

УДК [678.021:628.1]

**НОВАЯ РАЗРАБОТКА АППАРАТА  
ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ  
МИКРОМИЦЕТОВ**

**М.Н. Сапрыкина**

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 30.01.2012 г.

*Разработана новая конструкция электрокоагуляционного аппарата, который состоит из инертного анода и катода, изготовленного из нержавеющей стали. Образование коагулянта происходит за счет растворения железных пластин, расположенных в плоскости анода. Определены рациональные параметры работы аппарата: плотность тока – 21 мА/см<sup>2</sup>, величина тока – 60 мА, площадь железных пластин – 3 см<sup>2</sup>. Применение данного аппарата позволяет эффективно переводить Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup>, что сокращает расход коагулянта и позволяет максимально полно очистить воду от загрязняющих веществ, в том числе микромицетов.*

**Ключевые слова:** аппарат, микромицеты, очистка воды, электрокоагуляция.

**Введение.** Микроскопические грибы все чаще становятся причиной тяжелых заболеваний у людей с ослабленной иммунной системой, ВИЧ-инфицированных больных, у пациентов в послеоперационный период. Грибы могут приводить к возникновению болезней, которые по симптоматике похожи на рак, туберкулез, проказу. У относительно здоровых людей микромицеты способны вызвать аллергические реакции, а также легочные заболевания разной степени тяжести. Известно, что грибы, которые попадают в распределительные водопроводные сети, ухудшают органолептические свойства воды и выделяют в нее токсические вещества – микотоксины. Проблема очистки воды от микромицетов является актуальной в связи с наличием этих микроорганизмов в питьевой воде и их опасностью по отношению к здоровью человека [1].

Современные методы обеззараживания воды, такие, как хлорирование, озонирование, УФ-облучение, не обеспечивают эффективную очистку воды от микромицетов [2]. Независимо от степени удаления микро-

мицетов из воды на станции водоподготовки, водопроводная вода все же содержит этот тип микроорганизмов, что связано с вторичным ее заражением при контакте с поверхностью трубопроводов [3].

Среди рассмотренных нами ранее способов очистки и обеззараживания воды от микромицетов наиболее эффективным является метод коагуляции [4].

Известно, что использование электрокоагуляторов для очистки воды позволяет повысить степень удаления загрязняющих веществ неорганического и органического происхождения в сравнении с солями коагулянта при аналогичных концентрациях [5]. По мнению авторов [5], этот эффект связан с разными свойствами коллоидных частиц, образовавшихся в процессе электрокоагуляции. Так, коллоидные частицы коагулянта, образовавшиеся во время электрокоагуляции, имеют меньше связанной воды, более развитую поверхность, большую плотность и лучше оседают, чем во время диссоциации соли коагулянта. В настоящее время широко известны пластинчатые электрокоагуляторы для очистки природной [6], сточной [7] и водопроводной вод [8].

С целью создания компактных установок с автоматическим управлением, а также для упрощения процесса их обслуживания был использован электрохимический способ получения коагулянта. При разработке макетного, а затем опытного образцов установок очистки воды от микромицетов применяли в основном железный коагулянт.

Выбор железного коагулянта обусловлен низким содержанием органических примесей в водопроводной воде, которые вместе с железом могут образовывать окрашенные комплексы; высокой плотностью хлопьев железного коагулянта по сравнению с алюминиевым, что связано с большей молекулярной массой железа и большим размером частиц железного коагулянта, которые лучше отфильтровываются (так, трехвалентное железо образует частицы размером 10 – 30, трехвалентный алюминий – 0,05 – 1 мкм); его низкой стоимостью и низкой токсичностью по сравнению с алюминиевым коагулянтом, а также применением в более широком диапазоне значений pH [9].

**Методика эксперимента.** Опыты по исследованию эффективности аппарата проводили на водопроводной воде с использованием суспензии – дрожжеподобных грибов рода *Candida* и мицелиальных грибов рода *Aspergillus*.

*Candida albicans* 10231 получили из музея Института эпидемиологии и инфекционных заболеваний им. А.В. Громашевского АМН Украины.

Трехсуточную бульонную культуру (бульон Сабуро) центрифугировали при скорости 5000 оборотов в течение 10 мин. Полученный осадок трижды отмывали изотоническим раствором натрия хлорида и ресуспендировали тем же раствором до плотности  $10^7$  КОЕ в  $1 \text{ см}^3$ . Необходимый

объем исходной суспензии вносили в водопроводную воду. Степень заражения воды составляла  $10^4 - 10^5$  КОЕ/см<sup>3</sup>.

*Aspergillus niger* (Fres.) De Vries. была выделена из водопроводной воды и идентифицирована согласно описанию [10]. Культуру переносили с помощью микробиологической петли на косяк с агаризированной средой Сабуро и выдерживали в термостате 10 сут при 27°C. Полученные колонии грибов дважды смывали 5 см<sup>3</sup> стерильной водопроводной воды. При этом плотность исходной суспензии составляла  $10^7$  КОЕ/см<sup>3</sup>. Последнюю вносили в приготовленную стерильную водопроводную воду. Степень заражения воды –  $10^3 - 10^4$  КОЕ/см<sup>3</sup>. Контаминированную (загрязненную) воду наливали в емкость объемом 2 дм<sup>3</sup> и перистальтическим насосом подавали в электрокоагуляционную ячейку. При этом исследовали плотность тока в диапазоне от 10 до 20 мА/см<sup>2</sup>. После ячейки воду подавали на бумажный фильтр. Отфильтрованные образцы воды анализировали на наличие микроскопических грибов.

Выживание вида определяли по наличию КОЕ при посеве отобранных проб на агаризированную среду Сабуро [11] и культивировании их в течение двух – трех суток при 27°C. Результат выражали, используя модель Чика – Ватсона (Chick-Watson), в виде отрицательного логарифма соотношения колоний грибов, выживших после обработки воды, к их исходному количеству [12].

Степень удаления культуры (СУ) из воды рассчитывали следующим образом:

$$СУ = - \lg (N_t / N_0),$$

где  $N_t$  – количество колонийобразующих единиц после обработки воды;  $N_0$  – исходное количество колонийобразующих единиц в воде, КОЕ/см<sup>3</sup>.

**Результаты и их обсуждение.** Образование гидроксида  $Fe^{3+}$  происходит через стадию окисления железа (II) при помощи разных окислителей. Получение смеси окислителей электрохимическим способом прямого электролиза воды во многом зависит от материала электродов. С целью выбора наиболее эффективного материала анода проведена серия экспериментов с использованием платиново-титанового (ПТА) и графитового анодов ТУ 48-20-12-87. Для изготовления катода использовали нержавеющую сталь марки 12-Х-18Н10Т.

Выбор материала анода проводили с использованием культуры *Candida albicans*. Так, воду для очистки от дрожжеподобных грибов подавали в электролизную ячейку. В одном случае анод был изготовлен из платины, а в другом – из графита. При сравнении данных, полученных при работе электролизных ячеек с графитовым анодом и ПТА (рис. 1), стало очевидно, что степень обеззараживания воды в этих ячейках отличается на один порядок через 10 и на полпорядка – через 30 мин. Вероятно, такой эффект

связан с меньшим количеством окислителей, образующихся на графитовом аноде.

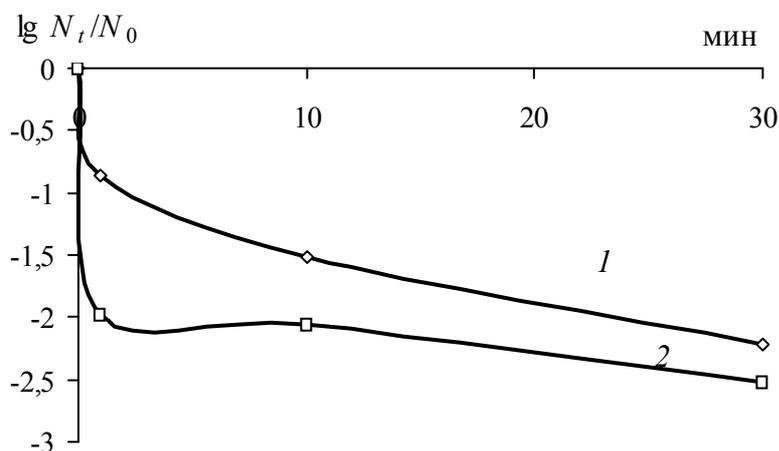


Рис. 1. Степень очистки воды от дрожжеподобных грибов *Candida albicans* в электролизных камерах, содержащих графитовый (1) и платиново-титановый аноды (2).

Для установления основных параметров работы электролизной ячейки с инертным анодом был разработан макетный образец аппарата, испытание которого проводили в проточном режиме при объемной скорости от 1,5 до 6  $\text{дм}^3/\text{ч}$ . Опыты показали, что полученные продукты электролиза имеют высокое антимикробное действие по отношению к *Candida albicans*. Так, один объем воды, содержащий клетки *Candida albicans* при концентрации  $1 \cdot 10^5$  КОЕ/ $\text{см}^3$ , пропускали через электролизную ячейку (Эл-3), при этом в раствор поступал гипохлорит натрия (ГХ) при концентрации 5 мг/ $\text{дм}^3$ . В другой объем воды внесли *Candida albicans* и ГХ при той же концентрации. При наличии в растворе только ГХ концентрация клеток гриба снижалась на 1,5 порядка от пяти исходных через 10 мин контакта с окислителем. В то время как продукты электролиза, образовавшиеся на инертном аноде уже через пять минут, полностью обеззаразили воду от *Candida albicans* (рис. 2).

Полученные данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют о высоком антимикробном действии продуктов электролиза воды, а также о том, что в процессе прямого электролиза воды вместе с гипохлорит-ионами образуются и другие окислительные агенты, которыми могут быть  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

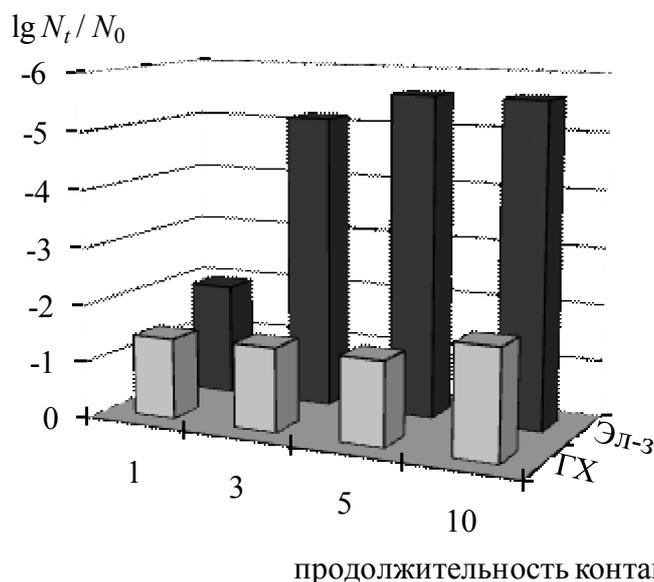


Рис. 2. Влияние продуктов электролиза на обеззараживание воды от *Candida albicans*.

Однако при наличии в воде мицелиальных грибов рода *Aspergillus* антимикробное действие продуктов электролиза значительно ослабевает. На рис. 3 приведена зависимость эффективности очистки воды от продолжительности контакта смеси окислительных агентов электролизной ячейки с клетками *Aspergillus niger* и *Candida albicans*. Как видно, уже в первые минуты контакта *Candida albicans* ( $1,2 \cdot 10^5$  КОЕ/см<sup>3</sup>) с продуктами электролиза, которые образуются на поверхности ПТА, концентрация данной культуры снижается на два порядка, а через 10 мин происходит полное ее удаление из воды. В отличие от дрожжеподобных грибов, при удалении *Aspergillus niger* в первые минуты степень очистки равняется одному порядку от пяти исходных; при увеличении продолжительности контакта культуры с окислительными агентами до 30 мин степень удаления повышается незначительно и составляет 1,5 порядка. Поэтому самостоятельное использование окислителей при очистке воды от микроскопических грибов является нецелесообразным, поскольку высокие дозы реагентов не обеспечивают необходимой степени удаления микроорганизмов из воды.

Проведена серия экспериментов по объединению электрокоагуляционной стадии обработки воды с последующим ее прохождением сквозь ячейку с нерастворимым анодом (ПТА). Такая комбинация методов дает возможность окислить ионы  $Fe^{2+}$ , полученные путем растворения стального анода, продуктами электролиза, образовавшимися на инертном ано-

де, и обеспечивает максимально полный переход  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ .

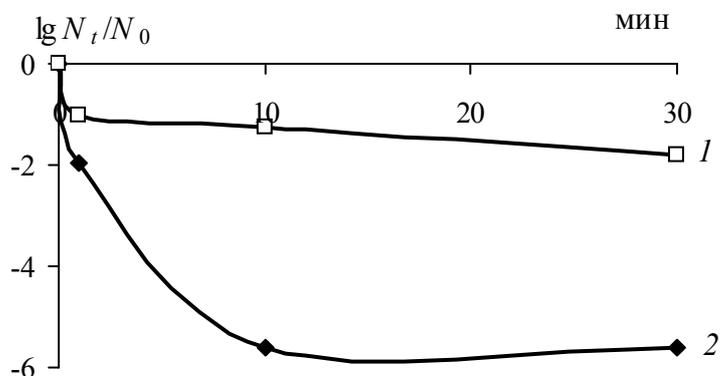


Рис. 3. Зависимость эффективности очистки воды от продолжительности контакта смеси окислительных агентов электролизной камеры с клетками микроскопических грибов: 1 – *Aspergillus niger*; 2 – *Candida albicans*.

При изучении эффективности использования предложенной поэтапной обработки воды проведены исследования по определению соотношения массовых концентраций ионов железа разной валентности в обработанной воде (рис. 4, позиция 1). Полученные данные сопоставлены с таковыми в аналогичных условиях для классической электрокоагуляционной ячейки (т.е. при самостоятельном электрохимическом растворении железного анода), в которой переход  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  происходит за счет имеющегося в воде кислорода (см. рис. 4, позиция 2).

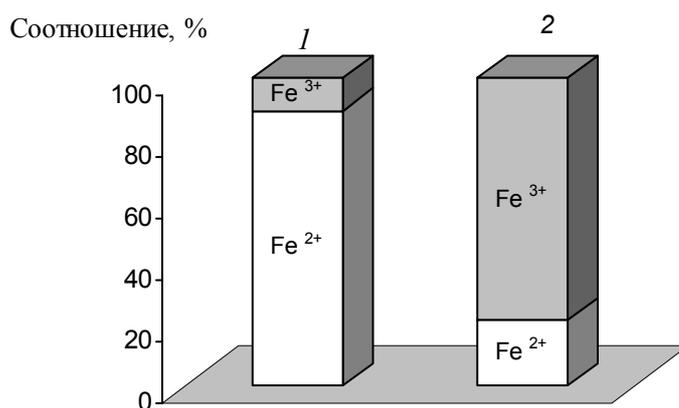


Рис. 4. Соотношение массовых концентраций  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в обработанной воде: 1 – вода после ее поэтапной обработки; 2 – вода после класси-

ческой электрокоагуляции.

По результатам проведенных исследований можно прийти к заключению, что последовательная обработка воды дает возможность сразу получать до 90 % ионов  $Fe^{3+}$ , которые быстро гидролизуются с образованием  $Fe(OH)_3$  и адсорбируются на поверхности зависших частиц загрязняющих веществ. В то время как при самостоятельном применении электрокоагуляции, без дополнительного окисления, образуются лишь ионы  $Fe^{3+}$  (до 10 %) за счет наличия в воде растворенного кислорода, а 90 % от общего количества железа составляют ионы  $Fe^{2+}$ .

Следует отметить, что совмещение электрокоагуляции с последующей обработкой воды продуктами электролиза, образовавшимися на инертном аноде, обеспечивает высокую степень очистки воды от микромицетов за счет практически полного перевода  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  и быстрого образования гидроксида железа, который адсорбируется на микроскопических клетках грибов.

С учетом необходимости создания локальных, а также компактных водоочистных установок и количественного соотношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  была определена площадь платинового анода, которая составляла 2,8 см<sup>2</sup> (2 x 1,4).

Таким образом, предложенная обработка воды с поэтапным внесением реагентов позволяет быстро получать коагулянт железа с дальнейшим его извлечением при фильтровании сквозь бумажные фильтры.

С целью уменьшения габаритных размеров и массы, исключая этапы внесения реагентов и сокращения количества источников питания, предложена новая конструкция электрокоагуляционной ячейки, которая содержит платиновый анод и катод из нержавеющей стали. Причем использованы стальные пластины (сталь-3), размещенные в одной плоскости с платиновым анодом. Ток подведен к инертному аноду, а железный коагулянт получали за счет растворения металлических пластин в образованном электрическом поле указанных электродов, а также за счет их частичного химического растворения продуктами электролиза, образующимися на инертном аноде.

Согласно данным, полученным ранее [4], выбрана рациональная концентрация коагулянта, которая составляет 5 мг/дм<sup>3</sup> в перерасчете на  $Fe_2O_3$ .

Для достижения высокой степени очистки воды от микромицетов в электрокоагуляционной ячейке на макетном образце была исследована зависимость выхода ионов железа по току ( $C$ , мг/дм<sup>3</sup>) от плотности тока ( $i$ , мА/см<sup>2</sup>). С этой целью водопроводную воду пропускали сквозь электрокоагуляционную ячейку, в которой изменялась величина тока. Объемный расход воды с помощью перистальтического насоса изменяли в диапазоне 1,5 – 5 дм<sup>3</sup>/ч. После ячейки воду анализировали на содержание

железа [13].

При объемном расходе воды 1,5 дм<sup>3</sup>/ч с увеличением плотности тока происходит повышение концентрации железа в воде. Но такая тенденция замедляется при плотности тока > 20 мА/см<sup>2</sup> (рис. 5). Наиболее близкое значение плотности тока, при котором достигается необходимая концентрация коагулянта железа 5 мг/дм<sup>3</sup>, составляет 21 мА/см<sup>2</sup>.

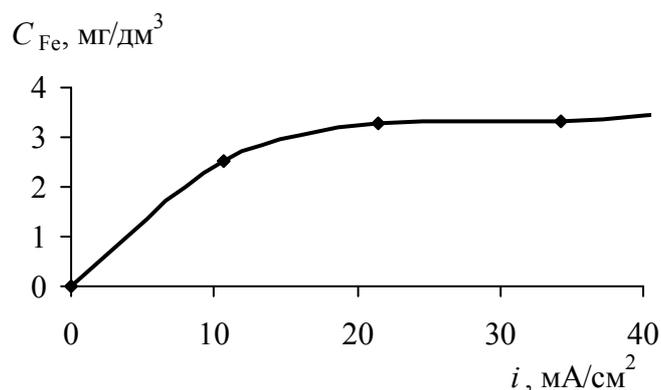


Рис. 5. Зависимость выхода ионов железа от плотности тока.

При выборе оптимальных параметров работы электрокоагуляционной ячейки была изучена зависимость выхода ионов железа по току от плотности тока. Для этого экспериментальные данные, полученные при определении концентрации железа в электрокоагуляционной ячейке, сравнивали с теоретическими данными, полученными с использованием закона Фарадея при объемном расходе воды 1,5 дм<sup>3</sup>/ч (рис. 6). Установлено, что с увеличением плотности тока выход ионов железа уменьшается. Это, вероятно, связано с параллельными к растворению металла процессами, которые происходят на аноде с ростом величины тока. Однако использование плотности тока, составляющей 10 и 21 мА/см<sup>2</sup>, дает возможность получать максимальный выход ионов железа по току (соответственно 99,9 и 93 %) при объемном расходе воды 1,5 дм<sup>3</sup>/ч.

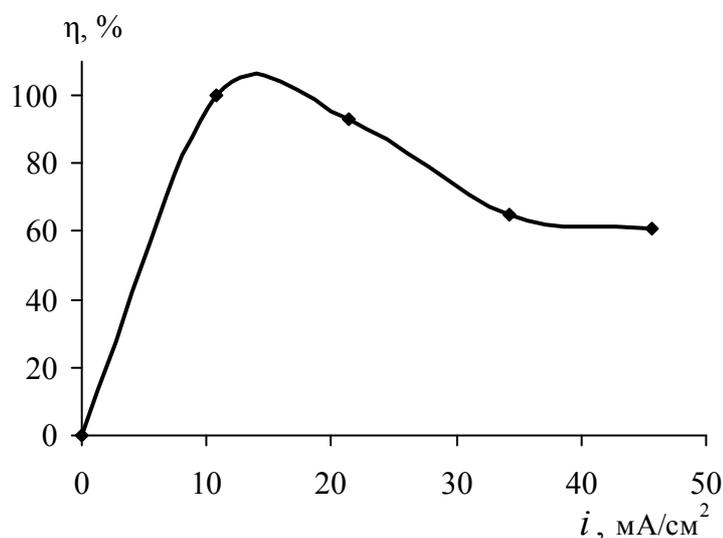


Рис. 6. Зависимость процентного выхода ионов железа по току от плотности тока.

Итак, для получения максимального выхода металла по току плотность тока должна составлять 10 – 21  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Учитывая необходимость разработки компактных переносных очистительных устройств, а также с целью получения необходимой и достаточной концентрации коагулянта железа для извлечения микромицетов из воды, выбраны значения площади железных пластин, составляющие 3  $\text{cm}^2$ , а плотности тока – 21  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Размеры железных пластин (2 шт) электрокоагулятора – 2 x 0,75  $\text{cm}^2$  [14]. Технологические параметры электрокоагуляционного аппарата для получения ионов железа следующие:

Объемный расход воды, $\text{dm}^3/\text{ч}$ .....	1,5
Доза ионов железа, $\text{mg}/\text{dm}^3$ .....	3,28
Расход ионов железа, $\text{mg}/\text{ч}$ .....	4,9
Выход ионов железа по току, %.....	93
Величина тока, который подается на электролизную камеру, $\text{mA}$ .....	60
Плотность тока для ПТА, $\text{mA}/\text{cm}^2$ .....	21
Площадь поверхности стальных пластин, $\text{cm}^2$ ...	3
Напряжение на электродах, $\text{V}$ .....	9,9
Удельные затраты электроэнергии, $\text{kVt}\cdot\text{ч}/\text{m}^3$ ....	0,4

**Выводы.** Предложена новая конструкция электрокоагуляционного аппарата очистки воды от микромицетов, принципиальным отличием которой является наличие нерастворимого анода, с обеих сторон от которого расположены электрохимически растворимые металлические пластины. Данная конструкция дает возможность одновременно получать ионы  $Fe^{2+}$  и смесь окислителей, которые, в свою очередь, обеспечивают быстрое образование  $Fe(OH)_3$ . Установлены рациональные параметры работы электрокоагуляционного аппарата: плотность тока – 21 мА/см<sup>2</sup>, величина тока – 60 мА, площадь железных пластин – 3 см<sup>2</sup>. Электрокоагуляционная ячейка положена в основу создания локальных установок типа УПК-М (установка получения коагулянта для удаления из воды микромицетов), которые работают в проточно-напорном режиме.

**Резюме.** Розроблено нову конструкцію електрокоагуляційного апарату, що містить інертний анод та катод, виготовлений з нержавіючої сталі. Утворення коагулянту відбувається за рахунок розчинення залізних пластин, розташованих у площі аноду. Визначено раціональні параметри роботи апарату: густину струму – 21 мА/см<sup>2</sup>, величину струму – 60 мА, площину залізних пластин – 3 см<sup>2</sup>. Застосування даного апарату дозволяє ефективно переводити  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ , що дає можливість скоротити витрату коагулянту та максимально повно очистити воду від забруднюючих речовин, в тому числі від мікромицетів.

*M.M. Saprykina*

## **DEVELOPMENT OF DEVICE ELEKTROCOAGULATIONS OF WATER TREATING FROM MICROSCOPIC FUNGI**

### **Summary**

The new design elektrocoagulation device which will consist of the inert anode and the cathode made with stainless steel is developed. Formation coagulant occurs due to dissolution of the iron plates located in a plane of the anode. Rational parameters of work of the chamber are determined: density of a current – 21 mA/sm<sup>2</sup>, force of a current – 60 mA, the area of iron plates – 3 sm<sup>2</sup>. Application of the given device allows to translate effectively  $Fe^{2+}$  in  $Fe^{3+}$ , that allows to reduce the charge coagulant and maximum full to clear water of polluting substances including microscopic fungi.

### Список использованной литературы

- [1] Гончарук В.В., Савлук О.С., Саприкіна М.М., Руденко А.В., Коваль Э.З. // Вісн. НАН України. – 2007. – **12**. – С. 21 – 24.
- [2] Гончарук В.В., Руденко А.В., Савлук О.С., Сапрыкина М.М. // Доп. НАН України. – 2008. – **11**. – С. 187 – 191.
- [3] *Перспективы* развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды /Под ред. В.В. Гончарука. – Киев, Наук. думка, 2011. – 408 с.
- [4] Сапрыкина М.М., Савлук О.С., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. – 2009. – **31**, №1. – С. 100 – 109.
- [5] Naomi P.B., Farrell C., Williams T. // Emerg. Technol. Summary: United States, Environ. Protect. Agency, 1993. – P. 1 – 5.
- [6] Кульський Л.А., Строчак П.П. Технология очистки природных вод – Киев: Вища шк., 1981. – 328 с.
- [7] Chen G. // Separ. and Purif. Technol. – 2004. – **38**. – P. 11– 41.
- [8] Ghosh D., Solanki H., Purkait M.K. // J. Hazard. Materials. – 2007. – **30**, N 30. – P. 1 – 9.
- [9] Запольський А.К. Очистка воды коагулированием. – Каменец-Подольский: ЧП "Медоборы-2006", 2011. – 296 с.
- [10] Саттон Д., Фотергилл Ф., Ринальди М. Определитель патогенных и условно патогенных грибов. – М.: Мир, 2001. – 468 с.
- [11] Пат. 92088 Украина, МПК<sup>09</sup> C12Q 1/04 / В.В. Гончарук, А.В. Руденко, О.С. Савлук, М.М. Саприкіна, Н.Г. Потапченко, В.М. Косінова. – Опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18.
- [12] Cho M., Chung H., Yoon J. // Ozone Sci. Eng. – 2002. – **24**. – P. 145 – 150.
- [13] Пат. 95857 Украина, МПК<sup>11</sup> C02F 1/463 / В.В. Гончарук, А.В. Руденко, О.С. Савлук, М.М. Саприкіна – Опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17.
- [14] ГОСТ 24523.3-80. Периклаз электротехнический. Метод определения окиси железа. – Введ. 01.07.1983.