



## ГЛАВА 2.<sup>2</sup> ДИСКРЕТНО-ИМПУЛЬСНЫЙ ВВОД ЭНЕРГИИ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ

ДИСКРЕТНО-ИМПУЛЬСНЕ ВВЕДЕННЯ ЕНЕРГІЇ В ТЕХНОЛОГІЯХ ПІДГОТОВКИ ВОДИ  
DISCRETE-PULSED ENERGY INPUT IN WATER TREATMENT TECHNOLOGY

DOI: 10.30888/2663-5569.2021-19-01-008

### Вступ

В Інституті технічної теплофізики НАН України розробляються теоретичні та практичні аспекти основ дискретно-імпульсного введення енергії у гетерогенні середовища. Суть методу полягає у створенні умов, які забезпечують при локальному введенні енергії в технологічну систему, її дискретний розподіл у просторі та імпульсну дію в часі (технологія дискретно-імпульсного введення енергії, далі – ДІВЕ). Енергія, що вводиться в систему, може існувати в різноманітних формах, зокрема, у вигляді теплової, механічної, електричної, електромагнітної та ін. у реалізації умов, за яких навколо цих точок виникають градієнти чи розриви значень технологічних параметрів (тиску, швидкості, температури, концентрації тощо). Отже, технологія ДІВЕ може реалізовуватися як у багатофазних системах, так і в однофазних, що додатково дозволяє трансформуватися під дією ДІВЕ в багатофазні. При цьому одна з вихідних фаз має бути суттєво більш стисливою порівняно з іншою.

Переважаюча більшість існуючих на сьогоднішній день технологій вимагають підвищених енерговитрат і реалізуються в апаратах із зовнішнім підведенням енергії. При цьому ККД цієї енергії досить малий і, як правило, не перевищує 10%. Цей факт пояснюється тим, що основний опір тепломасопереносу зосереджено саме навколо міжфазної поверхні, тому енергію необхідно вводити саме в цю зону. У традиційних апаратах енергія, як правило, рівномірно розподілена в обсязі, і тому її основна корисна частина витрачається на технологічну циркуляцію компонентів. Застосування апаратів, заснованих на принципах ДІВЕ, позбавлене цих недоліків і дозволяє значно підвищити технологічний ККД процесу [1, 2]. Для досягнення та реалізації принципів ДІВЕ використовуються такі механізми: скидання тиску, адіабатичне закипання, гідравлічний удар, напруження зсуву, локальна турбулентність, кавітація тощо. Механізми ДІВЕ реалізовані в багатьох технологіях та апаратах, що працюють у різних галузях промисловості України (рисунок 1). Серед найбільш відомих та затребуваних: термовакуумна технологія та роторно-пульсаційні апарати різних модифікацій, а також нова розробка – нейтралізатор безреагентний принцип роботи якого також заснований на механізмах ДІВЕ.

Трансформація акумульованої в системі потенційної енергії, яка перетворюється в кінетичну енергію радіального руху рідини, яка стискається, а при повторній трансформації – в короткочасний імпульс, що поширюється в формі ударної сферичної хвилі сприяє значному підвищенню ефективності

<sup>2</sup> Автори: Гоженко Л.П., Іваницький Г.К., Лимарь А.Ю., Ободович А.Н., Радченко Н.Л., Сидоренко В.В., Целень Б.Я.



**Рисунок 1 – Механізми дискретно-імпульсного введення енергії**

динамічного впливу на складні гетерогенні системи. Кавітація може бути створена різними методами. До їх числа відносяться: іскровий розряд, імпульсне пропускання струму високої напруги (електрогідравлічний удар), ультразвукове випромінювання, гідродинамічне зниження тиску в потоці до критичних значень (гідродинамічна кавітація). Перелічені ефекти є потужним джерелом для інтенсифікації тепломасообмінних і гідродинамічних процесів використання яких відкриває можливості до підвищення якості кінцевої продукції, суттєвого скорочення енерговитрат та збереження природних ресурсів. На сьогоднішній день кавітаційні технології є актуальними для енергетики, машинобудування, будівельної, хімічної, харчової промисловості та ін.

Проведення досліджень спрямованих на вивчення і практичне застосування найбільш потужних механізмів ДІВЕ, таких як кавітація, аналіз кавітаційного впливу на середовище в процесі його обробки і створення на цій основі нових високоефективних апаратів ДІВЕ є значним кроком у загальне вирішення вкрай важливої актуальної для нашої країни задачі – збереження енергетичних ресурсів.

В даній роботі розглядається застосування апаратів ДІВЕ і кавітаційних ефектів, що в них реалізуються для вилучення вуглекислоти з води, а також для її знезалізнення.

## 2.1. Застосування методу ДІВЕ для вилучення вуглекислоти з води

На сьогоднішній день в Україні досить гостро стоїть проблема утилізації промислових стічних вод, які найчастіше скидаються в каналізацію або ж незаконним шляхом зливаються у річки та озера, що в результаті призводить до системного забруднення водойм і, як наслідок, веде до погіршення стану



водних ресурсів України. За офіційними даними в Україні кількість забруднених стічних вод, що скидаються у водойми без попередньої очистки складає близько 60 млн. м<sup>3</sup>. В результаті цього екологічна ситуація набуває загрозливих масштабів. У випадку системного скидання промислових стоків в каналізацію це призводить до корозії каналізаційних труб і, як наслідок, веде до їх руйнування.

Причинами ситуації, що склалася є використання застарілих очисних технологій та висока ступінь зношеності обладнання, яке не в змозі забезпечити необхідну ступінь нейтралізації забруднених промислових стічних вод.

У зв'язку з цим, виникає потреба у масштабній модернізації існуючого в промисловості обладнання та розробці і запровадженні новітніх очисних технологій.

Аналіз даних показав, що небезпечними промисловими стоками, які підлягають обов'язковій нейтралізації є стоки з рН нижче 6,5 чи вище 8,5. Нормативними показниками є рН в межах 6,5-8,5, при цьому, згідно статистичних даних об'єми кислих стічних вод суттєво переважають у порівнянні з утворюваними об'ємами лужних стоків і представляють собою особливу небезпеку, оскільки, вони є найбільш агресивними.

В промислових масштабах нейтралізація найчастіше реалізується наступними методами:

- метод взаємної нейтралізації;
- метод з додаванням різноманітних хімічних реагентів (реагентний);
- фільтрація кислих стоків через нейтралізуючі матеріали;
- абсорбція кислих газів лужними водами чи абсорбція аміаку кислими водами.

Існуючі способи нейтралізації кислого конденсату базуються на використанні апаратів абсорбційного типу (декарбонізаторів), пропусканні через шар нейтралізуючого реагенту (для котлів потужністю до 1000 кВт), а також на використанні автоматизованих систем нейтралізації шляхом дозування рідкого реагенту (для котлів потужністю вище 1000 кВт).

Застосування декарбонізаторів для нейтралізації кислого конденсату пов'язане зі значними матеріальними та енергетичними витратами і не отримало широкого поширення.

Найбільшого поширення отримали способи нейтралізації кислого конденсату з використанням хімічних реагентів. Недоліком застосування цих способів є забрудненість нейтралізованого конденсату продуктами реакції нейтралізації і, внаслідок цього, неможливість його повторного використання. Використання автоматизованих систем нейтралізації шляхом дозування рідкого реагенту також пов'язане зі значними грошовими витратами.

Оскільки використання для нейтралізації кислих водних розчинів методів, що передбачають введення хімічних реагентів призводить до появи стічних вод забруднених продуктами реакції нейтралізації застосовування фізичних методів дозволить знизити екологічне навантаження на оточуюче середовище. Одним зі способів, в яких реалізовані фізичні методи впливу на оброблюване середовище є спосіб ДІВЕ [3–5].



Запропонований спосіб відноситься до методів спрямованого дискретного енергетичного впливу, що дозволяє акумулювати в робочому об'ємі рідкого середовища теплову або потенціальну енергію, а потім трансформувати її в кінетичну. В основу способу покладено комплекс таких фізичних явищ і ефектів, як спадання і зростання тиску, гідравлічний удар, механізми зсувних напружень, звукові та ультразвукові ефекти, мікрозакипання, кавітація, ефекти турбулентності, вихроутворення, сонолюмінісценція, поляризація частинок, локальне нагрівання та інші явища. Дані явища базуються на просторовій і тимчасовій локалізації введеної енергії. В цих процесах реалізуються надвисока щільність потоків енергії і маси на міжфазних поверхнях, що обумовлено локальним характером процесу [6].

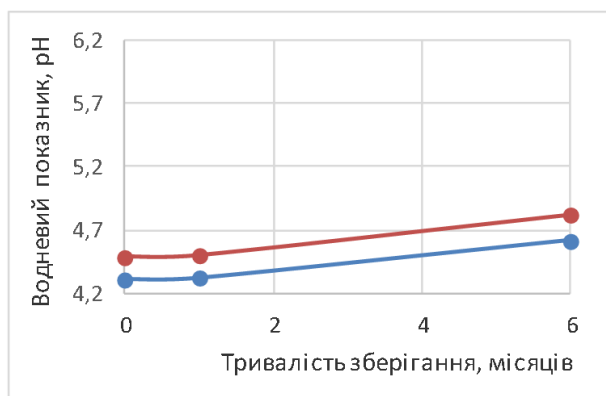
Дослідження проводили на кислому конденсаті продуктів згоряння природного газу і на розчині вуглекислоти у водопровідній воді.

Кислий конденсат продуктів згоряння природного газу отримували на одній з котельних м. Києва. Розчин вуглекислоти у водопровідній воді готували шляхом розчинення при атмосферному тиску 1 кг твердого діоксиду вуглецю («сухого льоду») в 100 л відстояної протягом доби водопровідної води і подальшим відстоюванням на протязі трьох діб.

Обробку здійснювали на лабораторному стенді нейтралізатора безреагентного для досліджень зміни рН кислого конденсату і модельних кислих розчинів шляхом впливу механізмів ДІВЕ шляхом проходження її по замкнутому контуру, абсолютний тиск в якому підтримували вакуумним насосом на рівні приблизно  $0,1 \div 0,2$  ата. Тривалість обробки становила 8 хв в режимі рециркуляції 16,5 л розчину при продуктивності 2 т/год. Проби розчину відбирались в скляні колби перед його обробкою, після 2, 4, і 8 хв обробки і зберігались відкритими без впливу прямого сонячного світла. Вимірювання значень рН і температури проб здійснювали багатофункціональним приладом CO<sub>2</sub>DO EZODO PCT-407 для аналізу параметрів води. Хімічний аналіз кислого конденсату проводили в науково-технічному центрі випробування води Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України.

Результати експериментальних досліджень показали, що утворений кислий конденсат має низьке значення рН ( $3,8 \div 4,9$ ), який залишається стабільним протягом тривалого періоду часу, що підтверджується результати вимірювання рН двох відібраних зразків через 1 місяць та 6 місяців терміну зберігання, чого не спостерігається у випадку розчинення сухого діоксиду вуглецю у водопровідній воді (рисунок 2).

Відмінність у стабільності рН даних зразків пояснюється тим, що існують відмінності між станами знаходження діоксиду вуглецю у воді. Так як утворення кислого конденсату відбувається внаслідок конденсації водяної пари в середовищі діоксиду вуглецю, яка до цього, внаслідок високої температури перебувала в газовому стані, можна стверджувати, що в кислому конденсаті діоксид вуглецю знаходиться в розчиненому стані. У випадку модельної рідини діоксид вуглецю розчинявся у воді шляхом додавання «сухого льоду», який переходив у газоподібний стан і виділявся у вигляді бульбашок. При цьому певна частина діоксиду вуглецю розчинилась у воді, в той час як його основна



а

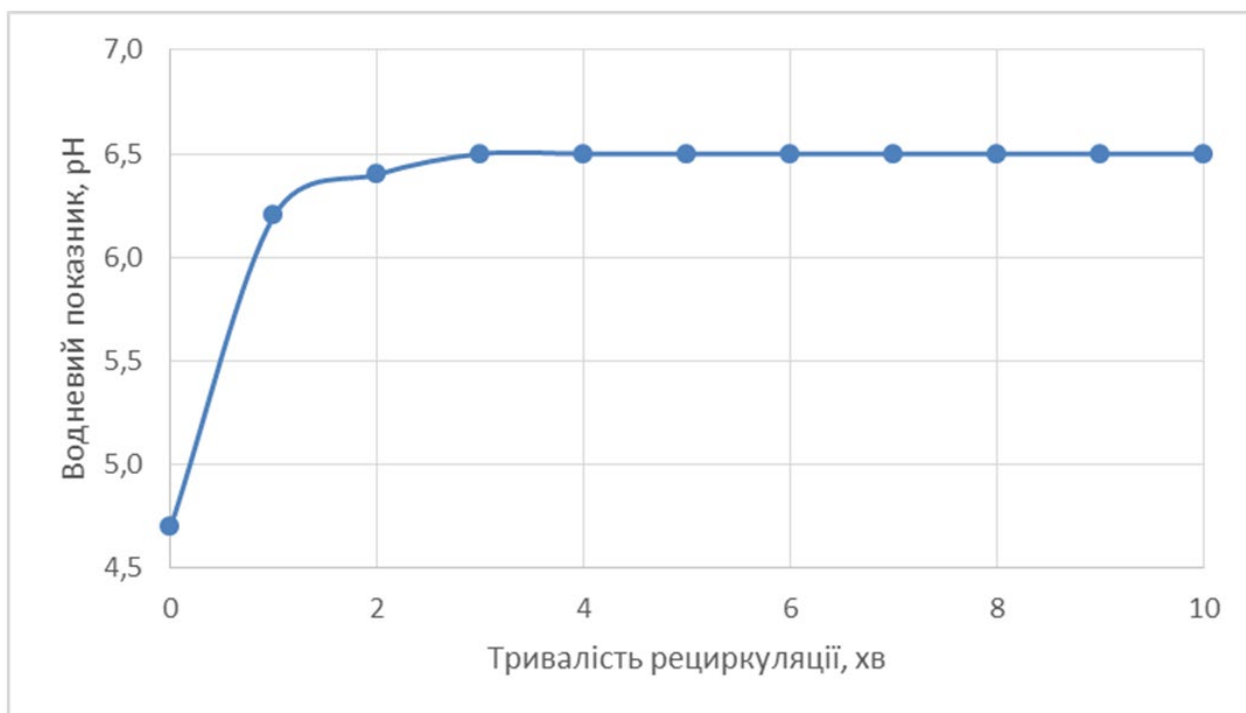


б

**Рисунок 2 – Зміна рН двох зразків кислого конденсату (а) і водного розчину діоксиду вуглецю (б) в залежності від тривалості зберігання**

частина знаходилась у вигляді мікроскопічних бульбашок, які на протязі певного часу виділялись в атмосферу.

Проведені в лабораторних умовах дослідження зміни рН кислого конденсату показали високу ефективність запропонованої технології (рисунок 3).



**Рисунок 3 – Зміна рН кислого конденсату після обробки способом ДІВЕ**

Значення рН кислого конденсату після обробки зростає до 6,5÷7,0, що створює можливість використання такого способу обробки для його нейтралізації без додавання хімічних реагентів, а отже, і уникати його забруднення продуктами реакції нейтралізації. Проведений аналіз кислого конденсату за обраними хімічними показниками (таблиця 1), а також вимог до





питної води згідно ГОСТ 2874-82 [7] показав можливість використання нейтралізованого конденсату для систем підготовки води для живлення котлів, а також для технічних потреб підприємства, що при високих цінах на воду є чинником для додаткової економії коштів.

**Таблиця 1 – Хімічні показники кислого конденсату**

Найменування показників	Результати вимірювань
Масова концентрація залишку після випарювання, мг/л	До 5
Масова концентрація аміаку та іонів амонію, мг/л	2,5
Масова концентрація нітратів, мг/л	До 0,5
Масова концентрація сульфатів, мг/л	8
Масова концентрація хлоридів, мг/л	До 0,2
Масова концентрація алюмінію, мг/л	0,009
Масова концентрація заліза, мг/л	1,34
Масова концентрація кальцію, мг/л	0,15
Масова концентрація міді, мг/л	0,002
Масова концентрація свинцю, мг/л	До 0,001
Масова концентрація цинку, мг/л	До 0,08
Окиснюваність перманганатна, мгО <sub>2</sub> /л	0,7
Водневий показник (рН)	4,74
Питома електрична провідність при 20°C, См/м	36·10 <sup>-4</sup>
Вільний СО <sub>2</sub> , мг/л	9,0
Масова концентрація магнію, мг/л	0,04

Проведені лабораторні дослідження зміни рН кислого конденсату показали високу ефективність запропонованої технології для його нейтралізації. В таблиці 2 наведені основні фізико-хімічні показники кислого конденсату до і після обробки способом ДІВЕ.

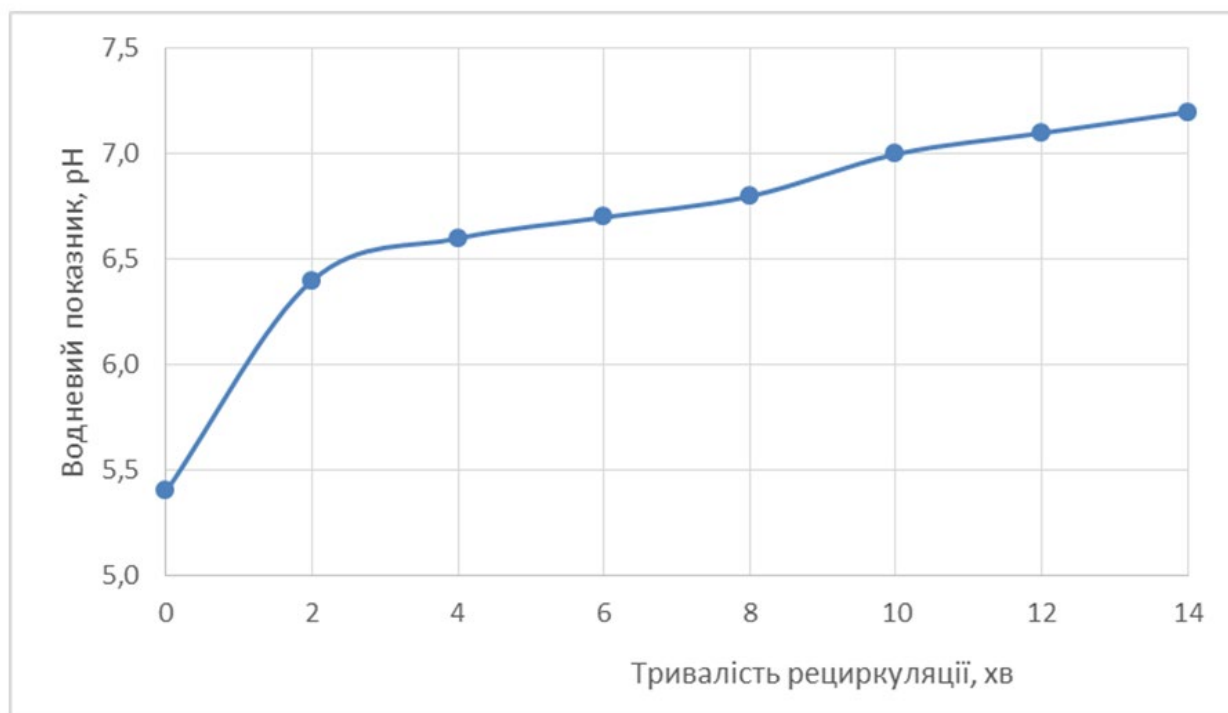
**Таблиця 2 – Хімічний склад кислого конденсату до і після обробки способом ДІВЕ та вимоги до якості котлової і живильної води для котлів опалювальних водогрійних РД 24.031.120-91**

Найменування показників	Результати вимірювань		Вимоги РД 24.031.120-91
Загальна жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,01	0,01	Не норм.
Карбонатна жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	–	–	до 0,7
Умовна сульфатно-кальцієва жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	–	–	до 2,8
Масова концентрація заліза, мг/дм <sup>3</sup>	1,34	1,16	до 0,50
рН	4,7	6,5	7,0...11,0
Вільна вуглекислота, мг/дм <sup>3</sup>	9,0	5,3	Не норм.



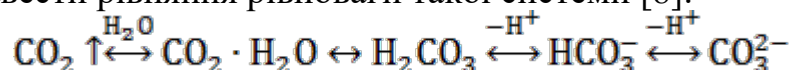
Високий вміст іонів заліза в кислому конденсаті спричинений тим, що в місці його відбору було встановлено трубу зі звичайної вуглецевої сталі, що спричиняло її корозію. Застосування легованих корозійностійких сталей дозволить знизити вміст іонів заліза в кислому конденсаті до 0,1 мг/л і нижче [7]. Після нейтралізації частина іонів заліза утворювала оксиди, які випадали в осад.

На рисунку 4 наведено зміну рН водопровідної води, насиченої діоксидом вуглецю шляхом розчинення в ній «сухого льоду» при атмосферному тиску і витриманій 3 доби.



**Рисунок 4 – Зміна рН водопровідної води, насиченої діоксидом вуглецю шляхом розчинення в ній «сухого льоду» при атмосферному тиску і витриманій 3 доби**

Якщо розглядати кислий конденсат як розчин вуглекислоти, в загальному вигляді можна навести рівняння рівноваги такої системи [8]:

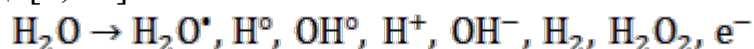


За рахунок інтенсивного гідродинамічного впливу на кислий конденсат відбувається руйнування вуглекислоти і зміщення рівноваги в сторону утворення діоксиду вуглецю, який разом з розчиненими газами повітря вилучається з рідини у вакуумній камері.

Крім того, вплив на кислий конденсат високочастотних гідродинамічних коливань за рахунок кавітації спричиняє утворення в рідині, внаслідок руйнування молекул води, високоактивних радикальних частинок  $\text{HO}^\circ$  та гідроксильних радикалів  $\text{H}^\circ$ . Також у воді спостерігається утворення збуджених молекул води  $\text{H}_2\text{O}^*$ , гідратованого електрона  $e^-$  та інших продуктів розпаду.



Сумарну схему кавітаційного розщеплення молекули води наводять в наступному вигляді [9, 10]:



Протон  $\text{H}^+$  у воді самостійно існувати не може і утворює з молекулою води комплексні іони  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$  і  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Самостійно існувати у воді з них здатні лише  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  і  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  [11–13].

Утворені хімічно-активні радикали здатні активно взаємодіяти з іншими компонентами рідини змінюючи її властивості. Швидкість і напрямок хімічних реакцій значною мірою залежать від природи газоподібних речовин, що містяться в розчині або утворюються як побічні продукти реакції. Активні частинки, що виникають в системі, після переходу в розчин піддаються сольватації і здатні реагувати з розчиненими речовинами.

Вплив кавітації на воду зумовлює зміну її фізико-хімічних властивостей, що проявляється в підвищенні рН, електропровідності, концентрації вільних іонів і активних радикалів, структуризації і активації молекул тощо.

Підвищення рН води також пояснюється гіпотезою на основі поляризаційної моделі структури води [14], згідно якої при певних умовах в системі водневих зв'язків можуть виникати різного роду дефекти, в тому числі, утворення комплексу  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (рисунок 5), який складається з двох молекул води, зв'язаних міцним коротким водневим зв'язком і подальшою його гідратацією до  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . В результаті утворення таких комплексів вивільнюється іон  $\text{OH}^-$ . Виникнення таких комплексних іонів можливе при низькому тиску, в тонких плівках і нанорозмірних об'ємах, фазових переходах тощо. Якщо порівняти фактори, які спричиняють утворення дефектів у структурі води з процесами, які перебігають при обробці рідини з використанням способу дискретно-імпульсного введення енергії, стає очевидною їх схожість (таблиця 3). На основі цього можна зробити припущення, що причиною надлишкової концентрації іонів  $\text{OH}^-$  у воді після її обробки за способом ДІВЕ є утворення комплексів  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  і  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  з вивільненням іонів  $\text{OH}^-$ , що призводить до підвищення рН.

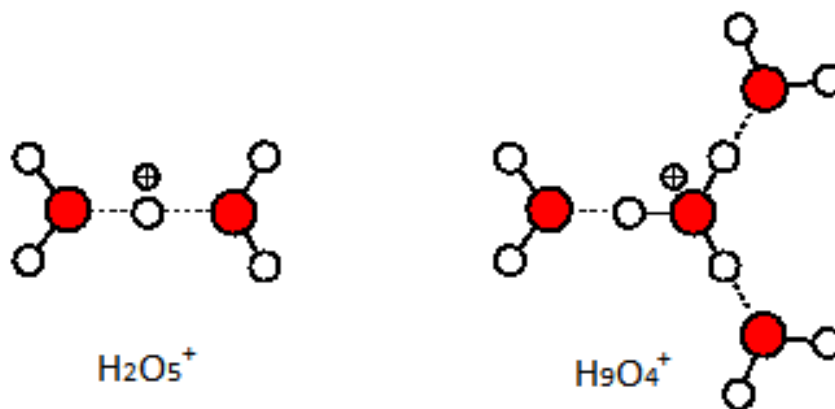


Рисунок 5 – Структура комплексів  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  і  $\text{H}_9\text{O}_4^+$





**Таблиця 3 – Механізми, що спричиняють дефекти в структурі води**

<b>Механізми, що викликають аномальну зміну властивостей води (згідно літературних даних)</b>	<b>Явища, що спостерігаються при обробці води з використанням механізмів ДІВЕ</b>
Фазові переходи	Виникнення і ріст парових бульбашок при фазовому переході
Утворення тонких плівок	Утворення і руйнування плівкової структури потоку при адіабатному закипанні
Утворення обмежених нанорозмірних об'ємів	Диспергування на краплини розмірами від 1 до 5 мкм і випаровування з поверхні цих краплин
Схлопування парових бульбашок під дією кавітації	Схлопування парових бульбашок під дією кавітації
	Інтенсивні турбулізація і високі напруження зсуву в міжбульбашковому просторі під час адіабатного закипання

## 2.2. Застосування методу ДІВЕ для знезалізнення води

Питне водопостачання України майже на 80% забезпечується поверхневими водами. Майже всі поверхневі джерела водопостачання України за рівнем забруднення наближаються до 3-го класу якості (розбавлені стічні води), а за міжнародною класифікацією – до 4-го класу (стічні води). Основною метою водопідготовки є очищення поверхневих, підземних і стічних вод від механічних домішок, сполук заліза, нафти та інших небажаних домішок.

Серед проблем забезпечення якості питної води слід виділити такі як погіршення екологічного стану джерел водопостачання, наявність недостатньо ефективних технологій очищення питної води, незадовільний стан мереж водопостачання, що зумовлює необхідність застосування хлоровмісних дезінфектантів для гарантування біологічної безпечності води.

Метою дослідження є обґрунтування актуальності сучасних підходів до проведення процесу знезалізнення артезіанської води, а також визначення раціональних параметрів аераційного окиснення при застосуванні методу дискретно-імпульсного введення енергії.

Завдання дослідження:

- встановити ефективність застосування аераційно-окиснювальної установки, принцип роботи якої ґрунтується на застосуванні методу дискретно-імпульсного введення енергії для знезалізнення води ( в діапазоні концентрацій іонів  $Fe^{2+}$  0,6÷3,5 мг/л);

- дослідити вплив зміни частоти пульсацій в межах 2,1÷3,3 кГц на залишковий вміст заліза у пробах води та ефективність процесу знезалізнення



за різної кількості циклів обробки;

- визначити параметри швидкості зсуву потоку для обробки води в аераційно-окиснювальній установці.

Для знезалізнення води використовують різноманітні методи. Дослідження проводяться в декількох основних напрямках, серед яких: використання хімічних окислювачів, адсорбція, технології мембранної фільтрації, іонного обміну, біологічного очищення, електролізу, комбіновані методи тощо.

Mohamed Elsheikh та ін. з Університету Menoufia (Єгипет) досліджували видалення заліза з підземних вод шляхом окиснення перманганатом калію з подальшою фільтрацією [15].

Визначено, що використання доз перманганату калію, близьких до половини теоретично розрахованих, дозволяє при значенні рН=7,0 видалити до 100% заліза та 90 % марганцю. Седиментація потребується, коли сумарна концентрації заліза і марганцю вище за 5,0 ppm з метою збільшення періоду фільтрації. Використання стандартної технології водоочищення з додаванням галунів, флокуляція, седиментація та фільтрація може видалити до 97% заліза та тільки 18% марганцю. Використання перманганату калію разом з галунами збільшує видалення марганцю, але зменшує видалення заліза, проте використання галунів зі збільшенням рН до 10 призводить до 100% та 95% видалення заліза (II) та марганцю (II) відповідно і збільшує період фільтрації.

Shreemoyee Bordoloi з Університету Tezpur зосередив свою увагу на видаленні заліза та миш'яку методом окислення-коагуляції за оптимального рН.

Лабораторні та промислові дослідження показали, що використання  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  і  $\text{FeCl}_3$  в якості регулятора рН, окислювача і коагулянта, відповідно, є високоефективним для видалення миш'яку та заліза з підземних вод. Оптимізовано дози для очищення забрудненої миш'яком води, що містить вихідну концентрацію іонів заліза менше 1 мг/л, які мають значення 0,1 г/л, 0,5 мг/л і 25 мг/л  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  і  $\text{FeCl}_3$ , відповідно. За наявності вихідної концентрації іонів заліза в діапазоні 1÷5 мг/л оптимальною дозою  $\text{KMnO}_4$  є 4 мг/л. За вищої концентрації заліза дозу  $\text{KMnO}_4$  необхідно збільшувати [16].

Mohammed A. Al-Anber з Йорданії використовував в якості адсорбентів в процесі знезалізнення модельних розчинів природні мінерали кварц та бентоніт [17].

Обидва адсорбенти можуть бути успішно використані для видалення іонів заліза (III) з водного розчину. Максимальні відсотки адсорбції іонів заліза (III) з використанням обох адсорбентів досягаються протягом перших 60 хв. Відсотки адсорбції іонів  $\text{Fe}^{3+}$  різко зростають за рахунок збільшення доз адсорбенту. Зі збільшенням початкової концентрації іонів відсоток видалення з використанням бентоніту зменшується. У разі використання кварцу вплив початкової концентрації на ефективність адсорбційного видалення є меншим. Найкращі результати для максимальної адсорбції одержані при температурі 30÷40°C для обох адсорбентів. Отримані експериментальні дані для обох адсорбентів добре описуються ізотермою Фрейндліха.

Цим же автором досліджено видалення  $\text{Fe}^{3+}$  з модельних водних розчинів при різних експериментальних умовах з використанням йорданського



природного цеоліту [18]. Максимальну адсорбцію  $\text{Fe}^{3+}$  було виявлено за температури  $30^\circ\text{C}$ , дози 40 г/л і розмірів частинок 45 мм.

Вченими з Китаю в 2016 році запропоновано метод видалення заліза та марганцю з питної води комбінацією попереднього окислення діоксидом хлору ( $\text{ClO}_2$ ) та фільтрацією з марганцевим піском [19].

Вплив аерації та електролізу на зниження вмісту заліза вивчався Гомелею М.Д., Трусом І.М. та Грабітченком В.М. з Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Проведено процес знезалізнення на електролізері з різними концентраціями заліза. В роботі було використано однокамерний електролізер, як катод використовували пластину з легованої сталі 12Х18Н10Т, в якості аноду – титанову пластину, покриту оксидом рутенію. Встановлено, що допустимої концентрації заліза у воді можна досягти при тривалості електролізу 1 та 3 хв для вмісту заліза у вихідній воді 0,65 та 7,00 мг/дм<sup>3</sup> відповідно, при цьому ступінь очищення води від заліза становить 77÷88% і 90÷100% відповідно. Вивчено закономірності окислення заліза при електролізі з наступним визначенням оптимальних умов процесу та розроблено рекомендації до практичного застосування [20].

Також Гомелею М.Д. разом з Твердохлібом М.М. проводились дослідження ефективності очищення води від сполук заліза за допомогою модифікованих фільтрувальних завантажень [21].

Авторами було розроблено метод модифікації цеоліту та катіоніту Dowex Mac-3 шляхом обробки фільтрувального завантаження сірчаноокислим залізом ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) або хлоридом марганцю ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) та перманганатом калію  $\text{KMnO}_4$  в певній послідовності. В результаті чого було отримано декілька каталітичних фільтрувальних завантажень для вилучення сполук заліза з води.

При дослідженні ефективності отриманих фільтрувальних завантажень було встановлено, що у випадку застосування цеоліту, модифікованого перманганатом калію, концентрація іонів заліза знизилась до 0,4–4 мг/дм<sup>3</sup>. При застосуванні промитого цеоліту для вилучення іонів заліза ступінь знезалізнення води досягав 40÷60%. Катіоніт Dowex Mac-3, модифікований сполуками марганцю, забезпечував ефективне вилучення іонів заліза з води. Концентрація заліза в очищеній воді не перевищувала 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, в подальшому ефективність каталізатора знижувалась по мірі забруднення його гідроксидом заліза. При застосуванні модифікованого катіоніту Dowex Mac-3 сполуками заліза також забезпечувалося ефективне знезалізнення води. Так, у водопровідній воді каталізатор забезпечував зниження концентрації заліза з 15 до 0,1÷0,2 мг/дм<sup>3</sup> протягом тривалого часу.

Дослідження по біологічному окисленню заліза (II) та марганцю (II) в фільтраційних установках з використанням специфічних бактерій (*Leptothrix ochracea* и *Gallionella ferruginea*), що відносяться до марганце- та залізоокислюючих бактерій були проведені в Університеті Арістотеля в Салоніках [22].

Було виявлено, що біологічно опосередковане видалення марганцю та заліза відповідає першому порядку швидкості реакції за періоду



напіввиведення 3,98 і 0,9 хв, відповідно. Швидкі темпи перебігу реакції показали, що такий спосіб обробки є економічним та екологічним, оскільки додаткове використання хімічних реагентів не потребується.

Аерація, між тим, залишається найбільш поширеним методом знезалізнення природних вод. Крім того, за умови інтенсивної аерації підвищується ефективність інших методів [23].

Серед основних аераційних методів знезалізнення води слід виділити: метод «спрощеної аерації» з подальшим фільтруванням крізь зернистий наповнювач; метод «глибокої аерації» з подальшим фільтруванням; метод «VYREDOX».

Метод спрощеної аерації ґрунтується на здатності іонів заліза (II) внаслідок взаємодії з розчиненим киснем утворювати каталітичну плівку з гідроксидів дво- і тривалентного заліза на поверхні зерен фільтрувальних матеріалів (пісок, антрацит, керамічна крихта). Ця плівка активно інтенсифікує процеси окиснення і виділення заліза з води [24].

Ефективність аераційного очищення води від заліза залежить від гідравлічних та масообмінних характеристик аеруючого пристрою. Аераційне знезалізнення води включає масообмін та хімічну реакцію в системі вода-повітря, а саме: перенесення кисню крізь приграничний газовий дифузійний шар до межі фаз вода-повітря; перенесення кисню крізь примежовий шар води від межі фаз; дифузійну кисню в об'ємі води; гомогенну реакцію окиснення; гідроліз солей тривалентного заліза.

Швидкість хімічного перетворення визначається швидкістю транспорту речовини і теплоти до зони реакції і швидкістю реакції.

За стехіометричним співвідношенням на окиснення 1 мг  $\text{Fe}^{2+}$  необхідно 0,143 мг кисню. В установках знезалізнення для забезпечення досить високої швидкості хімічної реакції, відповідно до оптимальних параметрів фільтрувального завантаження, вміст кисню, розчиненого у воді, має становити  $0,5 \div 0,9$  мг на 1 мг  $\text{Fe}^{2+}$  [25].

Процеси масо-і теплообміну, які супроводжуються хімічною реакцією, можуть відбуватися в дифузійній, кінетичній або примежовій областях. У дифузійній області процес лімітується швидкістю транспорту теплоти і речовини в зоні реакції і реалізується за великих швидкостей хімічної реакції. Навпаки, процес, що відбувається в кінетичній області, лімітується швидкістю хімічної реакції і реалізується за великих швидкостей транспорту теплоти і речовини до зони реакції [26].

В Інституті технічної теплофізики НАН України проводились дослідження з використання роторно-пульсаційних апаратів в якості аераторів.

Аерація артезіанської [27] та стічної води [28] показала високі результати по швидкості насичення їх киснем.

В роботі [29] наведено результати дослідження швидкості абсорбції кисню у водних розчинах в установці, що складається з ежекторного вузла і диспергатора-змішувача, що є роторно-пульсаційним апаратом, з метою оцінки ефективності роторно-пульсаційного апарату при аерації водних розчинів методом хімічного окиснення киснем повітря сульфату натрію, що входив до





складу модельного розчину.

Інтенсифікація тепло- і масоопереносу досягається у разі дискретно-імпульсного введення енергії. Для реалізації вищезазначеного методу в процесах очищення води в Інституті технічної теплофізики НАН України розроблено аераційно-окиснювальну установку [30]. Основним елементом аератора-окиснювача установки є роторно-пульсаційний вузол (РПВ), який складається з двох роторів, з'єднаних в єдиний роторний вузол (РВ), статора та робочого колеса відцентрового насоса. Ротори та статор виконані у вигляді обичайок з 60 радіальними каналами прямокутного перерізу, розміщених в бокових стінках.

Очищення води за розробленою здійснюється таким чином. Вода для очищення надходить в приймальну ємність, звідки через ежектор, встановлений на вході аератора-окиснювача, потрапляє в аератор-окиснювач у вигляді водно-повітряної суміші.

В аераторі-окиснювачі відбувається насичення води киснем, а також частково перебіг реакцій окиснення  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  і гідролізу до  $Fe(OH)_3$ .

Після цього водно-повітряна суміш прямує до фільтраційно-окиснювальної колони, яка може бути заповнена піском або вугіллям різних фракцій. У колоні відбуваються процеси остаточного окиснення, гідролізу і видалення з води  $Fe(OH)_3$ , що випав в осад. Після колони очищена від заліза вода проходить крізь розпилювальний пристрій для видалення діоксиду вуглецю. Знезалізнена вода з нижньої частини приймальної ємності через двоходовий кран надходить до збірника очищеної води.

Визначення масової концентрації загального заліза в досліджуваних зразках проводили за допомогою методу, що базується на взаємодії іонів заліза в лужному середовищі з сульфосаліциловою кислотою з утворенням забарвленої в жовтий колір комплексної сполуки. Інтенсивність забарвлення, яка визначається фотоколориметром, пропорційна масовій концентрації заліза. Концентрацію марганцю у воді визначали методом, який базується на кількісному окисненні іонів марганцю (II) до перманганат-іонів в азотнокислом середовищі дією персульфату амонію в присутності каталізатора (іонів срібла). Концентрацію сірководню визначали методом йодометрії [31].

В ході експерименту в аераторі-окиснювачі змінювали частоту пульсацій, яка визначається, як добуток кутової швидкості обертання ротора на кількість каналів у роторі. Було встановлено залежність концентрації заліза від кількості циклів обробки з різною частотою пульсацій (таблиця 4). Початкова концентрація загального заліза у модельному розчині становила 3,5 мг/л.

Аналізуючи дані таблиці 4, можна зробити висновок, що зміна частоти пульсацій потоку впливає на залишковий вміст іонів заліза в модельному розчині. Так, у разі обробки модельного розчину з частотою пульсацій 3,3 кГц концентрація іонів Fe за один цикл зменшується від 3,5 до 0,2 мг/л. Зі зниженням частоти пульсацій до 2,7 кГц значення ГДК (0,2 мг/л) можна досягти за 2 цикла обробки. При подальшому зниженні частоти пульсацій до 2,1 кГц бажаний результат знезалізнення не досягається.



**Таблиця 4 – Залежність концентрації заліза від кількості циклів обробки за різної частоти пульсацій**

Кількість циклів обробки	Загальна концентрація іонів Fe, мг/л за частоти пульсацій потоку		
	2,1 кГц	2,7 кГц	3,3 кГц
1	1,50	1,00	0,20
2	1,00	0,30	0,10
3	0,70	0,25	0,10
4	0,50	0,20	0,09

Ще одним параметром, що характеризує умови обробки середовища в аераторі-окиснювачі та може слугувати для порівняння різних конструкцій РПВ було вибрано швидкість зсуву потоку, що визначається за формулою

$$v = \frac{\omega \cdot R}{\mu} \tag{1}$$

де  $\omega$  – кутова швидкість обертання ротора,  $c^{-1}$ ;  $R$  – радіус ротора, м;  $\mu$  – товщина міжциліндрового зазору, м.

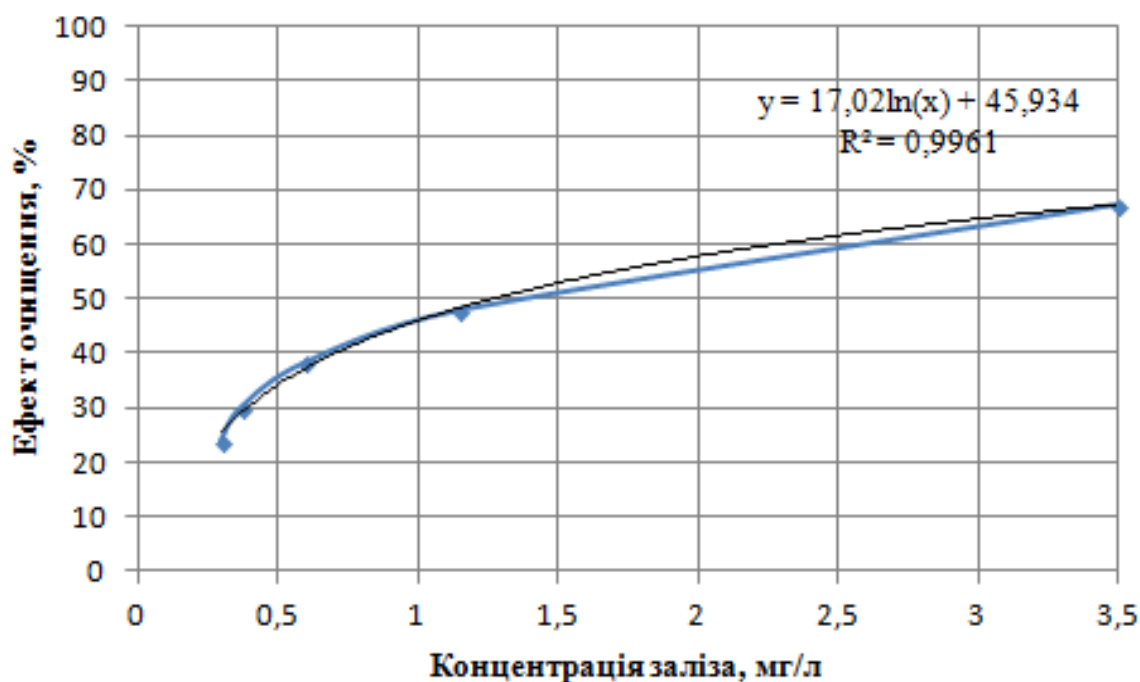
Динаміку зміни концентрації іонів заліза у модельному розчині залежно від кількості циклів обробки за різної швидкості зсуву потоку наведено в таблиці 5.

**Таблиця 5 – Залежність концентрації заліза від кількості циклів обробки за різної швидкості зсуву потоку**

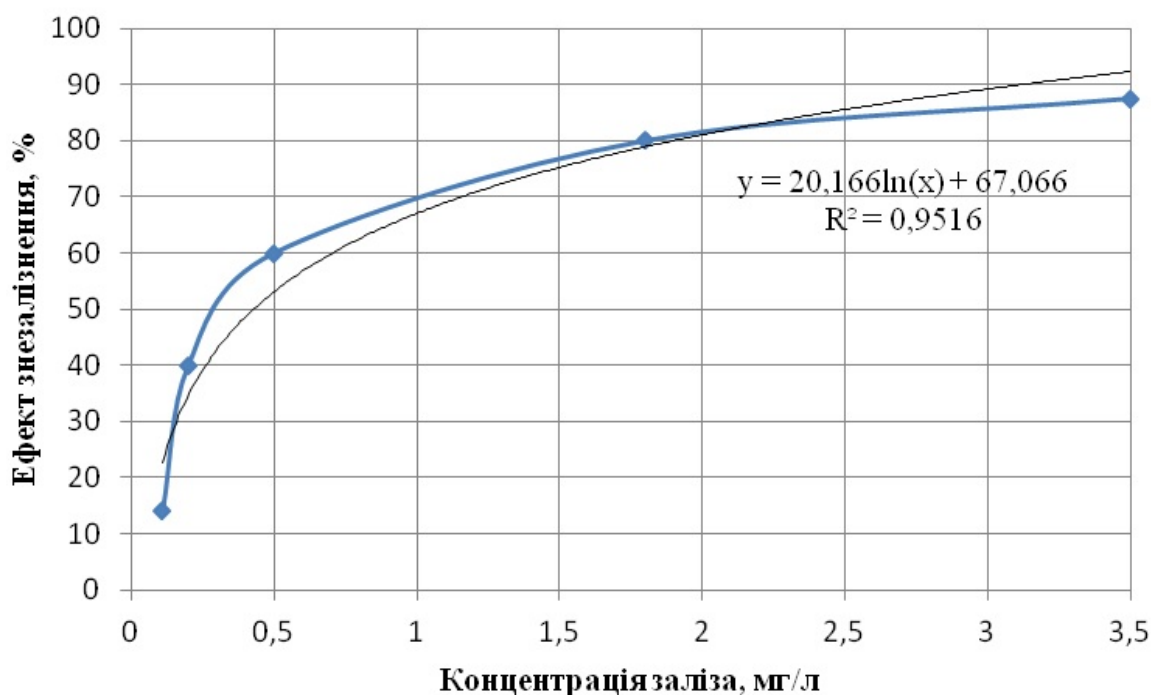
Кількість циклів обробки	Загальна концентрація іонів Fe, мг/л за швидкості зсуву потоку		
	$68 \cdot 10^3 c^{-1}$	$102 \cdot 10^3 c^{-1}$	$136 \cdot 10^3 c^{-1}$
1	1,70	0,80	0,25
2	1,10	0,30	0,10
3	0,70	0,25	0,08
4	0,25	0,15	0,08

Дані, наведені в таблиці 5, свідчать, що зі збільшенням швидкості зсуву потоку від  $68$  до  $136 \cdot 10^3 c^{-1}$  ефективність знезалізнення модельного розчину збільшується в 4 рази. Так, за швидкості зсуву потоку  $68 \cdot 10^3 c^{-1}$  для знезалізнення модельного розчину від  $3,5$  до  $0,25$  мг/л необхідно 4 цикла обробки, а за швидкості зсуву потоку  $136 \cdot 10^3 c^{-1}$  – один. Доведено, що, керуючи гідродинамічними параметрами та змінюючи конструкційні особливості РПВ аератора-окиснювача, можна регулювати динаміку та ступінь видалення з води сполук заліза. На рисунку 6 наведено графічну залежність, що описує ефективність видалення залишкового вмісту іонів заліза при обробці води протягом 5 циклів при частоті пульсацій  $2,1$  кГц та  $2,7$  кГц.





а



б

**Рисунок 6. – Ефект очищення води при частоті пульсацій:  
а -2,1 кГц; б – 2,7 кГц**

Для аналізу ефективності процесу нами обрано ефект знезалізнєння води за 1 цикл обробки, значення якого розраховували наступним співвідношенням:

$$E_{\phi} = \frac{C_0 - C_{\kappa}}{C_0} \cdot 100\%; \quad (2)$$



де  $C_0$  – початковий вміст загального заліза, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_k$  – вміст загального заліза після обробки за один цикл, мг/дм<sup>3</sup>.

Дані, наведені на рисунку 6 свідчать про те, що під час першого циклу обробки ефект очищення в обох випадках є найвищим у порівнянні з наступними циклами. Так, при частоті пульсацій 2,1 кГц ефект очищення становить майже 70% при концентрації іонів  $Fe^{2+}$  3,5 мг/л та близько 30% при концентрації іонів  $Fe^{2+}$  0,5 мг/л. Збільшення частоти пульсацій до 2,7 кГц призводить до зростання ефективності очищення на першому циклі обробки до 85% при концентрації іонів  $Fe^{2+}$  3,5 мг/л. При наступних циклах обробки досягається зменшення концентрації іонів  $Fe^{2+}$  до 0,5 мг/л, а ефективність очищення знижується до 60%.

Установку було апробовано у промислових умовах на Червонослобідському спиртовому заводі. Для технологічних цілей на підприємстві використовують воду з артезіанських свердловин глибиною 200÷250 м. За своїми фізико-хімічними показниками ця вода не відповідає вимогам ДСТУ на питну воду. Так, вміст заліза у досліджуваній воді досягав 3,5 мг/л, тоді як ГДК становить 0,2 мг/л.

## Висновки

В розділі наведено досвід застосування методу дискретно-імпульсного введення енергії в технології підготовки води, а саме для нейтралізації кислого конденсату продуктів згоряння природного газу з метою його повторного використання для живлення котлів чи інших технологічних потреб і вилучення заліза з артезіанської води для потреб харчової і лікєро-горілчаної промисловості. Також даний спосіб може знайти застосування для прискорення перебігу окисно-відновних реакцій у водних розчинах з метою вилучення металів змінної валентності шляхом їх переведення в нерозчинні сполуки, зменшення вмісту у воді гідрокарбонатів, дегазації рідини і її знезараження.