

5. Пат. № 26133 Україн. Вібраційний конвеєр для транспортування сипкої харчової сировини / І. М. Заплетніков, О. Л. Фалько, А. В. Коваленко ; заявл. 10.09.2007 р. ; Бюл. № 14.
6. Заплетніков І. М. Теоретичні дослідження вібропереміщення сипкої харчової сировини по ступінчатому робочому органу, що коливається у горизонтальній площині / І. М. Заплетніков, О. Л. Фалько, А. В. Коваленко // Обладнання та технології харчових виробництв. – 2007. – Т. 2, вип. 17. – С. 25–32.
7. Заплетніков І. М. Теоретичне дослідження нового способу вібротранспортування харчових мас / І. М. Заплетніков, О. Л. Фалько, А. В. Коваленко, С. О. Певцова // Обладнання та технології харчових виробництв. – 2008. – Т. 2, вип. 18. – С. 179–188.
8. Заплетніков І. М. Теоретичні дослідження вібропереміщення сипкої харчової сировини по ступінчатому робочому органу, що коливається у горизонтальній площині / І. М. Заплетніков, А. В. Коваленко, О. Л. Фалько // Обладнання та технології харчових виробництв. – 2007. – Вип. 17. – С. 17–21.
9. Пат. № 40430 Україна. Вібраційний конвеєр-класифікатор / А. В. Коваленко, О. Л. Фалько, І. М. Заплетніков; заявл. 10.04.2009 р.; Бюл. № 7.

УДК 541.13

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

**Н. Н. Барашков, доктор химических наук;**

**Т. В. Сахно, доктор химических наук;**

**И. С. Иргибаетова, доктор химических наук**

В питьевой воде и сточных водах содержится множество микроорганизмов. Способы обработки воды, пригодной для потребления человеком, животными и обработка сточных вод от инфекционных компонентов до необходимого уровня различны. Много методов очистки, которые дают воду не пригодную для потребления человеком и животными, но удовлетворительную для слива в различные водоемы [1]. Однако одинаковые способы дезинфекции воды могут быть применены в обоих случаях, чтобы сократить уровень микроорганизмов до определенных государственных стандартов. Исторически было широко распространено использование хлорирования для дезинфекции, но в последние годы были также коммерциализированы бесхлорные способы обработки воды, использующие озонирование и облучение ультрафиолетом [2].

До недавнего времени для обработки воды использовали химические методы дезинфекции, такие как хлорирование [3], озонирование [4] и другие [5]. Недостатками этих методов

являются возможность образования и накопления токсичных химических продуктов, например, как при хлорировании, или их высокая стоимость, как в случае озонирования [3].

Электрохимическая обработка воды, стала вызывать интерес относительно недавно [1, с. 5–12]. В работе [1] установлено, что эффективная электролитическая очистка воды с использованием NaCl в качестве электролита сопровождается генерацией значительных количеств элементарного хлора, гипохлорита и, возможно, хлората и требует высокой начальной концентрации NaCl (>0,15 %). При такой концентрации анионы хлорида вызывают коррозию различных биметаллических соединений водопроводных систем, например, водных распределителей, охладительных баков и т. д. Замена анионов хлорида анионами фосфатов, сульфатов или карбонатов, не вызывающих коррозию, более выгодна с точки зрения стоимости эксплуатации оборудования и повышает рентабельность процесса электролитической стерилизации воды.

Цель статьи – изучение бесхлорного электрохимического обеззараживания загрязненной воды при воздействии переменного тока низкого напряжения. При этом в качестве электролита использовали раствор сульфата аммония, в качестве материалов для изготовления электродов применяли нержавеющую сталь или углерод.

Экспериментальное устройство по обеззараживанию воды, показанное на рис. 1, содержит: 1 – пластмассовую электрохимическую ячейку с 10 электродами в форме сетки из углерода или из нержавеющей стали диаметром 5,5 см, установленными параллельно друг другу на расстоянии 3 мм; 2 – насос; 3 – водомер.

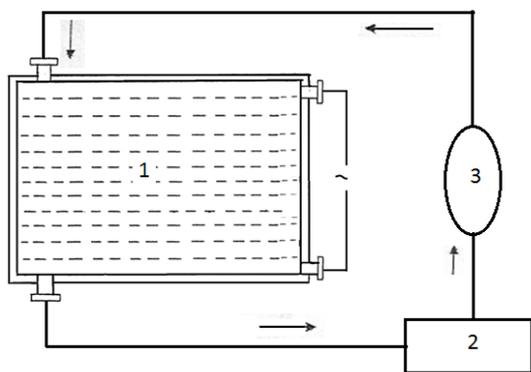


Рис. 1. Лабораторная установка для электрохимического обеззараживания воды:  
1 – пластмассовая электрохимическая ячейка с 10 электродами из нержавеющей стали (или углерода); 2 – насос, 3 – водомер

Выбор переменного тока (50 Гц) и силы тока 0,21 А соответствуют плотности тока 60 мА/см<sup>2</sup>, которая не приводит к коррозии нержавеющих стальных электродов в выбранной области концентрации сульфата аммония в воде. При различной концентрации электролита и плотности тока в 60 мА/см<sup>2</sup> начальное необходимое напряжение было приблизительно 40–170 В. Таким образом, при начальном напряжении 170 В распределение напряжения между двумя соседними электродами может быть вычислено как  $170/10 = 17$  В.

Перед началом обработки деионизированной воды, загрязненной с *S. Typhimurium* или *E. coli B*, лабораторный аппарат был дезинфицирован путем прокачивания горячей

(75–80 °С) воды в течение 20 мин. Все эксперименты выполнены при объеме загрязненной воды 6000 мл и начальной температуре воды 20 °С, в течение 60 мин. эксперимента температура обработанной воды увеличивалась от 20 до 25–29 °С в зависимости от используемой плотности тока.

Отбор проб при подаче напряжения производили для промежутков времени 5, 20, 40 и 60 мин. экспериментальной обработки. Пробы 10 мл отбирались через открытую крышку электрохимической ячейки, и образцы для микробиологического анализа хранились при 4 °С. Колонии подсчитывали после инкубации в течение 48 ч при 37 °С.

В наших предыдущих работах [6–8] представлены предварительные результаты по электрохимическому обеззараживанию деионизированной воды, загрязненной *E. coli B*, и содержащей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в качестве электролита и с никелевыми электродами [9]. Предложена кинетическая модель разрушения бактерий и количественный метод для описания скорости взаимодействия между гидроксильными радикалами и бактериями. Рассмотрено влияние таких параметров, как время обработки, концентрация электролита и начальная концентрация бактерий.

В настоящей работе, также как и в предыдущих исследованиях, в качестве спиновой ловушки для гидроксильных радикалов использовали N,N-диметил-п-нитрозоанилин (RNO). Концентрацию ОН-радикалов, образовавшихся в процессе электролиза, оценивали с помощью спектрофотометра по изменению интенсивности спектра оптического поглощения RNO с максимумом в области 440 нм.

Для выяснения возможности использования электрохимического метода разрушения бактерий нами проведено изучение влияния скорости подачи воды на изменение популяции живых бактерий в процессе электролиза при следующих условиях эксперимента: концентрация сульфата аммония – 0,2 %; начальная популяция *E. coli B* –  $8,97 \cdot 10^7$  КОЕ/мл; плотность тока – 60 мА/см. Эксперименты были проведены при различных скоростях подачи воды (7, 14, 28 л/мин.). На рис. 2 дается зависимость влияния скорости подачи воды на

изменение популяции живых бактерий от времени проведения процесса электролиза. Микробиологический анализ показал уменьшение на 4,2 порядка числа популяций бактерий в пределах 60 мин. обработки при скорости подачи воды 28 л/мин. Скорость потока воды 28 л/мин. позволяет избежать появления высокотемпературной зоны вокруг электродов, которая, в свою очередь, может вносить дополнительный вклад в уничтожение бактерий.

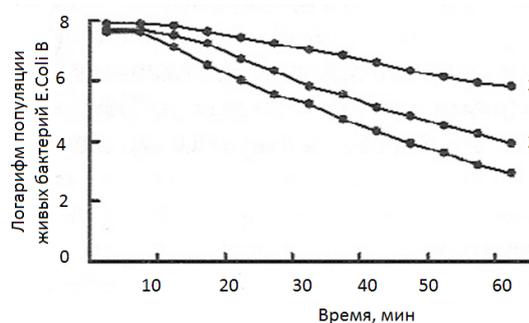


Рис. 2. Влияния скорости подачи воды на изменение популяции живых бактерий в процессе электролиза 1–28 л/мин., 2–14 л/мин., 3–7 л/мин.

Проведена экстраполяция полученных данных по зависимости влияния скорости подачи воды на изменение популяции живых бактерий в процессе электролиза. Для проведения такой экстраполяции (рис. 3) были использованы данные по обеззараживанию *E. coli B* после 30 мин. электролиза. Как следует из рис. 3, электролиз при скорости подачи воды около 50 л/мин. гораздо более эффективен, чем электролиз при скорости подачи воды 28 л/мин. Однако следует ожидать, что такая скорость потока воды должна повысить температуру вследствие увеличения трения между молекулами воды и поверхностью таких частей установки, как электроды и внутренние стенки трубок. Кроме того, при такой скорости может появляться известный биоцидный эффект кавитации на микроорганизмы [10, 11].

Нами также проведено исследование эффективности электрохимического метода разрушения бактерий в зависимости от количества электродов при скорости подачи воды 28 л/мин. и таких же условиях электролиза (концентрация электролита и плотность тока), что и в серии предыдущих эксперимен-

тов, но при начальной популяции *E. coli B*  $7,78 \cdot 10^7$  КОЕ/мл. На рисунке 4 дается зависимость влияния количества электродов на популяцию живых бактерий от времени проведения электролиза. Результаты анализа показали уменьшение на 4,1 порядка числа популяций бактерий при начальной концентрации бактерий  $7,78 \cdot 10^7$  КОЕ/мл после 60-минутной обработки воды, загрязненной бактериями *E. coli B*.

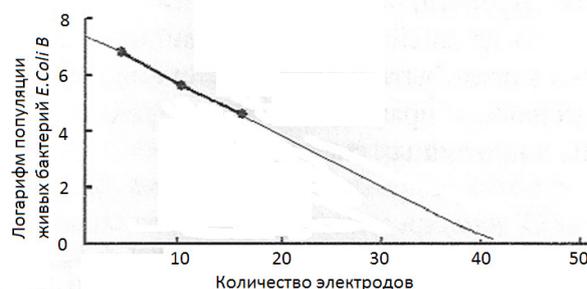


Рис. 3. Зависимость популяции живых бактерий *E. coli B*. после 30 мин. электролиза от скорости потока воды

Из проведенной экстраполяции результатов для разного количества электродов (рис. 5) при 30 мин. обеззараживания было найдено, что необходимое количество электродов – 23 при обеззараживании загрязненной воды в объеме 6000 мл.

Было проведено исследование деионизированной воды, загрязненной патогенными бактериями *S. typhimurium*, в тех же условиях электрохимической обработки с электродом из нержавеющей стали. Результаты показали, что для обработки патогенных бактерий *S. typhimurium* требуется больше времени, чем для обработки непатогенных бактерий *E. coli B*.

Для описания процесса обеззараживания мы применили модифицированную кинетическую модель, которая была первоначально разработана для обеззараживания природной воды, загрязненной колиформами. Этот метод заключался в электрохимической обработке воды в размещаемой системе с использованием двух титановых электродов и постоянного тока, полярность которого чередуется автоматически с периодичностью в 1 мин. [12]. Согласно этой модифицированной моде-

ли, начальное число бактерий  $n_0$  (КОЕ/мл) и текущее число бактерий  $n$  (КОЕ/мл) в момент  $t$  связано следующим образом:

$$\log n = \log n_0 - kt, \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, который зависит от величины  $n_0$  и плотности тока при постоянном объеме очищаемой воды и постоянной площади поверхности электродов.

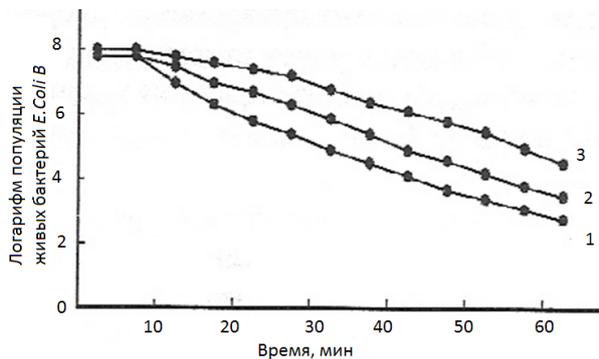


Рис. 4. Влияние количества электродов на популяции живых бактерий в зависимости от времени: 1–15; 2–10; 3–7 электродов

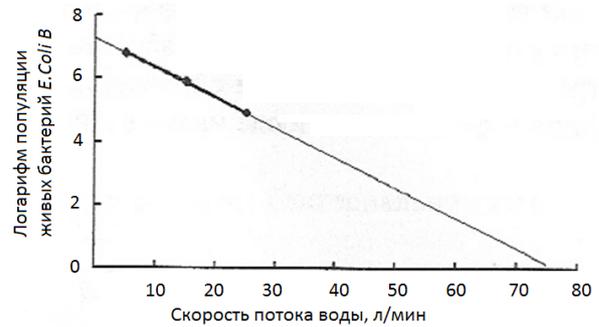


Рис. 5. Зависимость популяции живых бактерий *E. coli B* после 30 мин. электролиза от количества электродов

Значения константы  $k$  и времени  $t_d$ , в которых прямые линии пересекают ось времени, то есть минимальное время, необходимое для полного обеззараживания, были рассчитаны для всех четырех экспериментов с различной концентрацией электролита. В результате было подсчитано значение константы  $k_i - k'/\log n_0 - 1/t_d$ . Значение корреляционного коэффициента ( $R$ ) близко к 1, что подтверждает закономерность линейной модели. Очевидно, что значения величин  $k_i$  и  $t_d$  являются независимыми от величины  $n_0$ .

Таблица

#### Время, необходимое для полной дезинфекции воды при различных начальных концентрациях бактерий *E. coli B* и *S. typhimurium*

Концентрация электролита, %	Типы бактерий в ДИ воде	$\lg n_0$ [КОЕ/мл]	$t_d$ , мин.
0,5	<i>E. coli B</i>	6,23	89,3
	<i>S. typhimurium</i>	6,21	98,0
0,2	<i>E. coli B</i>	5,95	89,4
	<i>S. typhimurium</i>	6,13	108,5
0,05	<i>E. coli B</i>	6,10	95,8
	<i>S. typhimurium</i>	6,06	110,1
0,025	<i>E. coli B</i>	6,12	102,8
	<i>S. typhimurium</i>	6,01	120,2

Данные об очистке ДИ-воды, загрязненной *E. coli B*, взяты из работы [13].

В табл. показаны результаты сравнения электрохимического действия обработки ДИ воды, загрязненной двумя типами бактерий. Все измерения были выполнены в условиях, идентичных условиям обработки переменным током. Очевидно, что при одной и той же стартовой концентрации бактерий (отклонение является ниже 3 %), время, необходимое для

полной дезинфекции  $t_d$ , *E. coli B* меньше, чем соответствующее время полной дезинфекции *S. typhimurium*. Вывод о необходимости проводить длительную электрохимическую обработку на том же самом уровне электрической плотности тока в случае *S. typhimurium* по сравнению с *E. coli B*, проистекает из вычисления относительных констант скоро-

сти, которые составляют  $3,91 \cdot 10^6$  КОЕ  $\cdot$  с<sup>-1</sup> и  $6,01 \cdot 10^6$  КОЕ  $\cdot$  с<sup>-1</sup> [14], соответственно.

Из анализа экспериментальных данных сделаны выводы, что бесхлорная электрохимическая дезинфекция переменным током с использованием сульфата аммония в качестве электролита является эффективным методом для обеззараживания воды, загрязненной *E. coli* B. и *S. typhimurium*.

В дальнейшем при создании пилотной установки процесс электрохимической обработки может быть улучшен с технологической и экономической точки зрения. Это увеличит возможность практического внедрения электролиза для обеззараживания больших объемов воды в проточных системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 6.416.645 (US). Electrolytic process and apparatus for the controlled regeneration of modified ion exchangers to purify aqueous solutions / Sampson R. L., Sampson A. H. – 2002.
2. Эффективность и экономическая целесообразность промышленных методов обеззараживания сточных вод / Б. Е. Бреслов, А. И. Бивалькевич, А. Д. Смирнов, А. К. Стрелков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2012. – № 1. – С. 34–43.
3. Кофман В. Я. Новые окислительные технологии очистки воды и сточных вод (часть 1) (обзор зарубежных изданий) / В. Я. Кофман // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – № 10. – С. 68–80.
4. Драгинский В. Л. Озонирование в процессах очистки воды / Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Самойлович В. Г. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 400 с.
5. Мосин О. В. Электрохимическая обработка воды / О. В. Мосин // Сантехника. Отопление. Кондиционирование. – 2012. – № 12. – С. 20–27.
6. Barashkov N. N. Chlorine-Free Electrochemical Disinfection of Water Contaminated with *Salmonella typhimurium* and *E. coli* B / N. N. Barashkov, D. A. Eisenberg, I. S. Irgibaeva // It's All in the Water: Studies of Materials and Conditions in Fresh and Salt Water Bodies Editor(s): Mark A. Benvenuto, Elizabeth S. Roberts-Kirchhoff, Meghann N. Murray, Danielle M. Garshott. – 2011. – V. 1086. – Chapter 2. – P. 21–33.
7. Электрохимическое бесхлорное обеззараживание воды, загрязненной бактериями *Salmonella typhimurium*, с помощью переменного тока / Н. Н. Барашков, Д. Эйзенберг, С. Эйзенберг, Г. Ш. Шегебаева, И. С. Иргибеева, И. И. Барашкова // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 320–325.
8. Бесхлорный электрохимический способ обеззараживания сточных вод / Г. Ш. Шегебаева, Н. Н. Барашков, И. И. Барашкова, И. С. Иргибеева // Чистая вода-2009: труды Междунар. науч.-практ. конф., 20–21 октяб. – Кемерово: [б. и.], 2009. – С. 128–132.
9. Ергешбаева С. Б. Электрохимическое бесхлорное обеззараживание воды, загрязненной бактериями *E. Coli* / С. Б. Ергешбаева, А. М. Сагиева // Всероссийская молодежная научная школа химия и технология полимерных и композиционных материалов. Программа: сб. материалов, 26–28 нояб. 2012 г. – [б. г.]: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 140.
10. Pat. 6,447.718. (US). Apparatus and associated method for decontaminating contaminated matter with ultrasonic transient cavitations / Carter S. D., Cuncfare K. A. – 2002.
11. Гидродинамическая кавитация обеззараживает воду / Флегентов И. В., Дегтерев Б. И., Беляев А. Н., Акчурин Р. Ю. // Экология и промышленность России. – 2000. – № 11. – С. 2–3.
12. Provisional Patent Application (US) № 61/278,808 of 10/14/2009 / Barashkov N. N., Raiss El-Fenni M., Eisenberg D., Eisenberg S. Chlorine-free electrolytic and photochemical method for sterilization of contaminated water.
13. Бесхлорное электрохимическое обеззараживание деионизированной воды, содержащей *Escherichia coli* B / Н. Н. Барашков, И. С. Иргибеева, Ергешбаева С. Б., Мырхайдаров К. Б. // Вестник ЕНУ. – 2008. – Т. 6. – С. 134–140.
14. Tsai L. S. Disinfection and solids removal of poultry chiller water by electroflotation / L. S. Tsai, B. J. Hernlem, C. C. Huxsoll // Food Sci. – 2002. – V. 67. – P. 2160–2164.