

УДК 544.576: 628.168.4

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО УЛЬТРАЗВУКА В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Сизых М.Р., Батоева А.А.

ФГБУН «Байкальский институт природопользования» СО РАН, Улан-Удэ, e-mail: abat@binm.ru

Изучена возможность использования высокочастотного ультразвука в процессах обезжелезивания подземных вод. Установлено, что дополнительное воздействие высокочастотного ультразвука существенно интенсифицирует процесс окисления железа (II) пероксидом водорода. Начальная скорость реакции окисления железа возрастает в 2–2,5 раза и возникает синергический эффект (синергический индекс 1,7–2). Существенное активирующее воздействие обусловлено дополнительным формированием гидроксильных радикалов, образующихся в растворе из молекул воды и пероксида водорода вследствие кавитационных явлений, что доказано экспериментально с использованием «ловушки радикалов» – метилового спирта. Закономерности, установленные на растворах, приготовленных на дистиллированной воде, хорошо согласуются с результатами, полученными на реальной водной матрице – водопроводной воде. Дополнительное ультразвуковое воздействие позволяет сократить время, необходимое для окисления железа (II) пероксидом водорода до установленных норм с 30 до 5 минут, при концентрации окислителя 14,7 мкМ.

**Ключевые слова:** обезжелезивание, пероксид водорода, высокочастотный ультразвук, синергический эффект, подземные природные воды

## PROSPECTS OF USING HIGH-FREQUENCY ULTRASOUND IN GROUNDWATER TREATMENT TECHNOLOGIES FOR REMOVAL OF IRON COMPOUNDS

Sizykh M.R., Batoeva A.A.

Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, e-mail: abat@binm.ru

The feasibility of using high-frequency ultrasound for removal of iron from groundwater was studied. It was established that additional exposure to ultrasound significantly intensifies the oxidation of iron (II) by hydrogen peroxide. The initial rate of the iron oxidation reaction increases by a factor of 2–2.5 and a synergistic effect is observed (synergistic index of 1.7–2). The significant activating effect is attributable to the additional generation of hydroxyl radicals that are formed from water and hydrogen peroxide molecules due to cavitation processes, which was experimentally proven with the use of the radical scavenger methanol. The results observed for the solutions based on distilled water are in good agreement with the results obtained for the real water matrix – tap water. The additional exposure to ultrasound allows reducing time required for oxidizing iron (II) with hydrogen peroxide till the established threshold level from 30 to 5 min, at the oxidant concentration of 14.7 μM.

**Keywords:** deferrization, hydrogen peroxide, high-frequency ultrasound, synergistic effect, groundwater

Одним из наиболее распространенных загрязнителей, присутствующих в природной воде, особенно в воде подземных источников, является железо. Наличие железа в воде, в отличие от большинства других загрязнителей, легко определяется даже на бытовом уровне по окраске воды, появлению взвеси и осадка после отстаивания, образованию трудноудаляемых подтеков на сантехническом оборудовании, окрашиванию белья при стирке. Поскольку железо относится к токсичным тяжелым металлам, то согласно принятым санитарным нормам СанПиН 2.1.4.1074-01, его содержание в питьевой воде не должно превышать 0,3 мг/л. Требования многих производств (пищевые, энергетика, электроника) значительно жестче. Поэтому обезжелезивание природных подземных вод является важной и наиболее распространенной стадией в процессах водоподготовки.

Подход к очистке вод от железа определяется формами его нахождения, концен-

трацией, характеристикой очищаемой воды (реакция среды, жесткость, щелочность и др.), производительностью и требованиями производства. Методы обезжелезивания включают целый ряд физико-химических процессов и сводятся, прежде всего, к переводу соединений железа в нерастворимые или слабо растворимые формы с последующим извлечением их из воды. Существуют три группы методов удаления железа из воды: физические (макро-, микро-, ультра- и нанофильтрация, и обратный осмос); химические (окисление различными окисляющими агентами, в том числе в присутствии катализаторов); биологические (окисление двухвалентного железа микроорганизмами).

Наиболее распространенный способ извлечения растворенного железа (II) сочетается в себе химические и физические методы и заключается в их окислении и переводе в нерастворимую форму гидроокисей с по-

следующей фильтрацией. Для окисления используют кислород воздуха, «активный» хлор, озон, перманганат калия. Окисление железа растворенным в воде кислородом воздуха протекает медленно. Высокую эффективность окисления железа в водных растворах обеспечивают соединения хлора. При их применении происходит разрушение гуматов и других комплексных органических соединений железа и переход их в форму неорганических солей, которые легко гидролизуются с выпадением в осадок. Доза хлора, в зависимости от содержания железа, может составлять 5–20 г на 1 м<sup>3</sup> воды при времени контакта более 30 минут [1]. Основным недостатком применения хлорсодержащих реагентов в процессах водоподготовки является потенциальная возможность образования хлорорганических соединений, обладающих канцерогенными и мутагенными свойствами [2].

Окисление двухвалентного железа достигается также введением в исходную воду перед фильтрами раствора перманганата калия. При окислении железа доза перманганата калия принимается такой, чтобы после его введения окислительный потенциал среды составил: + 0,35В при рН 6; + 0,14В при рН 7 или + 0,05В при рН 8 [3].

Одним из перспективных методов окисления железа является озонирование, одновременно обеспечивающее обеззараживание, обесцвечивание, дезодорацию воды, улучшение ее органолептических свойств, окисление двухвалентного железа и марганца [1]. При озонировании воды происходит практически полное окисление железа (II) при удельном расходе 0,12 мг/л на окисление 1 мг железа. Использование метода озонирования сдерживается сложностью и высокой стоимостью озонаторного оборудования, образованием побочных продуктов, значительным потреблением электроэнергии. Вместе с тем озонирование применяется для обезжелезивания и деманганации за рубежом, а иногда и на российских водопроводных станциях [4].

Технологии обезжелезивания подземных вод с использованием пероксида водорода представляют значительный интерес, особенно при недостаточной эффективности традиционных методов (при высокой концентрации железа, низкой щелочности и высокой жесткости обрабатываемой воды). Результаты лабораторных исследований и пилотных испытаний в условиях действующего водозабора подтвердили высокую эффективность применения пероксида водорода и были использованы при реконструкции ВОС г. Новой Уренгой [5].

Формирование пероксида водорода *in situ* в водных растворах возможна при кавитационном воздействии. Изучена возможность применения низкочастотного ультразвука для обезжелезивания воды на малогабаритных установках заводского изготовления. Эксперименты, проведенные на имитате и на природной воде, содержащей до 6 мг/л железа (II), имеющей общую жесткость до 12 мг-экв/л, щелочность до 6 мг-экв/л, рН 6,8–7,2, окисляемость до 3,2 мг/л O<sub>2</sub> при частоте колебаний 40–60 Гц, при продолжительности процесса 0,5–1 минут, позволили сделать выводы о том, что скорость гомогенного окисления железа (II) в азрированной воде, подвергнутой ультразвуковой обработке, возрастает в 2,5–3 раза, рН воды увеличивается, агрессивность ее снижается, и жесткость уменьшается на 10–15% [6]. Наиболее детально изучена возможность использования низкочастотной акустической кавитации для деструкции фенольных соединений [7]. Главный вывод, сделанный авторами обзора: кавитация сама по себе не является экономичным методом обработки вод и, прежде всего, потому, что устройства, используемые для генерирования низкочастотного ультразвука, имеют высокое энергопотребление. Анализ немногочисленных исследований воздействия высокочастотного ультразвука мегагерцевого диапазона, генерируемого с использованием пьезоэлектрических преобразователей, свидетельствует о потенциальной возможности существенного снижения энергозатрат на осуществление процессов кондиционирования природных и сточных вод [8–10]. Исследования возможностей использования высокочастотного ультразвука в процессах обезжелезивания воды отсутствуют.

Цель данных исследований – изучить возможность использования высокочастотной акустической кавитации мегагерцевого диапазона в процессах обезжелезивания природных вод.

#### Материалы и методы исследования

Объектом исследований являлись модельные растворы сульфата железа, приготовленные на дистиллированной воде (2 мкСм/см), и имитаты, приготовленные на водопроводной воде (рН = 7,1; жесткость 2,5 мг-экв/л; щелочность 2,2 ммоль/л; удельная электрическая проводимость 236 мкСм/см) с концентрацией Fe(II) 2 мг/л. Содержание Fe<sub>общ</sub> и Fe(II) в растворах определяли фотометрическим методом с *o*-фенантролином [11]. Эксперименты проводили в термостатированном цилиндрическом стеклянном реакторе с перемешиванием (рис. 1). Объем обрабатываемого раствора 200 мл. Температура раствора 25 ± 1 °С. Основной элемент устройства, генерирующего высокочастотный ультразвук – погружной керамический пьезоэлемент с эффективной площа-

дью излучения  $3 \text{ см}^2$ . Частота ультразвука  $1,7 \text{ МГц}$ , фактическая интенсивность излучения, установленная экспериментально калориметрическим методом,  $3,38 \text{ Вт/см}^2$  [12], потребляемая мощность  $25 \text{ Вт}$ . Детальное описание экспериментальной установки представлено ранее в работах [13, 14]. Для измерения реакции среды использовали портативный прибор Multi 3410 с электродом SenTix®940 (WTW).

Синергический индекс рассчитывали по формуле

$$\varphi = \frac{W_0(YЗ + H_2O_2)}{W_0(YЗ) + W_0(H_2O_2)},$$

где  $W_0$  – начальная скорость реакции окисления:  $YЗ$  – сонохимической,  $H_2O_2$  – пероксидом водорода,  $YЗ + H_2O_2$  – комбинированной сонохимической с пероксидом водорода.

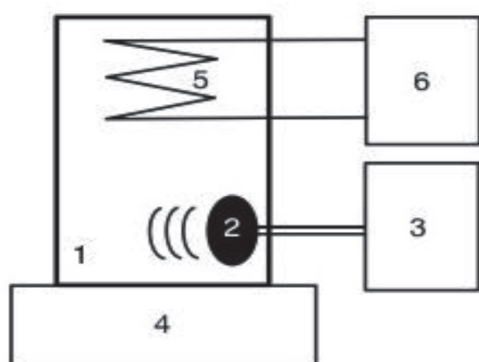


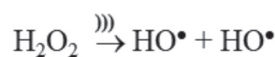
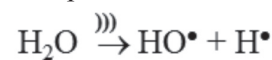
Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – стеклянный реактор, 2 – пьезоэлемент, 3 – ультразвуковой генератор, 4 – магнитная мешалка, 5 – охлаждающий контур из стекла, 6 – термостат

### Результаты исследования и их обсуждение

Окисление железа (II) в дистиллированной воде происходит очень медленно ( $0,237 \text{ мкмоль/мин}$ ) даже при интенсивном перемешивании. Дополнительное воздействие высокочастотным ультразвуком увеличивает скорость окисления в  $1,3$  раза (до  $0,317 \text{ мкмоль/мин}$ ). Интенсификация процесса окисления железа (II) при воздействии высокочастотного ультразвука происходит за счет образования активных частиц с высокой окислительной способ-

ностью ( $OH^\bullet$ ,  $H_2O_2$  и др.), однако их количества недостаточно. Существующие методы интенсификации кавитационного воздействия основаны на дополнительном или комбинированном использовании других окислительных процессов, в частности, совместно с пероксидом водорода. Экспериментально установлено, что дополнительное высокочастотное ультразвуковое воздействие существенно интенсифицирует процесс окисления железа (II) пероксидом водорода (таблица) и приводит к возникновению синергического эффекта (синергический индекс достигает значения 2).

Под действием акустических волн в жидкости происходит образование и рост парогазовых кавитационных пузырьков, которые осциллируют, пульсируют и «схлопываются». Молекулы воды и пероксида водорода в условиях коллапса диссоциируют с образованием радикалов:



Как известно, гидроксильные радикалы, по сравнению с пероксидом водорода, обладают большей окислительной способностью ( $E_0(HO^\bullet) = 2,05 \text{ В}$ ,  $E_0(H_2O_2) = 1,31 \text{ В}$  [15]), и, вероятно, именно они являются основными активными частицами, участвующими в окислении железа (II).

Для выявления роли гидроксильных радикалов в процессе сонохимического окисления железа (II) проведены эксперименты с добавлением радикальной «ловушки» – метилового спирта. Константа взаимодействия  $OH^\bullet$ -радикалов с метанолом и ионами железа (II) сравнимы ( $\approx 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}$ ), поэтому при значительном избытке спирта по отношению к ионам железа и окислителю они в первую очередь будут реагировать со спиртом. Экспериментально установлено, что введение метанола при сонохимическом окислении железа (II) пероксидом водорода приводит к замедлению процесса, что свидетельствует о существенной роли гидроксильных радикалов в процессах его сонохимического окисления пероксидом водорода (рис. 2).

Влияние высокочастотного ультразвукового воздействия на процесс окисления железа (II) пероксидом водорода

Концентрация $H_2O_2$ , мкМ	$W_0$ , мкмоль/мин		$C_{Fe}$ через 30 минут, мг/л		j
	без УЗ	с УЗ	без УЗ	с УЗ	
0	0,237	0,317	1,51	0,92	–
14,7	1,21	3,11	1,20	0,31	2,0
44,1	2,67	5,14	0,24	0,10	1,7

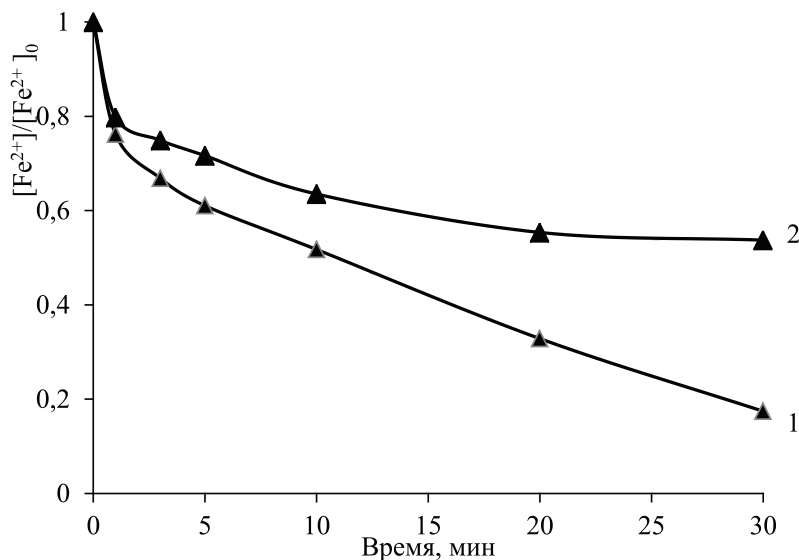


Рис. 2. Кинетика сонохимического окисления железа (II) пероксидом водорода с добавкой метанола (2) и без (1).  $[H_2O_2] = 14,7 \text{ мкМ}$ ,  $[CH_3OH] = 7,4 \text{ мМ}$

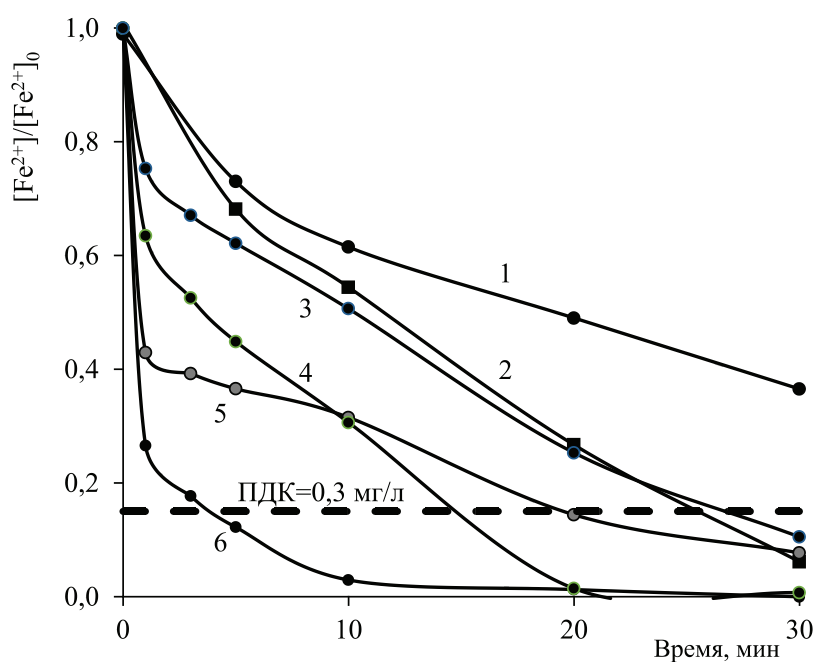
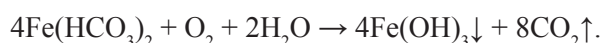
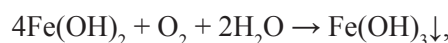
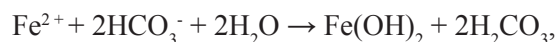


Рис. 3. Кинетика окисления железа (II) пероксидом водорода в водопроводной воде. 1, 3, 5 – без ультразвукового воздействия. 2, 4, 6 – при активировании ультразвуком. 1, 2 – без  $H_2O_2$ ; 3, 4 –  $[H_2O_2] = 7,35 \text{ мкМ}$ ; 5, 6 –  $[H_2O_2] = 14,7 \text{ мкМ}$

Закономерности, установленные на растворах, приготовленных на дистиллированной воде, хорошо согласуются с результатами, полученными на реальной водной матрице – водопроводной воде (рис. 3). При концентрации окислителя  $14,7 \text{ мкМ}$  дополнительное ультразвуковое воздействие позволяет сократить время, необходимое для

окисления железа (II) до установленных норм ( $\leq 0,3 \text{ мг/л}$ , СанПиН 2.1.4.1074-01) с 30 до 5 минут.

В целом, процесс окисления железа в водопроводной воде протекает быстрее. Присутствующие в ней гидрокарбонаты и растворенный кислород способствуют его гидролизу:



При этом образуется ряд промежуточных соединений, и в воде одновременно присутствует как недиссоциированные молекулы, так и ионы  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ .

### Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности применения высокочастотного ультразвука для интенсификации процессов обезжелезивания подземных вод, в частности в сочетании с обработкой пероксидом водорода. Ультразвуковое воздействие позволяет существенно сократить время, необходимое для получения питьевой воды необходимого качества. Однако, учитывая многообразие факторов, от которых зависит степень обезжелезивания, в первую очередь, влияние минерального состава обрабатываемой воды, выбор рационального метода удаления железа и подбор дозы окислителя следует осуществлять с помощью предварительной процедуры – пробного обезжелезивания.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Бурятия в рамках научного проекта № 16-45-030849 p\_a.*

### Список литературы

1. Хохрякова Е.Н. Выбор методов обезжелезивания / Е.Н. Хохрякова // Водоочистка. – 2009. – № 3. – С. 23–26.
2. Белевцев А.Н., Жаворонкова В.И., Поворов А.А. и др. Безреагентные станции обезжелезивания ЗАО «Хюксо» и опыт их эксплуатации // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – № 4. – С.44–47.
3. Фрог Б.Н. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. – М.: Издательство МГУ, 1996. – 680 с.
4. Драгинский В.Л. Озонирование в процессах очистки воды. / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, В.Г. Самойлович. – М.: деЛи принт, 2007. – 400 с.
5. Селюков А.В., Чекмарев С.В., Маслий В.Д. и др. Обезжелезивание подземных вод с использованием перекиси водорода // Водоснабжение и санитарная техника. – 2007. – № 2. – С. 41–43.
6. Обезжелезивание природных и оборотных вод. / Г.И. Николадзе. – М.: Стройиздат, 1978. – 161 с.
7. R. Kidak, N.H. Ince. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research // Ultrasonic Sonochemistry. – 2006. – V. 13. – P. 195–199.
8. Aseev D.G., Batoeva A.A. Using High-Frequency Ultrasound (1.7 MHz) for Oxidative Processes in Aqueous Media // Russian journal of physical chemistry A. – 2015. – Vol. 89, № 9. – P. 1585–1589.
9. Thangavaddivel K., Owens G., Okitsu K. Removal of methyl orange from aqueous solution using a 1.6 MHz ultrasonic atomiser // RSC Adv. – 2013. – № 3. – P. 23370–23376.
10. Ghadbane H., Hamdaoui O. Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations // Ultrasonics Sonochemistry. – 2009. – V. 16. – P. 593–598.
11. ПНД Ф 14.1:2:4.259-10. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (II) в питьевой, природной, сточных водах фотометрическим методом с о – фенантролином. – Введ. с 21.04.2010. – Москва: [б.и.], 2010. – 16 с.
12. Гончарук В.В. О механизме воздействия ультразвука на водные системы / В.В. Гончарук, В.В. Маляренко, В.А. Яременко // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, № 3. – С. 275–286.
13. Асеев Д.Г. Перспективы использования высокочастотного ультразвука (1.7 МГц) в окислительных процессах в водной среде / Д.Г. Асеев, А.А. Батоева // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 9. – С. 1397–1401.
14. Сизых М.Р. Ультразвуковая активация процесса окисления азокрасителей в водных растворах / М.Р. Сизых, А.А. Батоева, Д.Г. Асеев // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 10. – С. 1583–1587.
15. Munter R. Advanced oxidation processes-current status and prospects / R. Munter // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. – 2001. – Vol. 50, Issue 2. – P. 59–80.