

# ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ низконапорной гидродинамической КАВИТАЦИИ в процессах очистки **СТОЧНЫХ ВОД**

**Экспериментально подтверждена возможность интенсификации каталитического окисления пероксидом водорода органических загрязнителей сточных вод в условиях низконапорной гидродинамической кавитации. Представлены результаты моделирования процессов гидродинамической кавитации с использованием программного комплекса Flow-3D.**

## Введение

**А**нализируя современное состояние методов очистки производственных сточных вод от токсичных органических биорезистентных соединений, следует указать на их большое разнообразие; при этом сохраняется актуальность оптимизации существующих и поиск новых методов очистки, а также создание новых высокоэффективных и экономически рациональных технологий обезвреживания стоков.

Именно поэтому в последнее время комбинированные окислительные процессы, получившие название Advanced Oxidation Processes (AOP), интенсивно исследуются и рассматриваются альтернативой традиционным способам удаления токсичных загрязнителей [1]. Суть AOP заключается в жидкофазном окислении соединений генерированными высоко-реакционными частицами активированного кислорода, в первую очередь •ОН-радикалами. Методы очистки сточных вод с использованием AOP потенциально являются экологически чистыми, поскольку при их реализации достигается полная минерализация примесей без образования вторичных загрязнителей. Особую роль среди них занимают железопероксидные методы, основанные на реакциях диспропорционирования пероксида водорода в присутствии ионов железа с образованием ОН-радикалов [2-5]. Также возрастает интерес к комбинирован-

**А.А. Батоева\***,  
кандидат технических наук, доцент, заведующая лабораторией инженерной экологии, Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН (БИП СО РАН)

**Д.Г. Асеев**,  
кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории инженерной экологии, Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН (БИП СО РАН)

ным окислительным физико-химическим процессам, протекающим в условиях гидродинамической кавитации, которая инициирует либо активирует радикально-цепные реакции за счет энергии, высвобождаемой при понижении давления вследствие возникновения больших местных скоростей в турбулентных потоках в момент разрыва сплошности жидкой среды [6].

Цель настоящей работы – изучение возможности использования низконапорной гидродинамической кавитации ( $P \leq 10$  атм) для интенсификации процессов окисления токсичных органических примесей в железопероксидных системах.

## Материалы и методы исследования

**Э**ксперименты проводились на модельных растворах фенола с концентрацией 0,213 ммоль/л и кислотного азокрасителя метилового оранжевого (4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфонат натрия) с концентрацией 0,03 ммоль/л в статических и динамических условиях при продолжительности процесса 1–30 мин. Гальванохимическая обработка осуществлялась в присутствии пероксида водорода на гальванопаре Fe-Cu [4, 7]. В качестве компонентов гальванопары использовали отходы металлообработки – чугунную и медную стружку, при массовом соотношении 10:1. Экспериментальные серии в статических условиях проводили в стеклянном реакторе объемом 150 мл с перемешиванием и барботированием воздуха. В качестве катализатора при обработке реагентом Фентона использовали сульфат железа (II). Корректировку реакции среды осуществляли растворами  $H_2SO_4$

\* Адрес для корреспонденции: [abat@binm.bsnet.ru](mailto:abat@binm.bsnet.ru)

и NaOH. Все эксперименты проводились при постоянной температуре  $20 \pm 0,2$  °С.

Для изучения окислительной деструкции фенола использовали спектрофотометрический метод. Спектры поглощения растворов регистрировали в УФ области (250-320 нм) с помощью спектрофотометра UV-Vis Agilent 8453 в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. Для устранения мешающего влияния железа водные растворы фенола экстрагировали полярным растворителем – бутилацетатом ( $\epsilon_{273\text{нм}} = 1869$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Изменение концентрации красителя в растворе (степень обесцвечивания) контролировали фотоколориметрическим методом при характеристической длине волны 463 нм ( $\epsilon_{463\text{нм}} = 25600$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) на приборе КФК-3-01. Для устранения мешающего влияния железа при спектрофотометрировании растворы красителя подщелачивали до pH 8 и отфильтровывали.

Определение концентрации общего железа проводили фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Для измерения реакции среды использовали рН-метр MultiLine P4.

Исследования проводились на установке (рис. 1), работа которой организована следующим образом: поток рабочей жидкости из усреднителя нагнетается насосом по подающей рециркуляционной линии в генератор кавитации, где формируется область пониженного давления и развивается кавитация, из реактора жидкость либо возвращается в усреднитель на повторную обработку, либо возможен отвод очищенной воды.

Термостат с внешним охлаждением поддерживает заданную температуру  $20 \pm 0,2$  °С, в качестве холодильника используется трубча-

**М.Р. Сизых,**  
кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории инженерной экологии, Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН (БИП СО РАН)

**М.С. Хандархаева,**  
кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории инженерной экологии, Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН (БИП СО РАН)

тый контур из нержавеющей стали. В качестве генератора гидродинамической кавитации струйного типа использовали форсунки с разным диаметром входного отверстия круглого сечения.

## Результаты и их обсуждение

Известно, что при достижении критического значения числа кавитации  $kr$  в рассматриваемом местном сопротивлении начинается кавитация [8]. Число кавитации рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{P - P_{\text{н.п.}}}{0,5 \rho v^2}, \quad (1)$$

где  $v$  – скорость течения жидкости, найденная по формуле равная

$$v = \frac{Q}{\omega}$$

$Q$  – производительность устройства,  $\omega$  – площадь поперечного сечения входного отверстия форсунки,

$P$  – внешнее давление (101325 Па),

$P_{\text{н.п.}}$  – давление насыщенных паров (2338 Па при 20 °С),

$\rho$  – плотность воды (998,2 кг/м<sup>3</sup> при 20 °С).

Значения критического числа кавитации для разных местных сопротивлений определяются, как правило, экспериментально. Они связаны с коэффициентом местного сопротивления в бескавитационном режиме. В данной работе для расчета  $\sigma_{\text{кр}}$  использовали зависимость, предложенную авторами [8] для местных сопротивлений, вызванных изменением сечения потока:

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

где  $\zeta$  – коэффициент местного сопротивления.

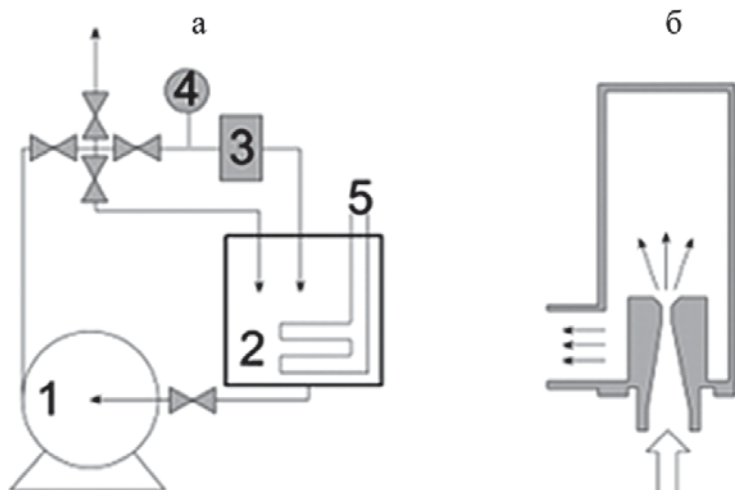
Коэффициент местного сопротивления используемых форсунок в виде сходящихся переходных конусов (конфузоров) зависит от угла конусности и соотношения диаметров. Для коротких конусов он может быть найден по формуле:

$$\zeta = K_{\text{п.с.}} \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^2, \quad (3)$$

где  $K_{\text{п.с.}}$  – коэффициент смягчения при постепенном сужении, зависящий от угла конусности  $\alpha$  может быть найден по формуле, справедливой до  $\alpha = 60^\circ$ .

$$K = 2,49383/\alpha + 0,143004, \quad (4)$$

В нашем случае угол конусности  $\alpha$  найден расчетом из геометрических параметров



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки (а) и кавитационной камеры (б). 1 – центробежный насос Grundfos CRNE 1-15, 2 – емкость усреднитель, 3 – кавитационная камера, 4 – манометр, 5 – термостатирующий контур.

**Таблица 1**

Расчитанные значения гидродинамических параметров

Диаметр входного отверстия форсунки, мм	Критическое число кавитации, $\sigma_{кр}$	Давление $P_{кр}$ , атм	Скорость потока, м/с
1	0,8935	2,25	14,90
2	0,8901	2,65	14,93
3	0,8843	2,66	14,98
4	0,8756	1,34	15,05

форсунки и равен  $12,41^\circ$ . Коэффициент сжатия струи  $\varepsilon$  в узком трубопроводе  $\omega_1$  к площади сечения узкой трубы  $\omega_2$ , найден по формуле Альгшуля:

$$\varepsilon = 0,57 + \frac{0,043}{1,1 - \frac{\omega_2}{\omega_1}}, \quad (5)$$

Используя вышеприведенные формулы и экспериментальные результаты, были рассчитаны  $\sigma_{кр}$  и  $P_{кр}$  для форсунок с различным диаметром входного сопла (табл. 1).

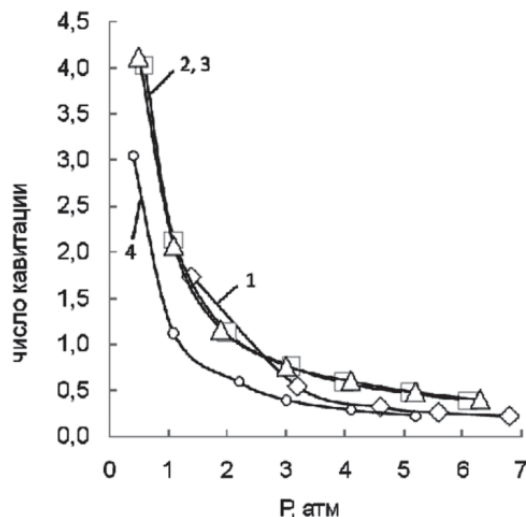
Анализ полученных эмпирических зависимостей (рис. 2) и результаты расчетов свидетельствуют о преимуществах использования форсунок с диаметром входного сопла 4 мм, т.к. критическое давление, т.е. давление жидкости, протекающей через форсунку, при котором возникает кавитация минимально, а производительность устройства максимальна. Для детального понимания характера явлений, происходящих в кавитационной камере, было проведено компьютерное моделирование с использованием программного комплекса вычислительной гидродинамики *Flow-3D* (ЗАО «Русская промышленная компания», г. Москва). Кавитация в *Flow-3D* рассчитывалась явным образом, т.е. с моделированием физических процессов типа разрывов сплошности жидкости и отслеживанием динамики кавитационной области, в которой эти разрывы происходят.

Были заданы следующие исходные параметры математического моделирования процесса: давление кавитации, т.е. давление, при котором начинается процесс образования пузырьков – 0,9 атм, время образования кавитационного пузырька, т.е. время, за которое заканчиваются переходные процессы и пузырек достигает стационарного состояния – 0,001 с. Результаты моделирования для случая входного давления 5 атм с конической форсункой 4 мм позволяют отчетливо визуализировать формирование кавитационных областей и оценить распределение полей давлений и скоростей в рабочей зоне реактора (рис. 3).

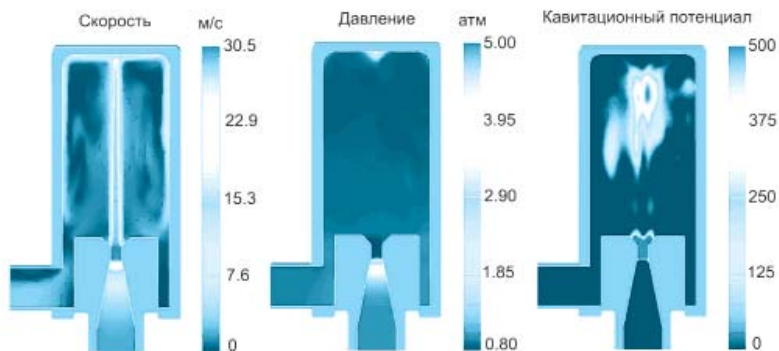
При этом расхождение между теоретически рассчитанными значениями основных параметров кавитационного процесса в зависимости от входного давления, полученными путем проведения вычислительных экспериментов с использованием “Flow-3D”, с экспериментально полученными результатами не превышало 6,5 %.

Экспериментальные результаты по деструкции фенола при осуществлении гальванохимического метода окисления ( $Fe^0/H_2O_2$ ) в условиях низконапорной гидродинамической кавитации также хорошо согласуются с предложенной математической моделью.

Установлено, что обработка растворов фенола ( $[Ph]=0,213$  ммоль/л,  $[H_2O_2] = 1,5$  ммоль/л, pH 4) в начальный момент возникновения кавитации  $1 > \sigma > \sigma_{кр}$  ( $P=1,1$  атм,  $\sigma=0,89$ ) и в режиме развитой кавитации  $\sigma < \sigma_{кр}$  ( $P=2,5$  атм,  $\sigma=0,47$ ) по сравнению с обработкой в статическом реакторе с перемешиванием и барботированием кислородом воздуха способствует увеличению эффективности окисления ( $\tau=5$  мин) на 12% и 27%,

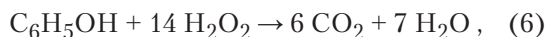


**Рис. 2.** Зависимости числа кавитации от давления для разных диаметров входного отверстия форсунок: 1 – 1 мм, 2 – 2 мм, 3 – 3 мм, 4 – 4 мм.



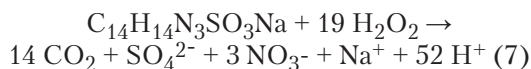
**Рис. 3.** Распределение полей давлений и скоростей, кавитационного потенциала в рабочей зоне реактора в условиях низконапорной гидродинамической кавитации.

соответственно (рис. 4) при меньшем молярном соотношении пероксид водорода – фенол (7:1), что составляет 50 % от стехиометрически необходимого (14 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на 1 М фенола согласно гипотетическому уравнению реакции (6)).

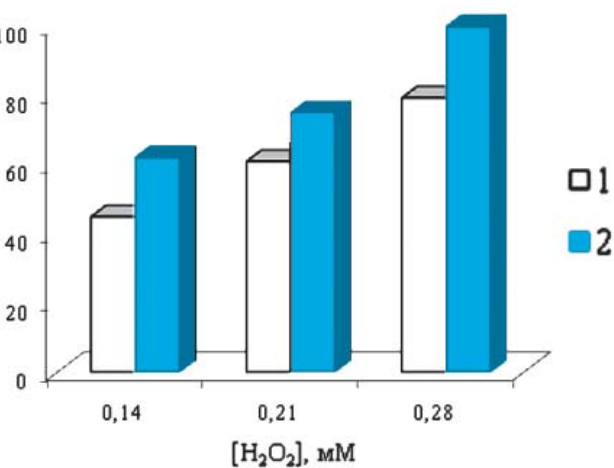
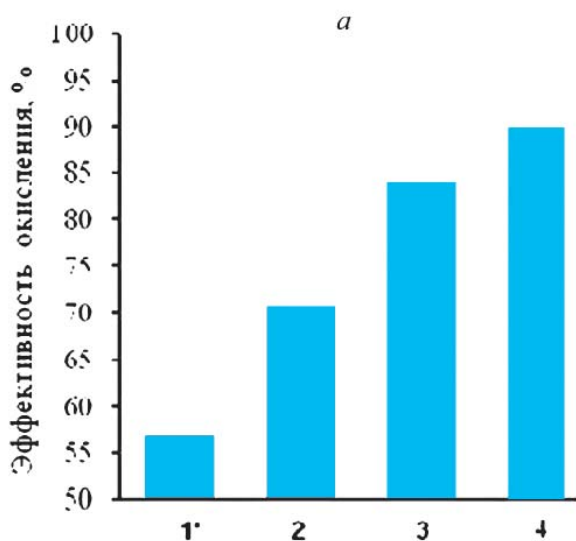


С ростом рабочего давления от 2,5 до 5 атм ( $\sigma=0,37$ ) увеличивается начальная скорость реакции окисления (~ 20 %), однако полная конверсия исходного вещества и основных продуктов его деструкции ароматического ряда достигается при одинаковой продолжительности обработки (10 мин).

Изучена возможность применения гидродинамической кавитации для интенсификации процесса окислительной деструкции реагентом Фентона (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) более сложных по химической природе соединений – красителей. На примере кислотного азокрасителя метилового оранжевого (рис. 5) установлено, что кавитационное воздействие позволяет повысить эффективность окислительной деструкции, при этом полное обесцвечивание раствора красителя наблюдается при концентрации окислителя, составляющей 50 % от стехиометрически необходимого, рассчитанного по гипотетическому уравнению реакции (7):

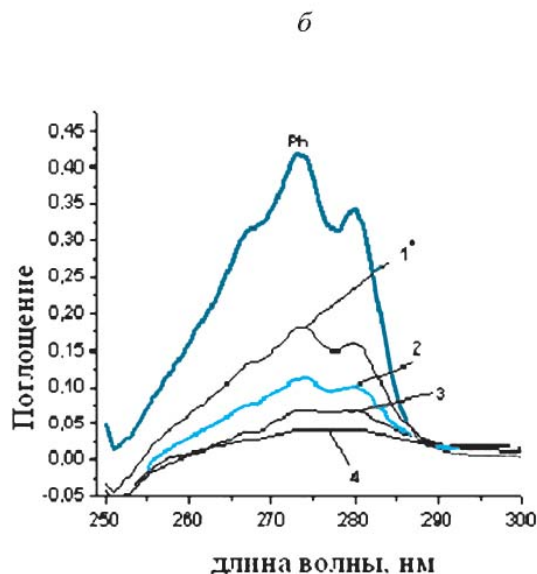


**Рис. 4.** Влияние условий кавитационного воздействия на эффективность окисления фенола (а) и характер изменения электронных спектров поглощения (б): 1\* – без кавитационного воздействия при [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3 ммоль/л, 2 – P=1,1 атм, 3 – P=2,5 атм, 4 – P=5,0 атм. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1,5 ммоль/л, рН<sub>исх</sub>=4,0, время обработки 5 мин.



**Рис. 5.** Эффективность обесцвечивания раствора красителя метилового оранжевого в железопероксидной системе при различной концентрации окислителя с кавитационной обработкой (2) и без (1). [Fe<sup>2+</sup>]=0,089 ммоль/л, P= 6 атм. рН<sub>исх</sub> = 3,0, время обработки 5 мин

Коллапсирующие микропузырьки можно рассматривать как микрохимические реакторы, в которых при экстремальных условиях происходит активация различных физико-химических процессов. Увеличение эффективности окисления органических загрязнителей в железо-пероксидных системах при кавитационном воздействии, предположительно, происходит за счет активации молекул, образования дополнительных активных частиц, при прямом разложении воды, в частности, гидроксильных радикалов, что способствует иницированию и поддержанию радикально-цепных реакций окисления. Кроме того, кавитация способствует увеличению эффективности массообменных процессов путем создания нестационарной гидродинамической обстановки на границе раздела фаз.



## Заключение

Экспериментально подтверждена возможность интенсификации процессов каталитического окисления органических соединений в условиях низконапорной гидродинамической кавитации с использованием устройств струйного типа. Установлено, что при кавитационной обработке полная конверсия фенола и азокрасителя метилового оранжевого происходит при расходе окислителя, составляющем 50 % от стехиометрически необходимого. Показана возможность использования программного комплекса Flow-3D для математического моделирования физических процессов типа разрывов сплошности жидкости, происходящих в условиях низконапорной гидродинамической кавитации в рабочей зоне реактора, с целью отслеживания динамики кавитационной области.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 08-08-00867-а.*

## Литература

1. Andreozzi R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery / R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta // Catalysis today. 1999. V. 53, № 7. P. 51-59.
2. Neyens E. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique /

## Ключевые слова:

гидродинамическая кавитация, комбинированные окислительные методы, очистка сточных вод

E. Neyens, J. Baeyens // Journal of Hazardous Materials. 2003. V. 98. P. 33-50.

3. Malato S. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends / S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak // Catalysis Today. 2009. V. 147. P. 1-59.

4. Батоева А.А. Гальванохимическое окисление фенолов / А.А. Батоева, М.Р. Сизых, А.А. Рязанцев, М.С. Хандархаева, Д.Г. Асеев // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, Вып. 8. С. 1326-1329.

5. Bremner D.H. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide / D.H. Bremner, A.E. Burgess, D. Houllmare, K.-C. Namkung // Applied Catalysis B: Environmental. 2006. V. 63. P. 15-19.

6. Gogate P.R. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods / P. R. Gogate, A. B. Pandit // Advances in Environmental Research. 2004. V. 8, Iss. 3-4. P. 553-597.

7. Батоева А.А. Гальванохимическое окисление 2- хлорфенола / А.А. Батоева, М.Р. Сизых, А.А. Рязанцев // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 13. № 4. С. 343-348.

8. Примеры расчетов по гидравлике / Под ред. А.Д. Альшуля. М.: Стройиздат, 1977. 255 с.



A.A. Batoeva, D.G. Aseev, M.R. Sizikh, M.S. Handarhaeva

## LOW-PRESSURE HYDRODYNAMIC CAVITATION IN THE PROCESS OF WASTE WATER TREATMENT

The process of hydrogen peroxide catalytic oxidation of organic wastewater contaminants has been proved to be intensified in a low-pressure hydrodynamic cavitation.

Results of hydrodynamic cavitation simulation process using a software package Flow-3D have been presented.

**Key words:** hydrodynamic cavitation, advanced oxidation processes, wastewater treatment