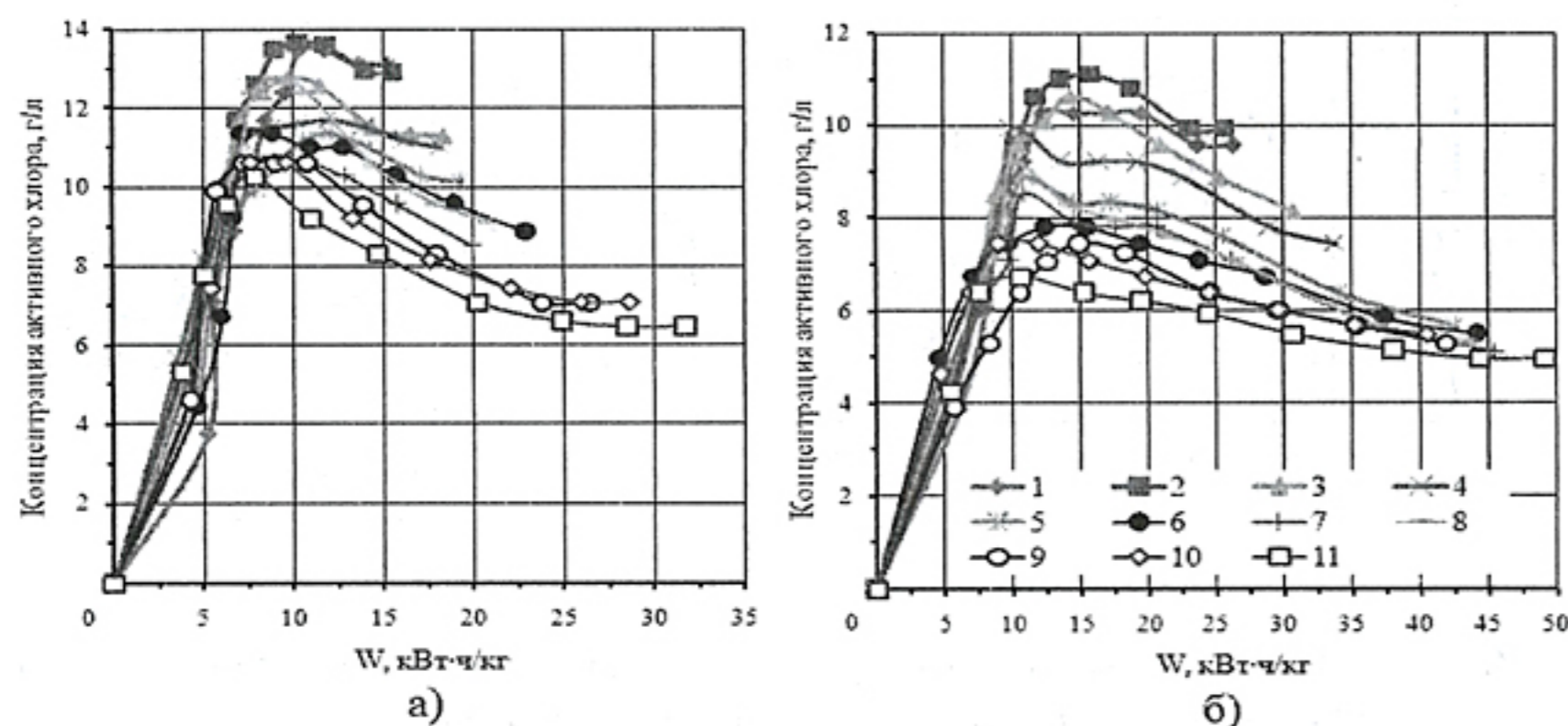


Рис. 4. Количество электроэнергии, расходуемой на получение 1 кг активного хлора в зависимости от концентрации ГХН при электролизе 3%-ного раствора поваренной соли (а) и морской воды (б) на анодах с процентным соотношением Ir/Ru: 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0

В заключение возможно констатировать, что включение иридия в оксидное покрытие титановых анодов положительно влияет на их коррозионные, электрохимические и энергетические характеристики.

Выводы

1. Включения иридия в анодное рутениево-титановое оксидное покрытие при процентно-массовом соотношении иридия к рутению 80:20 увеличивает коррозионную стойкость анодов в 8 раз.

2. Состав покрытий анодов (ОРТА или ОИРТА) при электролизе 3%-ного раствора поваренной соли до концентраций 10-12 г/л и морской воды до 5-7 г/л существенно не влияет на прирост активного хлора в растворе. При необходимости получения концентраций по активному хлору более 12 г/л и 10 г/л, соответственно на 3%-ном солевом растворе и морской воде, следует использовать покрытия с минимальным содержанием иридия или без него (0-20 %).

3. Анодные покрытия, содержащие в основной массе иридий, работают с меньшими затратами электроэнергии, вследствие более низкого напряжения на электролизере. Количество электроэнергии, потребляемой при производстве килограмма активного хлора в оптимальных режимах для 3%-ного раствора достигает 3,5-4,5 кВт·ч/кг, морской воды - 4-6 кВт·ч/кг.

Список литературы

1. Фесенко Л.Н., Денисов В.В., Скрябин А.Ю. Дезинфектант воды – гипохлорит натрия: производство, применение, экономика и экология / Под ред. проф. В.В. Денисова. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2012. – 246 с.
2. Медриш Г.Л., Тейшева А.А., Басин Д.Л. Обеззараживание природных и сточных вод с использованием электролиза. - Москва Стройиздат 1982. – 81с.
3. Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. - М.: Химия, 1981. 280 с.
4. Слипченко А.В., Максимов В. В., Кульский Л. А. Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водообработки // Химия и технология воды. – 1993. Т. 15.–№ 3. – С. 180 – 231.
5. Кульский Л. А., Слипченко А.В., Мацкевич Е. С. Получение гипохлорита натрия на магнетитовом аноде при электролизе разбавленных растворов // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10. – № 3. – С. 219 – 221.
6. Любушкин В.И., Любушкина Е.Т. Кинетика процессов, протекающих при электролизе хлористого натрия в бездиафрагменном электролизере // Изв. СКНЦВШ. Сер. естеств. наук. – 1980. – № 2. – С. 49 – 51.
7. Любушкин В.И., Смирнов В.А., Любушкина Е.Т. Электросинтез гипохлорита натрия на электродах со шпинельным покрытием // Электрохимия. – 1981. – Т. XVII. – № 6. – С. 828 – 832.

8. Любушкин В.И., Смирнов В.А., Любушкина Е.Т. Кинетика электро- синтеза гипохлорита натрия на электродах со шпинельным покрытием // Тез. докл. 12-й Всесоюзн. научн.-техн. конф. по технологии неорганич. веществ и минер. удобрений. – Чимкент, 1981. – Т. 1.

9. Жук А.П. и др. Малоизнашивающиеся аноды и применение их в электрохимических процессах // Тез. докл. V Всесоюзного совещания. – М.: ЦПНХО им. Д. И. Менделеева, 1984. – С. 26, 61 – 76.

10. Калиновский Е.А. и др. Выбор анода для электрохимической обработки воды // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10. – № 2. – С. 138 – 140.

11. Горбачев А.К., Бровин А.Ю., Тульский Г.Г., Ваулина Е.Н. Влияние анодного материала на процессы электрохимического синтеза растворов гипохлорита натрия // Вопросы химии и химической технологии, 2003, №1, С. 112 – 116.

12. Коварский Н.Я., Гребень В.П., Драчев Г.Ю. Получение концентрированных растворов гипохлорита из морской воды электролизом с применением металлоксидных анодов // Химия и технология воды, 1989, Т.11, №1. – С. 63 – 66.

13. Кульский Л. А., Слипченко А.В., Мацкевич Е. С. Особенности работы гипохлоритных электролизеров при низких концентрациях хлоридов в воде // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10. – № 5. – С. 438 – 441.

14. Небурчилов В.А. Коррозионно-электрохимическое поведение металлоксидных анодов на основе диоксида иридия в условиях хлорного электролиза: Дис. канд. тех. наук. 05.17.03. – Москва, 2003. – 168 с.

15. Пат. 2379380 Россия, С25В11/10. Высокоэффективное анодное покрытие для получения гипохлорита / Карлсон Р.К; Моутс М.С., Харди К.Л. –: №2007132164/15; Заявл.:27.01.2005; Опубл.: 20.01.2010

16. ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Методы определения содержания активного хлора. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 7 с.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С.П. Берцун, магистрант 2-го курса, кафедра «Водоотведение и водная экология», Московский государственный строительный университет, 129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, тел.: 8 (499) 183-27-65, e-mail: iiesm@mgsu.ru

Ю.В. Воронов, доктор технических наук, профессор кафедры «Водоотведение и водная экология», Московский государственный строительный университет, 129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, тел.: 8 (499) 183-27-65, e-mail: iiesm@mgsu.ru

Сточные воды предприятий пищевой промышленности отличаются высокими концентрациями различных органических загрязнений (жиры, белки, крахмал, сахара и т.п.). Для таких сточных вод характерны высокие показатели по ХПК, БПК, взвешенных веществ, жиров и других загрязнений. Сброс таких сточных вод в городскую канализацию без предварительной очистки недопустим. Сточные воды пищевой промышленности требуют эффективных технологических схем очистки с применением установок

биологической очистки стоков. Интенсивно развиваются методы анаэробной и аэробной биологической очистки. Эти технологии находят применение в таких отраслях как молочная, пивоваренная, производство напитков, и многие другие. В настоящее время применяются методы анаэробно-аэробной очистки. Одним из таких методов является очистка сточных вод на ASB – реакторе (метан-реактор) и дальнейшая доочистка на OSB – реакторе (аэротенк). Под анаэробными процессами подразумеваются процессы обработки воды в бескислородных условиях. В основе анаэробной очистки от органических загрязнений лежит процесс метанового брожения – процесс превращения веществ в биогаз. Первый реактор был испытан в 1976 году в Нидерландах. К настоящему времени ASB-OSB реакторы успешно вводятся в эксплуатацию в Российской Федерации на предприятиях молочной промышленности (Ерманн Московская обл., произв. 500 м³/сут., Данон произв. 3000 м³/сут.), пивоваренной промышленности (Балтика г. Хабаровск произв. 2500 м³/сут., SABMiller г.Калуга произв. 7200 м³/сут.). Анаэробные реакторы устойчивы к длительным перерывам подачи сточной воды, что позволяет эффективно использовать их для очистки стоков сезонных производств, таких как производство пива.

Очистка производственных сточных вод серьезная экологическая проблема для предприятий, потребляющих в больших количествах воду для собственных нужд. Объем образующихся в процессе приготовления пива сточных вод (от промывки оборудования и других операций) на современном пивоваренном заводе, как правило, составляет 4–7 л на 1 л произведенного пива. Сточные воды характеризуются высоким уровнем загрязнения органическими веществами (ХПК до 5–7 тыс. мг/л), большим содержанием взвешенных веществ (до 2 тыс. мг/л). Отсюда видно, что сточная вода является концентрированной по БПК, ХПК и взвешенным веществам.

В качестве примера рассмотрим принцип работы биологических очистных сооружений Калужской пивоваренной компании SABMiller, на которой в 2005 году были введены в эксплуатацию анаэробно-аэробные очистные сооружения типа BIOMAR ASB -OSB, которые разработаны для биологической очистки сточных вод пищевых предприятий

Производительность очистных сооружений составляет до 300 м³/ч. Технологическая схема включает: барабанные решетки, первичный отстойник, смеситель-усреднитель, анаэробный реактор (метан-реактор) ASB, аэробный реактор (аэротенк) OSB, вторичный осветлитель, станцию дозирования реагентов, станцию обезвоживания осадка на ленточном фильтр-прессе, био-фильтр для очистки отходящего воздуха. Технологическая схема очистных сооружений BIOMAR ASB-OSB представлена на рис. 1.

Сточные воды собираются в накопителях, находящихся в двух разных местах на территории пивзавода. Каждый оборудован фильтром для очистки сточных вод от механических частиц. Для удаления мусора вода подается насосами на барабанные решетки, а затем в первичный осветлитель. Особенно важно удалить из воды остатки дрожжей, силикатный гель и частицы бумаги. Сточные воды, прошедшие стадию механической очистки,