УДК 628.339

КАВИТАЦИОННАЯ АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Сизых М.Р., Батоева А.А., Асеев Д.Г.

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

На основании результатов проведенного в работе экспериментального моделирования процессов окисления соединений железа в условиях низконапорной гидродинамической кавитации (НГДК), генерируемой в устройстве струйного типа, предложен эффективный комбинированный метод обезжелезивания природных подземных вод, заключающийся в кавитационной активации процессов окисления Fe (II) пероксидом водорода в микро- и нанодисперсных газожидкостных средах и являющийся альтернативой традиционно используемому методу аэрации, особенно при высоких концентрациях железа, низкой щелочности и высокой жесткости некондиционных вод. Экспериментально установлено, что при обезжелезивании природных подземных вод с применением экологически чистого окислителя – пероксида водорода интенсифицирующий эффект воздействия кавитации является следствием реализации сопряженного механизма, включающего реакции с участием пероксида водорода, растворенного кислорода, гидрокарбонатов и генерируемых *in situ* активных форм кислорода, как правило, гидроксильных радикалов. Результаты укрупненных испытаний по обезжелезиванию некондиционной природной подземной воды хорошо коррелируют с закономерностями, установленными на модельных растворах и имитатах в лабораторных условиях. Разработанная технологическая схема обезжелезивания может использоваться как для кондиционирования природных подземных вод, так и для очистки производственных оборотных и шахтных.

Ключевые слова: подземные природные воды, обезжелезивание, низконапорная гидродинамическая кавитация, пероксид водорода, энергоэффективность

CAVITATIONAL ACTIVATION OF DEFERRIZATION PROCESSES OF NATURAL GROUNDWATER

Sizykh M.R., Batoeva A.A., Aseev D.G.

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

Based on the results of experimental modeling of the oxidation of iron compounds under conditions of low-pressure hydrodynamic cavitation (NGDK) generated in a jet-type device, an effective combined method of deferrization of natural groundwater has been proposed, consisting in the cavitation activation of Fe (II) oxidation processes by micro- and nanodispersed gas-liquid media and being an alternative to the traditionally used aeration method, especially at high concentrations of iron, low alkalinity and high hardness of substandard groundwater. It has been established experimentally that the intensifying effect of cavitation in combined oxidizing systems in the presence of an environmentally friendly oxidant – hydrogen peroxide during deferrization of natural groundwater is due to the occurrence of a complex mechanism involving reactions with dissolved oxygen, bicarbonates, hydrogen oxide and generated in situ reactive oxygen species, mainly hydroxyl radicals. The results of scaled-up tests on deferrization of substandard natural groundwater correlate well with the regularities established on model solutions and imitates under laboratory conditions. The developed technological scheme of deferrization can be used not only for the conditioning of natural groundwater, but also for the purification of mine and industrial circulating waters.

Keywords: substandard natural groundwater, deferrization, low-pressure hydrodynamic cavitation, hydrogen peroxide, energy efficiency

Применение в процессах водоочистки гидродинамической и акустической кавитации в сочетании с так называемыми в англоязычной литературе «Advanses Oxidation Processes», основанными на формировании в растворе высокореакционноспособных кислородсодержащих радикалов, привлекает большой научный интерес современных исследователей [1–3].

При кавитации в водных растворах на границе кавитационных пузырьков (микрополостей) и жидкости при их схлопывании происходит рост температуры и давления. Установлено, что внутри схлопывающихся кавитационных микрополостей возникает высокое давление и температура достигает 5000 К. В условиях кавитация при разложении воды происходит образование пероксида водорода, гидрокисильных радикалов, способных вступать в окислительно-восстановительные реакции с органическими и неорганическими молекулами, присутствующими в воде [4–6].

В коллапсирующих микропузырьках, как в микрохимических реакторах, в экстремальных условиях активируются различные физико-химические процессы, и реализуется возможность для протекания окислительно-восстановительных реакций, которые не осуществимы при нормальных условиях.

В мировой научной литературе, при изучении сонохимических превращений используют генераторы акустических коле-

баний в широком частотном диапазоне, от 20 кГц и до 2 МГц. Наиболее изучено действие в комбинированных окислительных системах (US/H_2O_2, US/O_3) средне- и низкосреднечастотного ультразвука (US). При этом исследователями отмечается, что низко- и среднечастотные установки отличаются достаточно низким коэффициентом полезного действия и являются энергоемкими и это их основной недостаток.

Генераторы гидродинамической кавитации, устройства струйного и роторного типа в настоящее время достаточно широко используются во флотационных установках для очистки сточных вод, в том числе и сильнозагрязненных (нефтесодержащие стоки, стоки целлюлозно-бумажных и кожевенных производств и др.). При этом влияние основных параметров (давления, температуры, объема и состава раствора), а также типа генерирующих устройств при практической реализации процесса гидродинамической кавитации на механизмы окислительно-восстановительных реакций и скорость их протекания изучено недостаточно.

Цель исследования: экспериментальное моделирование процессов окисления соединений железа в условиях низконапорной гидродинамической кавитации (НГДК), генерируемой в устройстве струйного типа.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на модельных растворах сульфата железа (II), приготовленных на дистиллированной воде и имитатах, приготовленных на водопроводной воде с концентрацией железа 2–10 мг/л. Пилотные, укрупненные лабораторные испытания проводили на подземной воде п. Истомино (Республика Бурятия, Кабанский район). Глубина скважины – 38 м. Гидрохимические показатели водопроводной и подземной воды получены в аккредитованной лаборатории ФБУ «Бурятский ЦСМ» и лаборатории инженерной экологии БИП СО РАН (табл. 1). Концентрацию железа (II) в растворах до и после обработки определяли фотометрическим методом по ПНД Ф 14.1:2:3.2-95. Удельную электрическую проводимость, реакцию среды и концентрацию растворенного в воде кислорода контролировали прибором Multi 3410, снабженным электродами FDO®925, SenTix®940 и TetraCon®925 (WTW).

Экспериментальная установка (рис. 1), использованная в данных исследованиях, состояла из центробежного многоступенчатого насоса Grundfos CRNE-15, снабженного преобразователем частоты (1), бака-усреднителя объемом 7 л (2), в котором поддерживалась термостатом (6) постоянная температура 20 °C, линию для интенсивного и быстрого перемешивания раствора (3), напорную линию, включающую генератор кавитации (4), снабженный форсункой из фторопласта (7), которая размещена в проходном штуцере с плечиками (8) и манометр (5). При работе установки рабочий раствор из бака-усреднителя насосом по подающей линии направляется в генератор, где развивается кавитация за счёт формирования области пониженного давления. Все элементы установки выполнены из материалов, стойких к агрессивным средам.

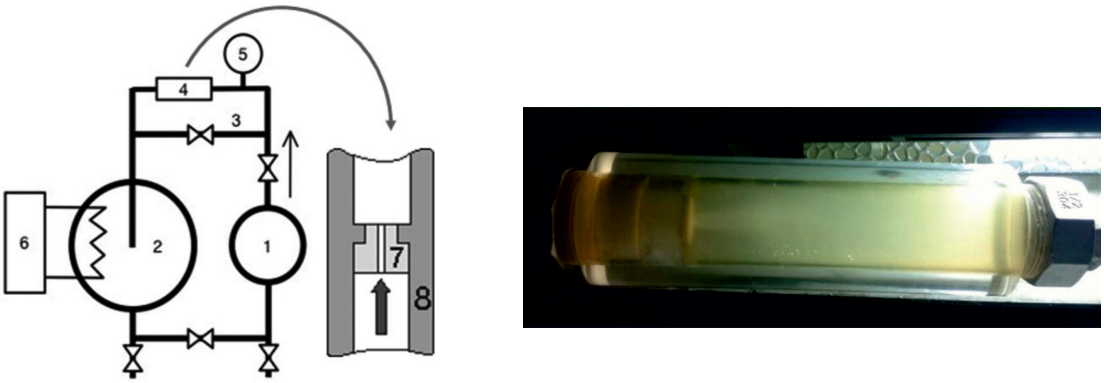
Результаты исследования и их обсуждение

Предварительно были проведены расчеты, конструирование, изготовление и испытание лабораторного стенда, для генерирования низконапорной гидродинамической кавитации с использованием устройства струйного типа (рис. 1).

Таблица 1

Гидрохимический состав воды, использованной в исследованиях

Показатель	Водопроводная	Подземная
pH	7,44 ± 0,2	7,39 ± 0,2
(Mg), мг/л	9,9 ± 0,3	15,2 ± 0,3
(Cl^-), мг/л	0,47 ± 0,09	6,88 ± 1,04
(SO_4^{2-}), мг/л	16,72 ± 3,54	3,61 ± 0,62
Fe (II), мг/л	н/о	3,35 ± 0,37
Fe общее, мг/л	н/о	4,29 ± 0,48
(NO_3^-), мг/л	4,92 ± 0,73	0,43 ± 0,05
(NO_2^-), мг/л	<0,1	<0,1
(NH_4^+), мг/л	<0,05	0,96 ± 0,28
(HCO_3^-), мг/л	138 ± 18	271 ± 43
Жесткость, мг-экв/л	2,81 ± 0,59	4,56 ± 0,66
Удельная электрическая проводимость, мкСм/см	242 ± 9	444 ± 13
(Ca), мг/л	37,12 ± 0,86	63,8 ± 1,7
(Na), мг/л	10,43 ± 2,69	7,64 ± 1,39
Общий органический углерод, мг/л	4,7 ± 0,9	20,8 ± 5,6



а) *б)*

Рис. 1. Схема установки (а) и фото кавитационной камеры (б)

Известно, что перед входом в форсунку жидкость приобретает наибольшее ускорение и в этой области проявляются максимальные разрывные силы, что ведёт к разрыву сплошности среды, формированию микропузырьков и реализуются высокоэнергетические процессы.

Гидродинамические характеристики, описывающие работу устройства, представлены в табл. 2. Данные показывают, что при увеличении рабочего давления в системе увеличивается производительность устройства, увеличивается скорость потока жидкости, снижается число кавитации, что является важным параметром при переходе системы из бескавитационного течения в кавитационное.

Таблица 2

Характеристики процесса гидродинамической кавитации

D, мм	ω, м^2	P, атм	Q, л/мин	U, м/сек	σ	W, Вт*ч
4	$12{,}5\cdot10^{-6}$	0,4	5,1	6,76	4,33	82,4
		1,1	7,3	9,68	2,12	127,2
		2,2	**11,0**	**14,59**	**0,93**	**204,6**
		3,0	13,0	17,24	0,67	305,7
		4,1	14,4	19,10	0,54	416,4
		5,2	16,0	21,22	0,44	475,0

Для расчёта числа кавитации использовали формулу

$$\sigma = \frac{P - P_{\text{н.п.}}}{0{,}5\rho\nu^2},$$

где P – внешнее давление (101325 Па), ω – площадь поперечного сечения входного отверстия форсунки, Q – производительность устройства, ν – скорость течения жидкости, равная $\nu = \frac{Q}{\omega}$, $P_{\text{н.п.}}$ – давление насыщенных паров (при температуре 20 °С 2338 Па), ρ – плотность воды (при 20 °С 998,2 кг/м^3).

Известно, что условия для возникновения кавитации возникают лишь тогда, когда в рассматриваемом нами местном сопротивлении число кавитации достигает критического значения (предельно допустимого) $\sigma_{\text{кр}}$. Число кавитации связано прежде всего с коэффициентом местного сопротивления в бескавитационном режиме. Для местных сопротивлений, являющихся следствием изменения сечения потока, можно предложить следующую зависимость в первом приближении [7]:

$$\sigma_{\text{кр}} = \zeta + 2\sqrt{\zeta},$$

где ζ – коэффициент местного сопротивления.

При внезапном сужении коэффициент местного сопротивления будет равен

$$\zeta = (1/\varepsilon - 1)^2.$$

По формуле А.Д. Альтшуля может быть найден коэффициент сжатия струи – ε.

$$\varepsilon = 0{,}57 + \frac{0{,}043}{1{,}1 - \frac{\omega_2}{\omega_1}},$$

где ω_1 – площадь сечения в узком трубопроводе сжатой струи, ω_2 – площадь сечения узкой трубы. С использованием вышеприведенных формул для форсунки с диаметром входного отверстия 4 мм были рассчитаны $\sigma_{\text{кр}}$ и $P_{\text{кр}}$ (табл. 3).

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициента сжатия струи, коэффициента местного сопротивления и критического числа кавитации

d, мм	ε	ζ	$\sigma_{кр}$	$P_{кр}$, атм
4	0,613	0,397	1,657	1,4

Исходя из расчетных значений критического числа кавитации (табл. 3) и чисел кавитации в рабочем режиме (табл. 2), можно сделать вывод, что для форсунки с диаметром входящего отверстия d = 4,0 мм, Ркр ≈ 1,4 атм. Таким образом, для дальнейших исследований процессов кавитации нами была использована в качестве генератора гидродинамической кавитации форсунка с диаметром входного отверстия d = 4,0 мм, и рабочее давление, равное 2,2 атм, так как число кавитации при этих условиях минимально допустимое, при минимальных затратах энергии. Сделанные выводы экспериментально подтверждают результаты по окислению железа (II) в водопроводной воде в условиях НГДК (рис. 2).

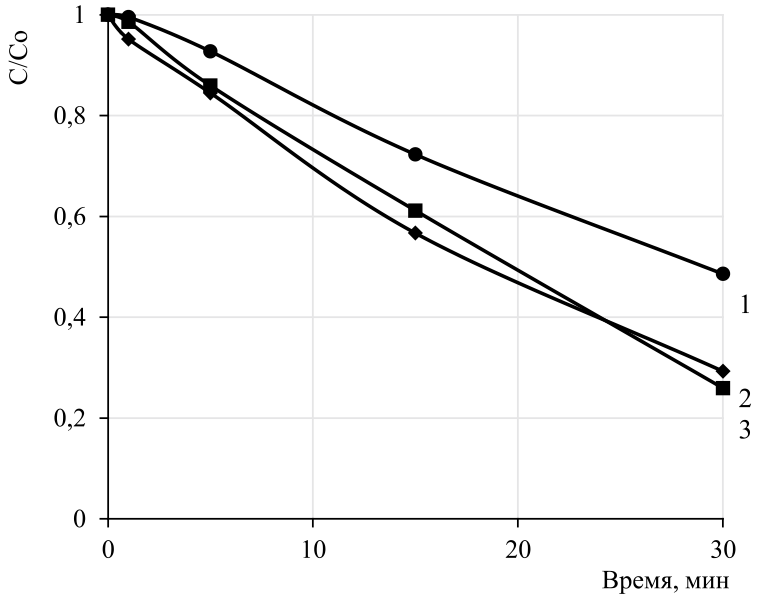


Рис. 2. Окисления железа (II) в водопроводной воде при рабочем давлении 1,1 атм (1); 2,2 атм (2); 4,4 атм (3). $Fe^{2+}_{исх}$ = 10 мг/л. Диаметр форсунки 4 мм

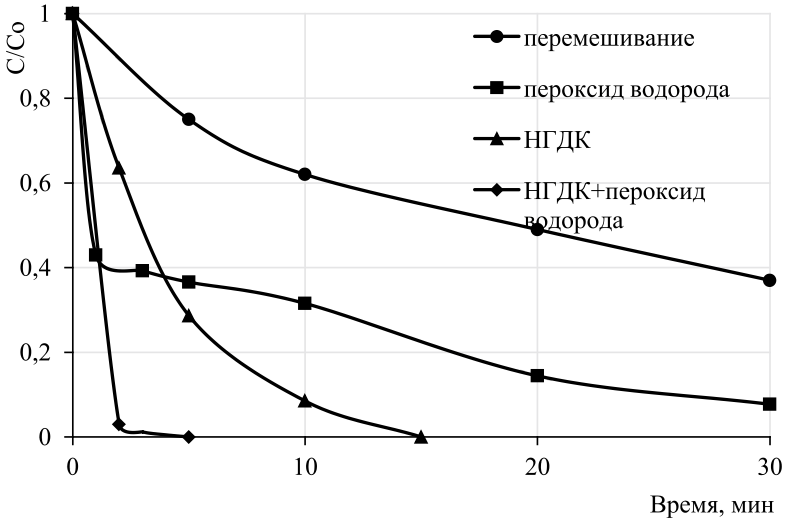


Рис. 3. Изменение концентрации Fe(II) в водопроводной воде в условиях НГДК. $Fe^{2+}_{исх}$ = 2 мг/л, $(H_2O_2)_{исх}$ = 0,5 мг/л

Проведение процесса в условиях НГДК ведёт к увеличению начальной скорости окисления железа (II) практически в 8 раз, с 0,659 мкМ/мин до 5,20 мкМ/мин (рис. 3). После 10 минут обработки остаточная концентрация железа (II) снижается до установленных норм (≤ 0,3 мг/л, СанПиН 2.1.4.1074-01). Добавление пероксида водорода ещё больше ускоряет процесс окисления железа (II), начальная скорость достигает 17 мкМ/мин, а остаточная концентрация железа (II) после двухминутной обработки составила 0,05 мг/л.

Ускорение процессов окисления железа под воздействием гидродинамической кавитации, инициированной в низконапорных устройствах струйного типа, происходит как за счет дополнительного формирования *in situ* гидроксильных радикалов, так и за счет интенсификации массообменных процессов в формирующейся микродисперсной газожидкостной среде.

Анализ литературных данных [8, 9] и полученных нами результатов и позволил провести сравнительную оценку удельной энергоэффективности процессов обезжелезивания при кавитационном воздействии (табл. 4). Рассчитывали интегральный параметр, так называемый кавитационный выход («cavitational yield») по формуле [10]:

$$Y = \frac{(Co - C\tau)\cdot V \cdot 1000}{W \cdot \tau \cdot 60},$$

где Y – количество окисленного железа (II) в расчете на единицу затраченной энергии, мг/МДж;
τ – продолжительность процесса, мин;
V – объем обрабатываемого раствора, мл;
Co – начальная концентрация, мг;
$C\tau$ – концентрация после обработки, мг;
W – потребляемая мощность, Вт.

Наиболее энергоэффективным является процесс обезжелезивания природных подземных вод {НГДК + пероксид водорода} с использованием генератора кавитации струйного типа, при этом максимальный кавитационный выход достигает 480 мг/МДж. Неоспоримым преимуществом генераторов НГДК струйного типа также является простота их масштабирования при переходе к промышленным установкам.

Таблица 4

Сравнительная оценка удельной энергоэффективности процессов обезжелезивания

Тип кавитации	Окислитель	Кавитационный выход, мг/МДж
НГДК, роторная [8]	Кислород воздуха	36,5
НГДК, струйная	Кислород воздуха	90,7
	Пероксид водорода	480
Акустическая, высокочастотный ультразвук 1,7 МГц [9]	Кислород воздуха	12,8
	Пероксид водорода	44,5

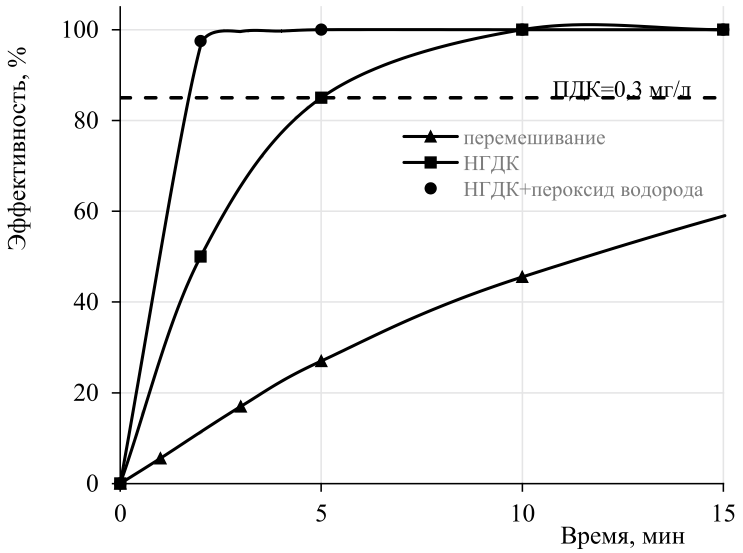


Рис. 4. Окисление железа (II), содержащегося в природной подземной воде. [H_2O_2] = 0,5 мг/л

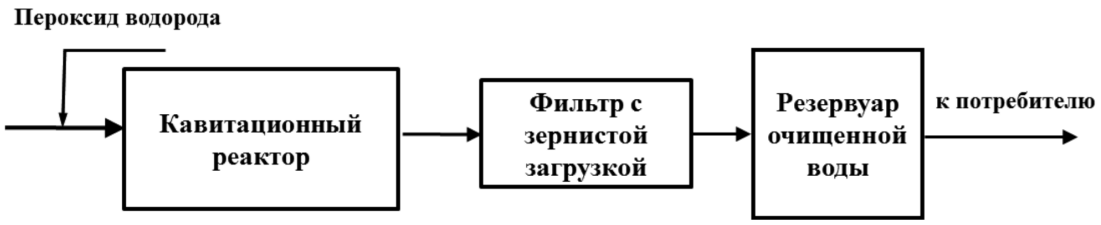


Рис. 5. Блок-схема технологии обезжелезивания природных подземных вод

Результаты укрупненных испытаний (рис. 4) по обезжелезиванию природной подземной воды хорошо коррелируют с закономерностями, установленными на модельных растворах и имитатах в лабораторных условиях. Скорость окисления железа (II) при комбинированной обработке {НГДК + пероксид водорода} составила 17,4 μМ/мин.

При этом уже после двух минут обнаруживаются лишь следовые концентрации Fe^{2+} и очищенная вода соответствует гигиеническим нормативам (≤ 0,3 мг/л, СанПиН 2.1.4.1074-01 «Вода питьевая»).

Заключение

Таким образом, на основании результатов экспериментального моделирования предложен эффективный комбинированный метод обезжелезивания природных подземных вод, которая заключается в кавитационной активации процессов окисления железа (II) пероксидом водорода, происходящих в микро- и нанодисперсных газожидкостных средах, и разработана принципиальная технологическая схема обезжелезивания природных подземных вод (рис. 5), включающая обработку подземной воды пероксидом водорода с одновременным кавитационным воздействием и последующим фильтрованием через зернистую загрузку.

Разработанная технологическая схема обезжелезивания может использоваться не только для кондиционирования природных подземных вод, но и для очистки шахтных и производственных оборотных вод.

Список литературы

1. Gogate P.R. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. Ultrasonics sonochemistry. 2008. Vol. 15. P. 1–15. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2007.04.007.

2. Асеев Д.Г., Сизых М.Р., Батоева А.А. Окислительная деструкция фенолов в комбинированных соно-фентон подобных системах при воздействии высокочастотного ультразвука // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 2044–2049.

3. Sathishkumar P., Mangalarija R.V., Anandan S. Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – A powerful tool for destruction of environmental contaminants. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 55. P. 426–454. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.139.

4. Caupin F., Herbert E. Cavitation in water: a review. C.R. Physique. 2006. Vol. 7. P. 1000–1017.

5. Kidak R., Ince N. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: a review of current research. Ultrasonics Sonochemistry. 2006. Vol. 13. P. 195–199.

6. Arrojo S., Benito Y. A theoretical study of hydrodynamic cavitation. Ultrasonics Sonochemistry. 2008. Vol. 15. P. 203–211. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2007.03.007.

7. Альтшуль А.Д. Примеры расчетов по гидравлике. М.: Стройиздат, 1977. 255 с.

8. Сизых М.Р., Батоева А.А. Перспективы применения пероксида водорода в процессах обезжелезивания природных вод // Экология и промышленность России. 2013. № 2. С. 18–20.

9. Сизых М.Р., Батоева А.А. Перспективы использования высокочастотного ультразвука в технологиях очистки подземных вод от соединений железа // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 7. С. 64–68.

10. Gogate P.R., Bhosale G.S. Comparison of effectiveness of acoustic and hydrodynamic cavitation in combined treatment schemes for degradation of dye wastewaters. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2013. Vol. 71. P. 59–69. DOI: 10.1016/j.cep.2013.03.001.