

Технічні науки

УДК 544.032.2

Целень Богдан Ярославович

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник,
старший науковий співробітник відділу
тепломасообміну в дисперсних системах
Інститут технічної теплофізики НАН України

Столітня Наталія Вікторівна

магістрант
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Целень Богдан Ярославович

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник,
старший научный сотрудник отдела
тепломассообмена в дисперсных системах
Институт технической теплофизики НАН Украины

Столетняя Наталия Викторовна

магистрант
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Tselen B.

Candidate of Engineering Sciences,
Senior Researcher at the Department of
Heat and Mass Transfer in Disperse Systems
Institute of Engineering Thermophysics
of National Academy of Sciences of Ukraine

Stolitnia N.

Master student

**ВПЛИВ СПОСОБУ ДИСКРЕТНО-ІМПУЛЬСНОГО ВВЕДЕННЯ
ЕНЕРГІЇ НА рН КИСЛОГО РОЗЧИНУ
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ДИСКРЕТНО-ИМПУЛЬСНОГО ВВЕДЕНИЯ
ЭНЕРГИИ НА рН КИСЛОГО РАСТВОРА
INFLUENCE OF THE DISCRETE-PULSE INPUT OF ENERGY ON рН OF
THE ACIDIC SOLUTION**

Анотація. Досліджено вплив способу дискретно-імпульсного введення енергії на зміну водневого показника водного розчину сульфатної і нітратної кислот.

Ключові слова: кавітація, дискретно-імпульсне введення енергії, нейтралізація, водний розчин кислот.

Аннотация. Исследовано влияние способа дискретно-импульсного ввода энергии на изменение водородного показателя водного раствора серной и азотной кислот.

Ключевые слова: кавитация, дискретно-импульсное введение энергии, нейтрализация, водный раствор кислот.

Summary. The influence of the method of discrete-pulse input of energy on the change in the hydrogen parameter of an aqueous solution of sulfuric and nitric acids is studied.

Key words: cavitation, the discrete-pulse input of energy, neutralization, aqueous solution of acids.

Вступ

Щорічна витрата води на земній кулі за всіма видами водопостачання становить від 3300 до 3500 км³ і щороку зростає. При цьому близько 70%

всього водоспоживання використовується в сільському господарстві, 20% - у промисловості і 10% - для водопостачання населенню [1]. Значна частина води після її використання для господарсько-побутових потреб повертається в річки у вигляді стічних вод.

Все більш зростаючі потреби промисловості і сільського господарства у воді змушують уряди країн і вчених світу шукати шляхи для вирішення цієї проблеми.

Постановка проблеми

Питна вода – це природна вода, яку людина може пити сирого. За твердженням Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я більш як 80% захворювань людей, спричинені якістю води, яку вони вживають. Основні фізико-хімічні властивості води впливають практично на всі процеси в організмі, де приймає участь вода.

У багатьох країнах світу, в тому числі і в Україні, спостерігається загальна нестача, зростання виснаження і забруднення джерел прісної води. Причиною цього, в першу чергу, є екологічне забруднення доквілля, зокрема, річок, практичною відсутністю ефективного очищення стічних вод і промислових відходів та багато іншого. Україна за ступенем водозабезпечення населення займає одне з останніх місць серед країн Європи, а за водоемністю валового суспільного продукту знаходиться попереду всіх. Це є однією з причин інтенсивного використання природної води і, відповідно, інтенсивнішого її забруднення [2].

В даний час проблема збереження вітчизняних водних ресурсів набула такого масштабу, що існує реальна загроза національній безпеці України. За офіційними даними РНБОУ до 80% поверхневих водойм країни є непридатними як джерела питної води. Актуальність проблеми визначається також тим, що пріоритетним напрямком розвитку країни на найближчі роки є саме забезпечення населення питною водою гарантованої якості [3].

Україна сьогодні ще не перевищує використання допустимого рівня чистої води, але в багатьох південних її районах вже існують певні проблеми, тому все більше постає питання про раціональне використання прісної води, а особливо очищення стічних вод і створення замкнених систем зворотного водоспоживання в сільському господарстві і промисловості.

Основними джерелами забруднення та погіршення якості питної води є потрапляння неочищеної або недостатньо очищених стічних вод з харчових і хімічних підприємств у природні водойми. Всесвітня Організація Охорони Здоров'я надає статистику, що кожного року приріст потреб води на промислові та сільськогосподарські потреби становить 5% і кожне десятиліття ця цифра збільшується в півтори рази [4].

Очищення стічних вод полягає і в їх обробці з метою руйнування і/або вилучення з них шкідливих речовин. В ньому, як і в будь-якому іншому виробництві, є сировина (стічні води) та готова продукція (очищена вода).

Огляд літератури

Методи очищення стічних вод можна розділити на механічні, хімічні, фізико-хімічні і біологічні. Коли вони застосовуються разом, то такий метод називається комбінованим.

Суть механічного методу полягає в тому, що зі стічних вод шляхом відстоювання і фільтрації вилучаються механічні домішки. Цей метод дозволяє вилучати з побутових стічних вод до 60÷75% нерозчинних домішок, а з промислових – до 95%.

Хімічний метод полягає в тому, що в стічні води додають різні хімічні реагенти, які вступають в реакцію з забруднювачами з утворенням нерозчинного осаду. Цей метод дозволяє вилучати до 95% нерозчинних і до 25% розчинних домішок.

При фізико-хімічному методі обробки зі стічних вод видаляються тонкі дисперсні і розчинені неорганічні домішки, руйнуються органічні речовини та речовини, які погано окислюються. Найчастіше з фізико-хімічних методів

застосовуються коагуляція, окислення, сорбція, екстракція та ін. Широке застосування знаходить також електроліз для руйнування органічних речовин у стічних водах.

Забруднені стічні води очищують також за допомогою хлору, озону, іонообмінних смол, ультразвуку, високого тиску.

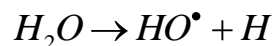
Серед методів очищення стічних вод велику роль відіграє біологічний метод, що базується на використанні закономірностей біохімічного і фізіологічного самоочищення річок і водойм. До пристроїв для біологічного очищення стічних вод належать: біофільтри, біологічні ставки і аеротенки.

В Інституті технічної теплофізики НАН України вивчається можливість застосування розробленого способу дискретно-імпульсного введення енергії (ДІВЕ) на зміну фізико-хімічних властивостей водних систем. На сьогоднішній день Інститутом пропонується використовувати спосіб ДІВЕ для нейтралізації кислого конденсату, що утворюється при охолодженні продуктів згоряння природного газу і виготовлений дослідний зразок установки для реалізації цього способу [5, с. 4-8]. Успішне застосування цього способу для обробки стічних вод дозволить знизити екологічне навантаження на оточуюче середовище.

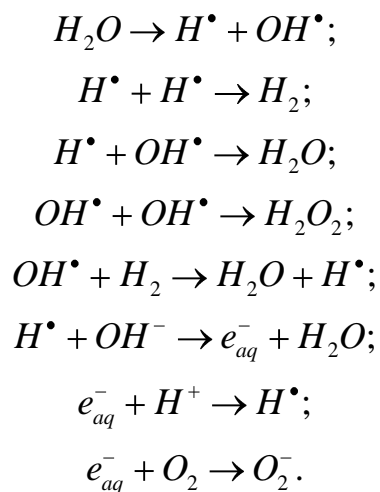
Запропонований спосіб відноситься до методів спрямованого дискретного енергетичного впливу, що дозволяє акумулювати в робочому об'ємі рідкого середовища теплову або потенціальну енергію, а потім трансформувати її в кінетичну. В основу способу покладено комплекс таких фізичних явищ і ефектів, як спадання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

Ініціювання кавітаційних механізмів уможлиблює створення енергетичних імпульсів високої амплітуди з тривалістю кілька наносекунд і дає змогу концентрувати енергію таких імпульсів у дискретних локальних зонах нанометрових розмірів. При цьому в рідині утворюються парогазові бульбашки у яких відношення вмісту газу і пари може бути різним (теоретично від нуля до одиниці). Залежно від концентрації пари або газу в порожнині їх називають паровими або газовими [7].

Модель фізико-хімічних процесів, що відбуваються в кавітаційній бульбашці і прилеглому до неї об'ємі рідини наводять в наступному вигляді. У кавітаційну порожнину можуть проникати пари води, розчинені гази, а також речовини з високою пружністю пари і не можуть проникати іони або молекули нелетких розчинених речовин. Газоподібні молекули води руйнуються як при піролізі, утворюючи радикальні високоактивні частинки, а також гідроксильні радикали [8]:



В роботах Маргуліса та Мальцева чітко пояснена можливість виникнення гідратованих електронів за допомогою теорії вільних радикалів. Молекули води і розчинений в ній газ під дією кавітації зазнають наступним перетворень [9]:



Утворені хімічно-активні радикали розщеплення води взаємодіють з іншими компонентами розчину змінюючи його властивості. Швидкість та

направленість хімічних реакцій значною мірою пов'язані від природи газоподібних речовин, що містяться в розчині або утворюються як побічні продукти реакції.

Сумарну схему кавітаційного розщеплення молекул води зображують в наступному вигляді:



Виникаючі в системі активні частинки після переходу в розчин сольватуються і реагують з розчиненими речовинами. На цій стадії, коли здійснюються непрямі дії акустичних коливань, на хід процесу можуть впливати практично тільки хімічно активні гази – O_2 і H_2 .

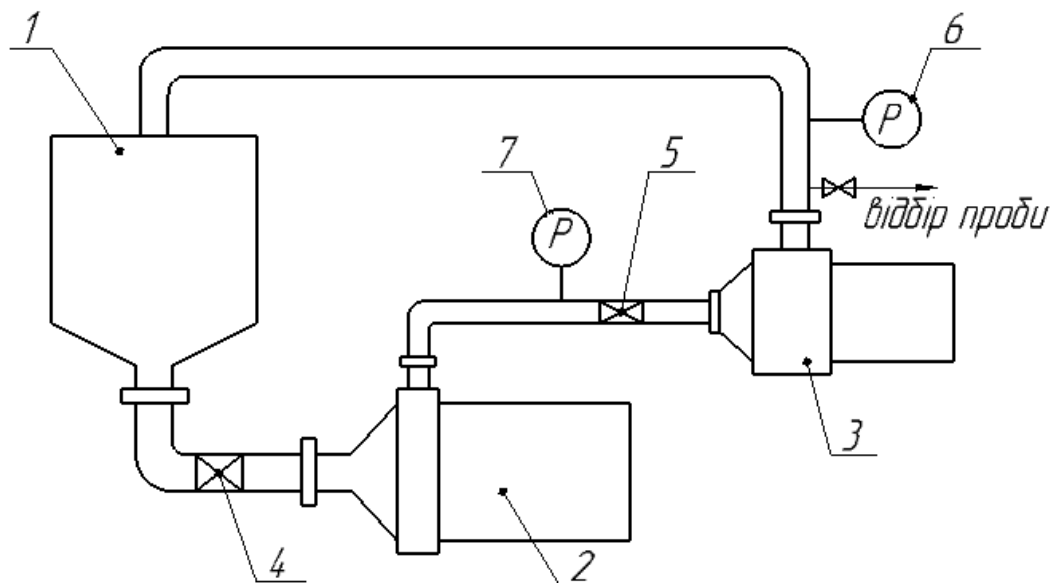
Зрештою, вплив кавітації на водні розчини зводиться до єдиного процесу – розщепленню молекул води в кавітаційних бульбашках. Незалежно від природи розчинених речовин, кавітація діє на одну речовину – на воду, що призводить до зміни її фізико-хімічних властивостей: збільшення рН, електропровідності, числа вільних іонів і активних радикалів, структуризації і активації молекул.

Основна частина

Спільно з Інститутом технічної теплофізики НАН України (ІТТФ НАН України) було проведено експериментальні дослідження зміни водневого показника (рН) і температури водного розчину сульфатної і нітратної кислот при його обробці способом ДІВЕ.

Водний розчин кислот готували шляхом додавання до 59 літрів дистильованої води 4 мл сульфатної (розбавленої водою у співвідношенні 1:3) і 1 мл нітратної (56% концентрації) кислот. Через 25 хв після приготування здійснювали обробку розчину протягом 8 хвилин в режимі рециркуляції рідини при продуктивності 2 т/год. Через одну добу цей самий розчин (об'єм розчину перед обробкою становив 40 літрів) піддали повторній обробці при тих же параметрах (протягом 8 хвилин в режимі рециркуляції рідини при продуктивності контуру 2 т/год.).

Обробку здійснювали на дослідному стенді для дослідження зміни фізико-хімічних показників води і водних систем, розробленому і зібраному в ІТТФ НАН України принципова схема якого наведена на рис.1.



- 1 – ємність; 2 – відцентровий насос; 3 – РПА;
4, 5 – запірні крани; 6, 7 – манометри.

Рис. 1. Принципова схема дослідного стенду для дослідження зміни фізико-хімічних показників води і водних систем

Дослідний стенд зібраний на основі роторно-пульсаційного апарата (РПА) спеціальної конструкції з наступними технічними характеристиками: модель – ШАГ-3, частота обертання ротора – 3000 об/хв, габаритні розміри – 610x465x250 мм, маса – 78 кг, електродвигун – АИР90 L2У3 потужністю 3 кВт. Також до складу стенда входили відцентровий насос Я9.ОНЦ-1, ємність для рідини, два запірні крани для задання витрати рідини, кран для зливу розчину і два манометри типу МЗ-ТУ.

Розчин з ємності 1 відцентровим насосом 2 подавали на вхід РПА спеціальної конструкції 3 де відбувалась його обробка під впливом механізмів ДІВЕ. Витрату рідини і необхідний тиск перед РПА встановлювали за допомогою запірних кранів 4 і 5. Після РПА оброблена рідина надходила в ємність 1 і поступала на повторну обробку (в режимі

рециркуляції рідини). Тиск потоку рідини перед РПА і після РПА вимірювали манометрами типу МТ-3У (поз. 6, 7). Величину рН і температуру проб вимірювали портативним рН-метром Hanna Instruments HI8424. Вимірювання значень температури і рН проводили перед обробкою рідини, через кожних 2 хвилини під час обробки, через 1, 3 і 4 доби після обробки. Проби зберігали в скляних колбах відкритими без доступу прямого сонячного світла. Температура розчину під час обробки змінювалась лінійно зі швидкістю 3°C/хв (з 26° до 50°C протягом 8 хвилин обробки).

Отримані результати зміни рН розчину і температури наведені в таблицях 1 і 2.

Таблиця 1

**Зміна рН і температури водного розчину сульфатної та нітратної кислот
(обробка розчину через 25 хвилин після приготування)**

№ з/п	Найменування проби	рН проби			Температура проби, °C		
		Після обробки	Через 1 добу	Через 4 доби	Після обробки	Через 1 добу	Через 4 доби
1	Вода дистильована	6,95	5,75	6,30	20,8	20,5	20,5
2	Розчин необроблений	3,29	3,35	3,31	22,1	19,8	20,2
3	Розчин, оброблений протягом 2 хв.	3,48	3,49	3,46	22,2	19,8	22,0
4	Розчин, оброблений протягом 4 хв.	3,64	3,64	3,61	22,7	19,9	20,7
5	Розчин, оброблений протягом 8 хв.	3,95	3,92	3,92	24,9	19,7	20,4

Таблиця 2

**Зміна рН і температури водного розчину сульфатної та нітратної кислот
(повторна обробка розчину через одну добу)**

№ з/п	Найменування проби	рН проби			Температура проби, °C		
		Після обробки	Через 3 доби	Через 4 доби	Після обробки	Через 3 доби	Через 4 доби
1	Вода	5,75	6,30	6,29	20,5	20,5	20,8

	дистильована необроблена						
2	Розчин необроблений	3,99	4,00	3,99	20,2	20,5	21,0
3	Розчин, оброблений протягом 2 хв.	4,63	4,63	4,63	24,8	20,6	21,1
4	Розчин, оброблений протягом 4 хв.	4,86	4,86	4,86	26,1	20,5	20,9
5	Розчин, оброблений протягом 8 хв.	5,18	5,18	5,16	30,7	20,5	20,9

При обробці розчину перед входом в РПА спостерігали пульсацію тиску потоку рідини з частотою приблизно 10 Гц. На виході з РПА пульсацій тиску потоку рідини не спостерігали.

Отримані результати зміни тиску потоку рідини наведені в таблицях 3 і 4.

Таблиця 3

Зміна тиску потоку рідини протягом часу її обробки (обробка розчину через 25 хвилин після приготування)

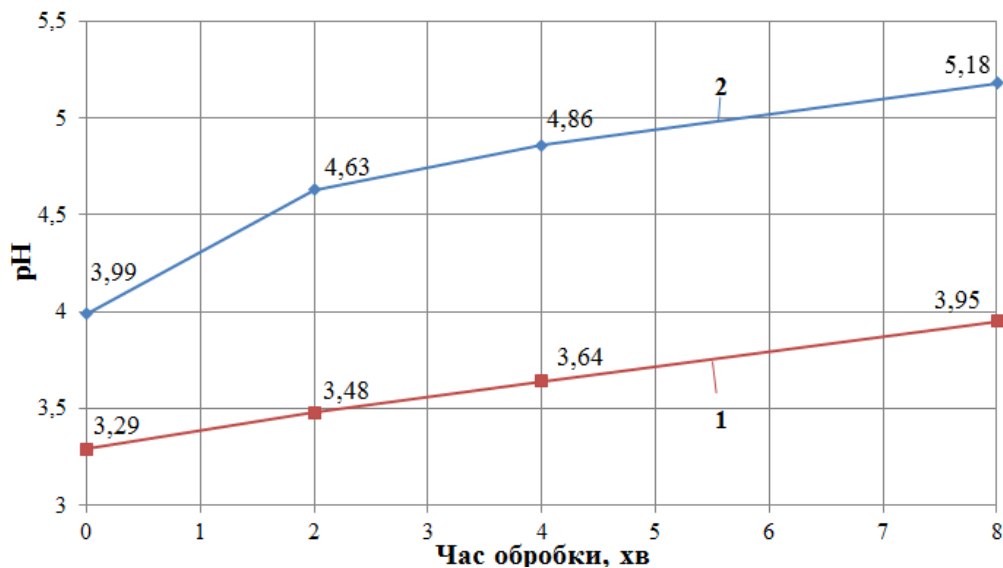
Тривалість обробки, хв	0	1	2	3	4	5	6
Тиск на вході в РПА	0,7÷1,2	≈ 1	0,7÷1	0,7÷1,1	1÷1,2	1÷1,1	0,9÷1,1
Тиск на виході з РПА	2	2	2	2	2	2	2

Таблиця 4

Зміна тиску потоку рідини протягом часу її обробки (обробка розчину через 25 хвилин після приготування)

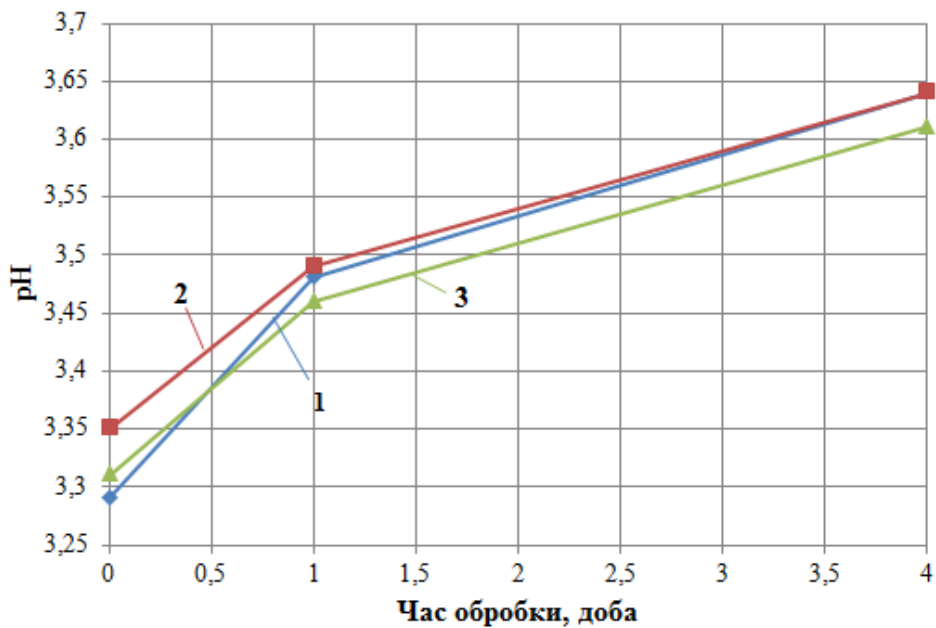
Тривалість обробки, хв	0	1	2	3	4
Тиск на вході в РПА	0,5÷1,5	1÷1,5	0,7÷1,2	0,5÷1,2	0,5÷1,5
Тиск на виході з РПА	2	2	2	2	2

Наведені вище експериментальні результати зображені у вигляді графічної залежності, що описує зміну рН вищезгаданого розчину від часу обробки (рис. 2) та тривалості його зберігання (рис. 3).



- 1 - обробка розчину через 25 хв після приготування;
- 2 - повторна обробка розчину через одну добу

Рис. 2. Динаміка зміни рН і температури водного розчину сульфатної та нітратної кислот від часу обробки



- 1 – після обробки; 2 – через 1 добу; 3 – через 4 доби.

Рис. 3. Динаміка зміни рН водного розчину сульфатної та нітратної кислот від тривалості зберігання

Обговорення результатів досліджень

Вода має складну структуру, близьку до відкритого типу тетрагональної структури льоду, що зумовлена наявністю водневих зв'язків між її молекулами. При цьому існує три модифікації взаємного розташування молекул води залежно від температури [10].

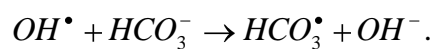
Внаслідок дії механізмів ДІВЕ, зокрема кавітаційного впливу, утворюються молекули води, що знаходяться у збудженому стані і не здатні до утворення між собою водневих зв'язків. Також утворюються продукти розпаду молекул води – іони, радикали, пероксид водню, молекулярний водень і кисень, озон тощо, які вступають у взаємодію з розчиненими у воді речовинами. Слід зауважити, що для зміни фізико-хімічних властивостей води не обов'язково руйнувати водневі зв'язки для чого потрібно витратити, згідно даних Класена, $16,7 \div 26,1$ кДж/моль енергії. Достатньо змінити кут між лінією, що з'єднує центри молекул води і напрямком ОН-зв'язку однієї з молекул та/або довжину зв'язку молекул, що вимагає значно нижчої витрати енергії.

Пояснити зміну рН обробленого розчину можна дегазацією діоксиду вуглецю в повітря внаслідок значної різниці концентрації (у воді концентрація діоксиду вуглецю, зазвичай, вища як мінімум у сто разів), вилученням з рідини вугільної кислоти, перебігом реакцій рекомбінації з утворенням молекулярного водню внаслідок взаємодії водневих радикалів, перебігом реакцій з утворенням гідроксильних груп тощо.

Суттєво впливає на зміну рН характеристика кавітаційного поля, що характеризується числом кавітації. Результати проведених нами досліджень обробки води на дослідному стенді показали, що протягом 4 хвилин обробки рН відстояної водопровідної води підвищився на 0,5 (з 7,4 до 7,9). Порівнюючи ці результати з наведеними у монографії [10] результатами обробки води при різних числах кавітації можна зробити висновок, що число кавітації при обробці води на дослідному стенді становить близько 0,6.

Однак, поряд з кавітаційним механізмом на воду впливають і інші механізми ДІВЕ – пульсації тиску, гідравлічний удар, напруження зсуву тощо.

Отримані результати підвищення рН водного розчину сульфатної і нітратної кислот, швидше за все, спричинені перебігом процесів розпаду вугільної кислоти внаслідок вилучення діоксиду вуглецю. Також в роботі [11, с. 23-30] висунуто гіпотезу, згідно якої пероксид водню, що утворюється при розпаді молекул води, взаємодіє з гідрокарбонат-іонами (утворюються при дисоціації вугільної кислоти в розчині) з утворенням гідроксильних радикалів за наступною схемою:



Отримане підвищене значення рН, що не повертається до початкового стану можна пояснити перебігом окисно-відновних процесів за участю пероксиду водню і гідроксильних радикалів [12].

Таким чином, використання способу ДІВЕ для ініціювання реакцій утворення радикалів та прискорення перебігу окисно-відновних реакцій у водних розчинах створює науковий інтерес і перспективи щодо його можливого застосування для нейтралізації кислих розчинів.

Висновки

Проведені теоретичні дослідження та аналіз літературних джерел показали потенційну можливість використання способу ДІВЕ для зміни водневого показника кислих водних розчинів. На базі проведених теоретичних досліджень запропоновано гіпотезу, що описує механізм перебігу процесів у рідині під час обробки, що призводять до підвищення рН. Проведені дослідження зміни рН запропонованим способом не можна вважати завершеними і вони потребують подальшого детального вивчення з метою отримання нових результатів для детальнішого вивчення механізму перебігу процесу і визначення оптимальних робочих параметрів обробки рідини, що дасть змогу проектувати відповідне обладнання і знайти нові напрямки застосування способу ДІВЕ.

Література:

1. Білявський Г.О. Основи екології: Навчальний посібник. – К.: Либідь – 2006. – 408 с.
2. Повозніков М.Г. Фізичні, хімічні та біологічні показники якості води [Електронний ресурс] / М.Г. Повозніков, В.В. Малина, В.Ю. Афанасенко // Методичні вказівки до проведення практичних занять зі студентами. – 2013. – Режим доступу до ресурсу: <http://wikipage.com.ua/1x1b71.html>
3. Проблема якості питної води в Україні / Філонова К.В., Міськевич С.В. // I-й Всеукраїнський з'їзд екологів: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – С. 243. – Режим доступу до ресурсу: http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/1vze/6_s_1VZE.pdf
4. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : Підруч. для студ. хім.-технол. і екол. спец. вищ. закл. освіти / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін, М. Т. Брик, П. І. Гвоздяк, Т. В. Князькова. - К. :Лібра, 2000. - 552 с.
5. Долінський А.А. Утворення кислого конденсату при глибокій утилізації теплоти продуктів згоряння природного газу і обладнання для його нейтралізації / А.А. Долінський, Б.Я. Целень, А.П. Гартвіг, А.В. Коник, Н.Л. Радченко, В.І. Щепкін // Наукові праці ОНАХТ. – 2016. – Т.80, Вип. 1, – С. 4–8.
6. Долінський А.А. Принцип ДІВЕ та його використання у технологічних процесах. – К.: Наукова думка – 2001. – 346 с.
7. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях): Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1984. – 272 с.
8. Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. – Львов: Вищашк. Изд-во при Львов ун-те, 1987. – 120 с.

9. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях // Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. – М.: Мир, 1967. – Т. 1, Ч. Б. – С. 7 – 138.
10. Вітенько Т.М. Гідроінамічна кавітація у масообмінних хімічних і біологічних процесах: монографія / Вітенько Т.М. – Тернопіль, 2009. – 224 с.
11. Яроцький С.М. Перспектива використання способу дискретно-імпульсного введення енергії для нейтралізації кислих водних розчинів / С.М. Яроцький, Б.Я. Целень // Промислова теплотехніка. – 2015. – Т.37, №4 – С. 23–30.
12. Косенко В.А. Изменение водородного показателя в искусственно изолированных природных водах [Электронный ресурс] / В. А. Косенко, Ю. Е. Никитин. // Учёные записки Новгородского университета. – 1999. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.admin.novsu.ac.ru/uni/scpapers.nsf/319f85f85d57590bc3256744002dc9dd/519e7f12ab65963ac3256775001fbc4e!OpenDocument>.