

УДК 532.5

В.И. Волков, В.Н. Беккер, И.Б. Катраков, Е.Р. Кирколуп, М.Г. Иванов
**Механохимические преобразования воды
 в высокоградиентных потоках**

Известно, что при определенных режимах течения жидкости возникает кавитация, которая приводит к возникновению пиков давления и температуры при схлопывании кавитационных пузырьков, что в свою очередь приводит к уничтожению микрофлоры и обеззараживанию воды. Возникновение кавитации зависит от физических свойств жидкости и параметров течения. Кавитацию широко используют в различных биохимических и технологических процессах [1, с. 5–9; 2, с. 40; 3, с. 27–31]. В этих работах установлено, что при воздействии кавитации на воду и водные растворы возникает явление механотермолиза – в воде инициируются механохимические реакции с образованием HO_2^- , O_2^{2-} , H_2O_2 , OH^- , в результате образуются новые водородные связи. Такое действие кавитации на воду приводит к изменению ее физико-химических свойств: изменению pH, электропроводности, поверхностного натяжения, увеличению числа свободных ионов и активных радикалов, переструктуризации и активации молекул.

С другой стороны, при проведении экспериментов по кавитационному воздействию на воду обнаружено, что обеззараживание воды может происходить и в докавитационных режимах течения, что, возможно, связано с высоким градиентом скорости, приводящим к повышенному содержанию пероксида водорода, обнаруженному в ряде работ, например [4, с. 24–25]. Цель проведенного исследования заключалась в том, чтобы искусственно создать повышенную концентрацию пероксида водорода в воде и проверить изменение физических и химических свойств воды в докавитационных и кавитационных режимах течения воды с высокими градиентами скорости.

Эксперименты по исследованию докавитационного и кавитационного режимов течения жидкости проводились с помощью двух центробежных насосов с электродвигателем «М» (2 кВт) и с более мощным электродвигателем «Б» (>10 кВт). В процессе экспериментов измерялся КПД насосов. Так, было получено, что в зависимости от нагрузки КПД мог меняться от 30% до 60%. В качестве исследуемых жидкостей использовали грязную воду с микрофлорой, дистиллированную воду и различные растворы: 1%, 0,01% растворы пероксида водорода и 0,1% раствор серной кислоты.

В качестве кавитаторов, создающих высокий градиент скорости жидкости, применялись две насадки, в которых использовались плотные хаотичные упаков-

ки из шариков диаметром 0,01 и 0,02 м. Так, в насадку, выполненную в виде цилиндрической металлической трубы длиной 0,2 м и внутренним диаметром 0,05 м, засыпались фарфоровые шарики диаметром 0,01 м. А в насадку длиной 0,67 м и внутренним диаметром 0,045 м засыпалось 30% фарфоровых шариков диаметром 0,01 м и 70% стеклянных – диаметром 0,02 м. Среднее значение скорости потока V_0 в пустом канале гидродинамического контура с насадкой и двигателями «М» и «Б» составляло 1 и 4 м/с. Запишем соответствующее число Рейнольдса для насадки из засыпки фарфоровых шариков, определяемое по радиусу шарика $r = 0,005$ м.

$$\text{Re} = 2r \cdot V_0 / \nu \cong 10^4, \quad (1)$$

где $\nu = 10^{-6}$ – вязкость воды, $V_0 = 1$ м/с.

При таких числах Re режим течения турбулентный и в пустом канале, и в насадках с шариками, поэтому скорость жидкости практически одинакова по сечению засыпки. Градиент скорости внутри засыпки из шариков можно оценить из следующего соотношения [5, с. 28]:

$$dV / dr \cong V_0 / (\epsilon r_s), \quad (2)$$

где $\epsilon = 0,4$ – пористость хаотичной упаковки, $r_s = (2/3) \epsilon r / (1 - \epsilon) = 0,44 r$ – эквивалентный радиус порового пространства.

Подставляя в (2) численные значения средней скорости для разных двигателей и диаметра шарика, равного 0,01 м, получим для двигателя «М»: $dV / dr \cong 10^3$. Для двигателя «Б» величина градиента будет примерно в 4 раза больше. Таким образом, в засыпке из шариков формируются достаточно высокие градиенты скорости даже на двигателях относительно небольшой мощности (2 кВт). Найдем число кавитации для нашего случая, считая, что кавитация возникла хотя бы на последних рядах засыпки из шариков:

$$\chi = 2(p - p_n) / (\rho v^2), \quad (3)$$

где $p = p_0 / 19$ – текущее давление в засыпке, имеющей примерно 20 рядов сантиметровых шариков, p_0 – давление насоса перед входом в засыпку (для двигателя «М» оно составляло $2,6 \cdot 10^5$ Па, для двигателя «Б» – $7 \cdot 10^5$ Па, перепадом давления после засыпки пренебрегаем, так как это избыточное давление не превышало 20 см водного столба), p_n – давление насыщенных паров, его, следуя работе [6, с. 30–36], можно положить близким к минимальному давлению, при котором возникала кавитация. Кавитация при работе центробежных насосов возникала примерно с температуры 50 °С, что можно было оценить из уровня шумового воздействия. Как показывают исследования по кавитации, при 80 °С кавитационное

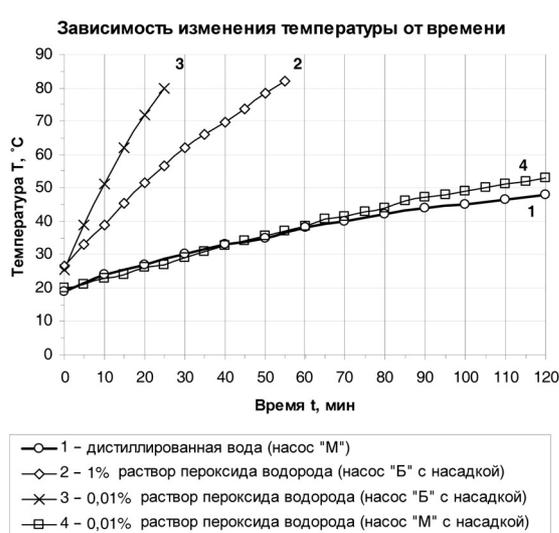
воздействие пиков давления от схлопывающихся кавитационных пузырьков практически прекращалось, так как при высоких температурах вода становилась сжимаемой из-за образования по всей ее толщe сплошного поля пузырьков выделяющегося растворенного газа. Давление насыщенных паров воды при температуре 50 °С равно $0,12 \cdot 10^5$ Па. Тогда соответствующие числа кавитации $\chi_{м50}$ и $\chi_{Б50}$ для насоса с двигателями «М» и «Б» из соотношения (3) будут равны $\chi_{м50} = 3,4$ и $\chi_{Б50} = 3,1$ (4)

Вообще максимальное эрозионное воздействие кавитации в воде на микрофлору и твердые включения, как отмечали многие исследователи, возникает при температурах, близких к 60 °С [1, с. 20]. В наших экспериментах пропускание грязной воды через насос оказывало бактерицидное действие начиная с температур примерно 50 °С. Так, проверка согласно регламенту СанПиН после 30-минутного воздействия кавитации показала снижение общего микробного числа с 630 до менее 1 КОЕ/мл, а количество общих колиформных бактерий уменьшилось с нескольких десятков тысяч в 100 мл до 10/100 мл. При пропускании через насос грязной воды в течение часа вода стала соответствовать требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству питьевой воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества по микробиологическим показателям». Конечно, следует учесть, что сам процесс нагревания может уменьшать количество патогенной микрофлоры, но есть косвенные данные, что угнетение микрофлоры происходит только за счет кавитации без существенного повышения температуры воды, например, при использовании искусственно-го охлаждения. В этом случае воздействие, возможно,

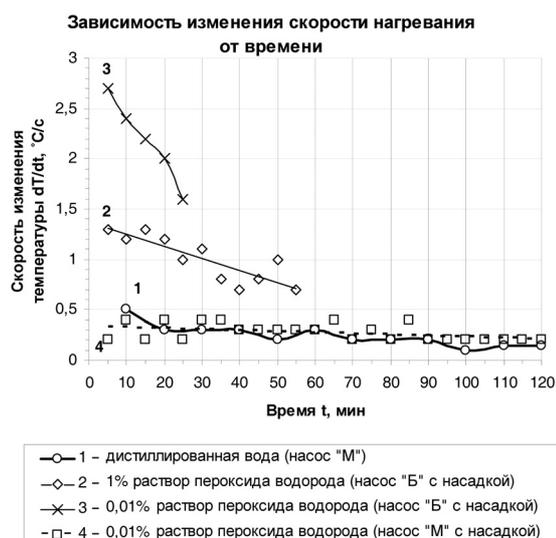
связано с механическими ударными нагрузками при схлопывании кавитационных пузырьков и химическим воздействием пероксида водорода, образующегося при больших градиентах скорости.

Во время эксперимента по исследованию течения жидкости в замкнутом гидродинамическом контуре в кавитационных и докавитационных режимах через каждые пять минут производили измерения температуры и потребляемой электрической энергии, а через каждые 5 °С отбирали пробы воды и растворов для определения pH и плотности. Определение pH раствора в процессе нагревания насосом производили прибором «pH-121». Измерение вибрации и шума производили с помощью измерителя шума и вибрации ВШВ-003-М2 с точностью ± 1 дБ. Кроме того, измерялись электрические и магнитные поля на промышленной частоте 50 Гц с помощью прибора «ПЗ-50». После эксперимента были сняты ИК-спектры воды и раствора. Спектры получены с помощью спектрометра Specord IR-75 на пластинках CaF_2 , применяемых для анализа водных растворов, в интервале частот $4000\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$. УФ-спектры получены на спектрометре Specord UV-Vis, в стандартных кварцевых кюветках, в диапазоне длин волн 200–780 нм.

На рисунке 1 представлены графики зависимости температуры исследуемых жидкостей (рис. 1а), а также зависимости скорости изменения температуры (рис. 1б) от времени эксперимента. Из полученных данных видно, что нагревание воды и растворов происходило достаточно быстро, особенно при работе насоса с двигателем «Б». Кроме того, скорость изменения температуры с течением времени уменьшалась, что связано с установлением теплового равновесия



а



б

Рис. 1. Зависимость изменения температуры (а) и скорости нагревания (б) от времени

насоса с окружающей средой. Применение насадок с большим гидравлическим сопротивлением приводило к увеличению КПД насоса, т.е. к увеличению нагрева жидкости при меньших затратах энергии.

Измерения плотности воды и растворов представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, с увеличением температуры плотность жидкостей в среднем уменьшалась. При нагревании насосом 0,01% раствора пероксида водорода плотность уменьшалась монотонным образом, также как и при нагревании дистиллированной воды. А при нагревании насосом 1% раствора пероксида водорода в интервале температур 55–70 °С и 0,1% раствора серной кислоты в близком интервале температур 50–65 °С возникало локальное увеличение плотности жидкости с повышением температуры, которое нельзя отнести к неточности ее измерения (плотность измерялась с точностью $\pm 0,0005$ г/см³). Такое поведение, возможно, было связано с кластерными изменениями воды вследствие различных размеров акватированных комплексов с пероксидом водорода и анионов серной кислоты (сульфат- и гидросульфат-ионов) в этом диапазоне температур. По-другому можно сказать, что при нагревании насосом в этом диапазоне температур происходила перестройка структуры молекулярных цепочек к более плотно упакованным сегментам. Заметим, что эта перестройка происходила как раз в том диапазоне температур, где принято считать кавитационное воздействие наиболее эффективным.

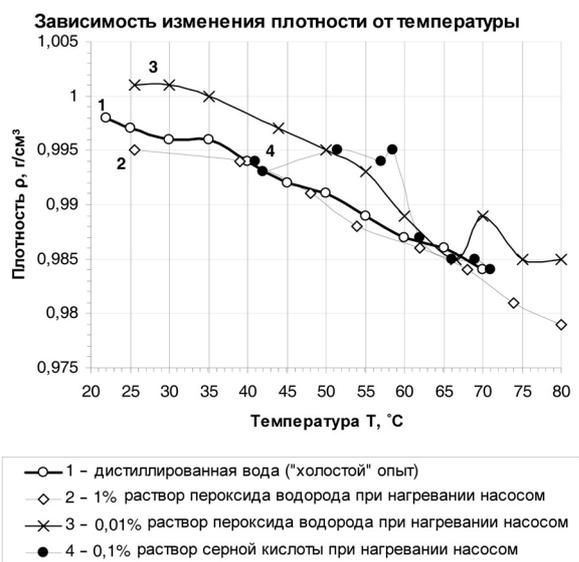


Рис. 2. Зависимость изменения плотностей дистиллированной воды, 0,01%, 1% раствора H_2O_2 и 0,1% раствора H_2SO_4 от температуры при обычном нагревании и нагревании насосом

На рисунке 3 представлены диаграммы изменения уровня вибрации на различных частотах и скорректированный уровень вибрации. Из диаграммы видно,

что общая вибрация на низких частотах (1, 2, 4, 8 Гц) при температуре воды 40 °С больше, чем при 50 °С (рис. 3а), а на частотах 16; 31,5; 63 Гц, наоборот, при 50 °С общая вибрация больше, чем при 40 °С. Это говорит о том, что в этом интервале температур происходил переход вибрации в область средних частот, связанный, скорее всего, либо с докавитационными изменениями в жидкости, либо с началом кавитации. Об этом же свидетельствует диаграмма изменения локальной вибрации на различных частотах (рис. 3б). Здесь также можно было наблюдать увеличение вибрации практически на всех частотах. Увеличился также и скорректированный уровень вибрации при 50 °С в вертикальной плоскости (OZ) и в одной из горизонтальных плоскостей (OX) (рис. 3в), в другой горизонтальной плоскости (OY) увеличение уровня вибрации не столь существенно.

Данные по шуму от насоса с двигателем «Б», измеренному на разных расстояниях и в разное время, представлены на графиках (рис. 4). Из графика зависимости шума от расстояния до установки (рис. 4а) видно, что шум был достаточно локализован и достигал максимума на расстоянии полуметра от кавитатора, далее с увеличением расстояния его интенсивность уменьшалась. Зависимость шума от времени нагревания (рис. 4б) также имела ярко выраженный пик, который соответствовал интервалу температур 50–60 °С. Возможно, это связано с тем, что в данном интервале температур кавитация протекала наиболее интенсивно. В конце эксперимента наблюдалось уменьшение шума и начиная с температуры 70 °С шум со временем не изменялся. Интенсивность шума при работе любого насоса в кавитационном режиме течения жидкости значительно превышала предельно допустимый уровень, особенно при работе насоса с двигателем «Б» (~ 100 дБ).

Изменение магнитного поля насоса с двигателем «Б» представлено на графике (рис. 5), из которого видно, что магнитное поле имеет максимумы в начале и конце экспериментов. Такое поведение магнитного поля могло быть связано с началом кавитационных процессов. Поскольку поля измерялись на промышленной частоте (50 Гц), которая совпадала с оборотной частотой вращения электродвигателей насосов 3000 об/мин, изменение состояния жидкости в кавитационных режимах сказывалось на величине магнитного поля промышленной частоты. Наблюдалось также некоторое отличие значений магнитного поля при использовании воды и раствора, которое, скорее всего, было связано с различным излучением при ион-радикальных превращениях.

На рисунке 6 представлены графики изменения рН дистиллированной воды, 0,01%, 1% растворов пероксида водорода и 0,1% раствора серной кислоты в зависимости от их обычного нагревания («холостой» опыт) и нагревания с помощью насоса. Представле-

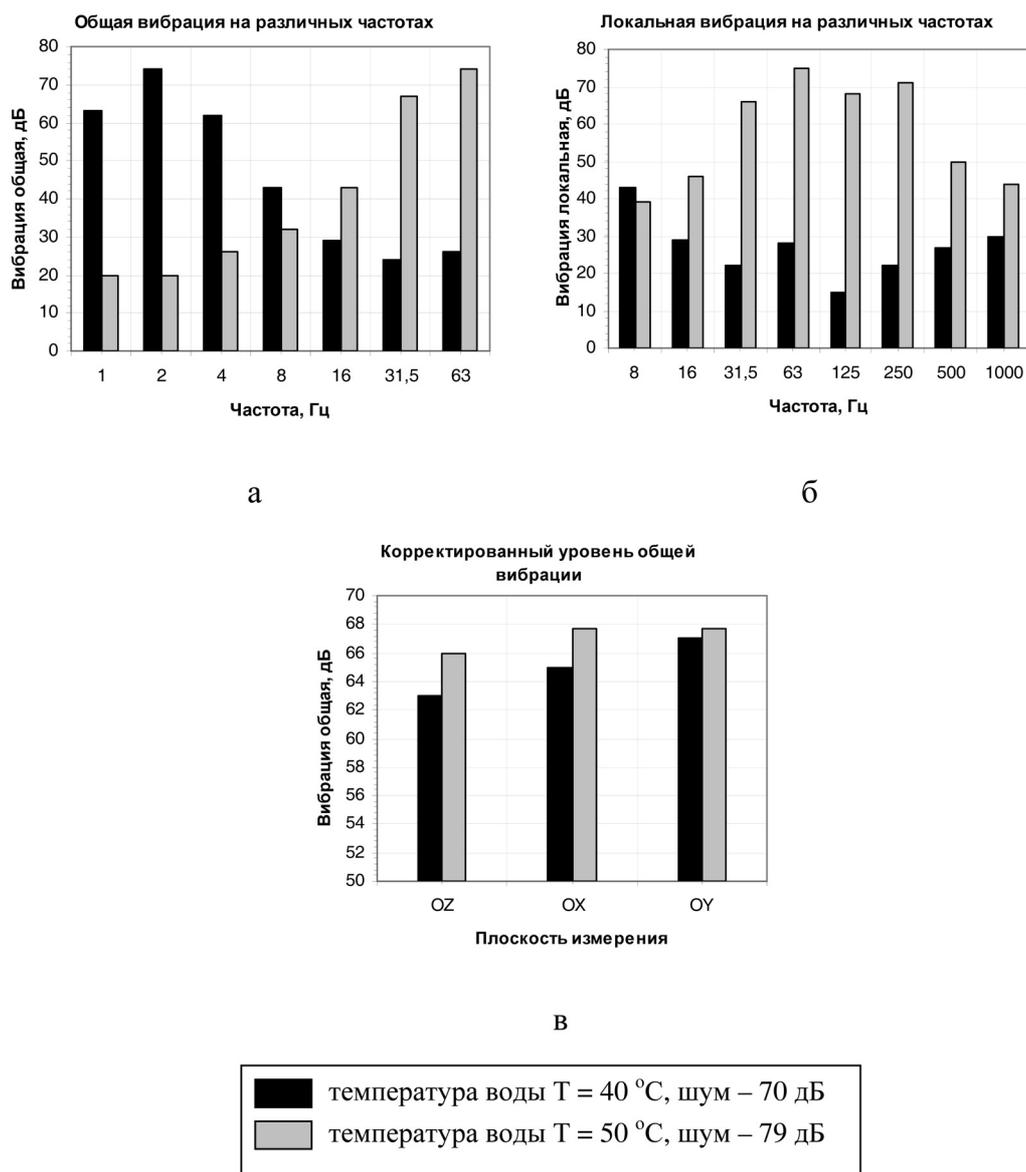


Рис. 3. Зависимость изменения общей вибрации (а), локальной вибрации (б) на различных частотах и корректированного уровня общей вибрации (в) в трех плоскостях при прохождении жидкости через насос с двигателем «М»

но также изменение рН специально подготовленной дистиллированной воды от изменения температуры [7, с. 44] (рис. 6а). Из графика, представленного на рисунке 6а, видно, что с повышением температуры рН дистиллированной воды («холостой» опыт) незначительно изменялся ($\Delta\text{pH} \sim 0,7$) и приближался к значению $\text{pH} = 6,3$, что, возможно, соответствовало результату автопротолиза при данной температуре. В условиях докавитации воды вначале происходил резкий скачок рН среды в слабощелочную область и затем небольшой прямолинейный рост водородного показателя с увеличением температуры. Причем изменение рН увеличилось почти в 2 раза и это произошло за более короткий промежуток времени. Изменение рН при нагревании насосом, аналогичное приведенному

на рисунке 6а, было получено в работе [8, с. 61], но без объяснения подобного изменения кислотности.

На рисунках 6б и 6в показаны графики изменения рН 0,01% и 1% растворов пероксида водорода в зависимости от обычного нагревания («холостой» опыт) и от нагревания с помощью насоса с двигателем «Б». Из полученных данных видно, что в процессе кавитации важным фактором являлась не только температура, но и концентрация пероксида водорода. При обычном нагревании рН 0,01% и 1% растворов пероксида водорода смещался в слабощелочную среду ($\text{pH} 7,5\text{--}8,2$). При нагревании жидкостей насосом с двигателем «Б» резко изменялась закономерность водородного показателя: при высокой концентрации пероксида водорода рН резко уменьшался (до $\text{pH} = 3,5$)

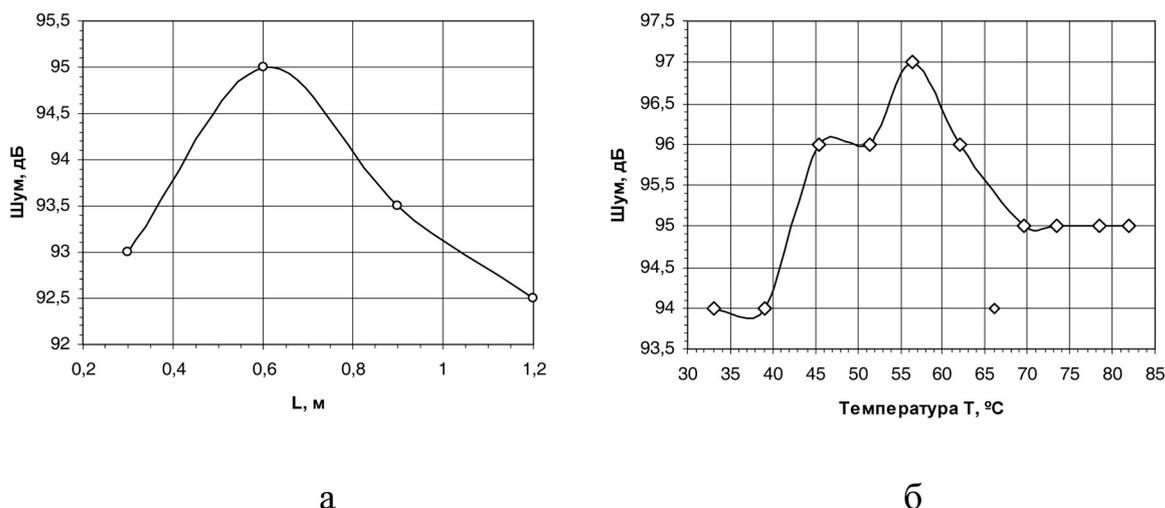


Рис. 4. Зависимость изменения шума от расстояния до насоса с двигателем «Б» (а) и от температуры (б)

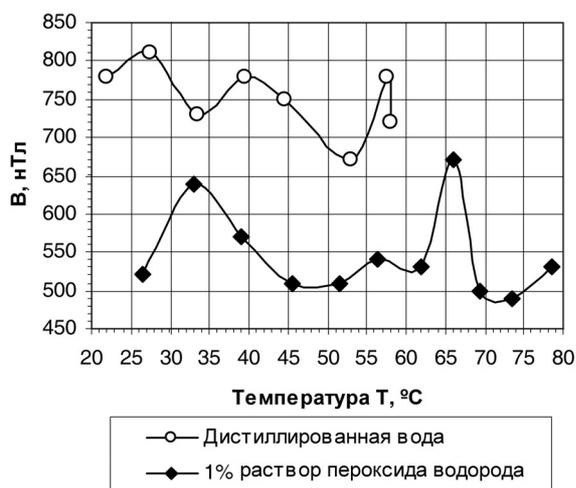


Рис. 5. Зависимость изменения магнитного поля от времени (насос с двигателем «Б»)

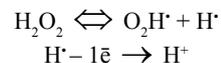
(рис. 6в), а при низкой концентрации – рН возрастал и имел максимум в щелочной среде при 55 °С (рис. 6б). Эти изменения, по всей видимости, были связаны с механизмами образования центров кавитации и разложения пероксида водорода в докавитационных процессах.

Применение 0,1% раствора серной кислоты также изменяло ход докавитационных процессов (рис. 6г). При обычном нагревании («холостой» опыт) происходило понижение кислотности среды до рН 1,4. А при нагревании с помощью насоса рН практически не менялся (рН 1,8) до температуры 60 °С, а затем возрастал до рН 2,4. После 60 °С начиналась активная перестройка молекулярной структуры воды и происходила частичная нейтрализация ионов водорода за счет генерации гидроксид-ионов вследствие начала кавитации.

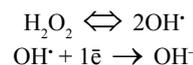
На рисунке 7 показан ИК-спектр воды, который представлен характеристичными полосами валентных

и деформационных колебаний ОН-группы. Исследуемые пробы имели широкую полосу поглощения в области 3850–2600 см⁻¹ (ν_{ОН}), узкую полосу – при 1615 см⁻¹ (δ_{ОН}).

При обработке воды в насосе обе характеристичные полосы колебаний ОН-групп уширились (рис. 8а). Добавление пероксида водорода привело к сужению полосы валентных колебаний (рис. 8б). Синтезирование пероксида водорода в докавитационном режиме течения с малой концентрацией привело к насыщению воды электронами, а с искусственным повышением концентрации H₂O₂ зарядовое состояние становилось близким к нейтральному. Чем выше концентрация окислителя, тем более структурирована вода. На основании этого можно предположить, что в зависимости от соотношения синтезируемого пероксида водорода в докавитационном процессе и искусственного добавления возникал различный механизм образования ион-радикалов. Так, при нагревании 1% раствора пероксида водорода с помощью насоса рН раствора сдвигался в низкую область по предложенному механизму следующим образом:



А при нагревании воды и растворов насосом с малой начальной концентрацией пероксида водорода (0,01%) возможен другой механизм образования ион-радикалов:



На рисунке 9 показаны УФ-спектры воды, пропущенной через насос. В УФ-спектре воды происходило смещение полосы поглощения до 225 нм с сильным биением (рис. 9а). При прохождении через кавитатор 1% раствора пероксида водорода в его УФ-спектре происходило еще большее смещение полосы поглощения (до 275 нм) с еще большими колебаниями. Коле-

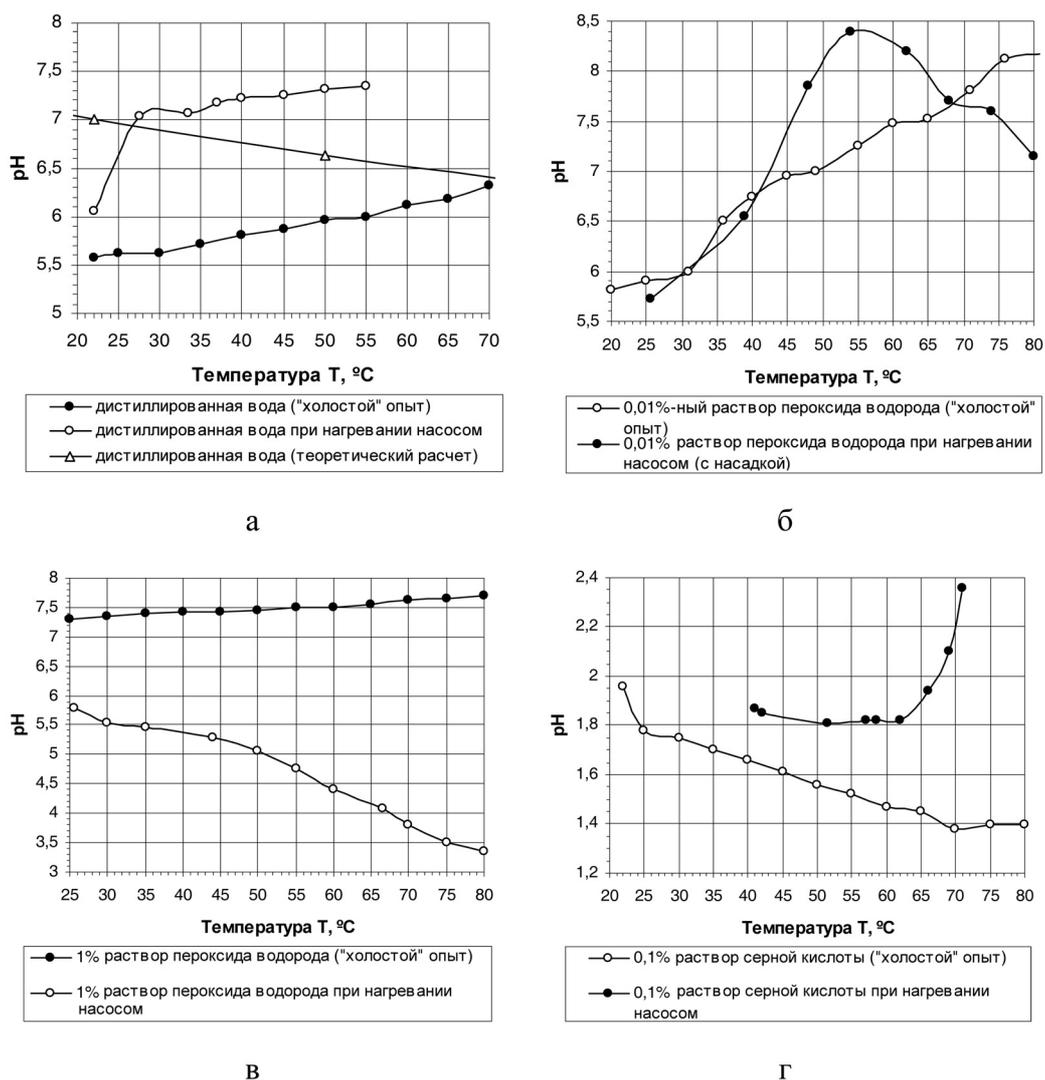


Рис. 6. Изменение pH дистиллированной воды (а), 0,01% раствора пероксида водорода (б), 1% раствора пероксида водорода (в) и 0,1% раствора серной кислоты (г) при нагревании и нагревании с помощью насоса

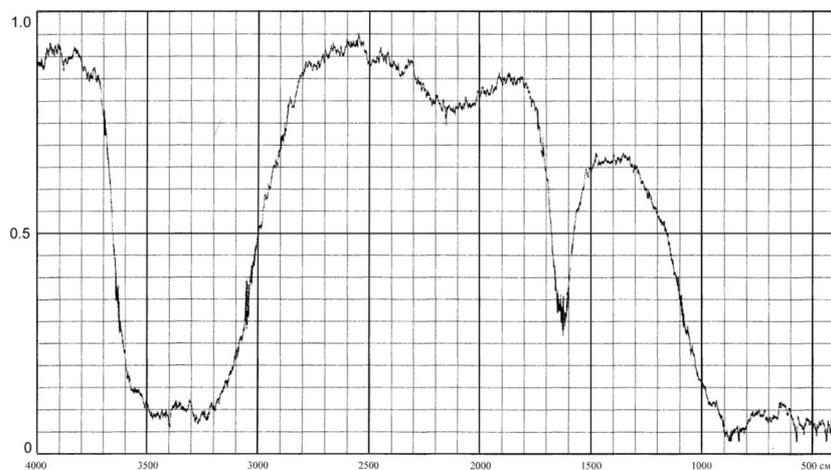
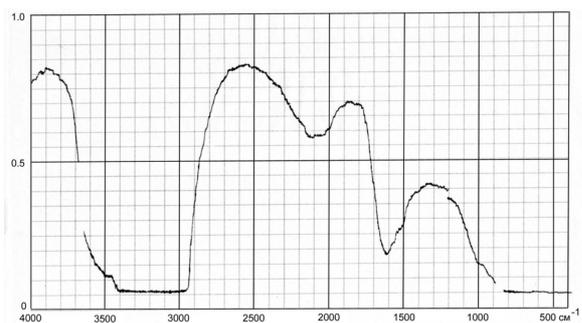
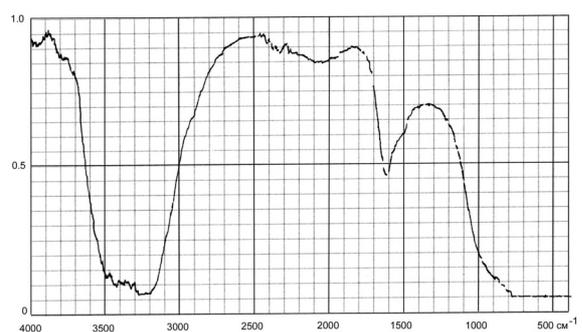


Рис. 7. ИК-спектр дистиллированной воды



а



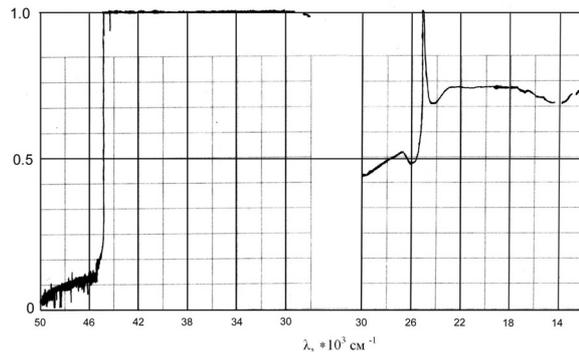
б

Рис. 8. ИК-спектр дистиллированной воды, пропущенной через насос (а) и в присутствии 1% раствора пероксида водорода (б)

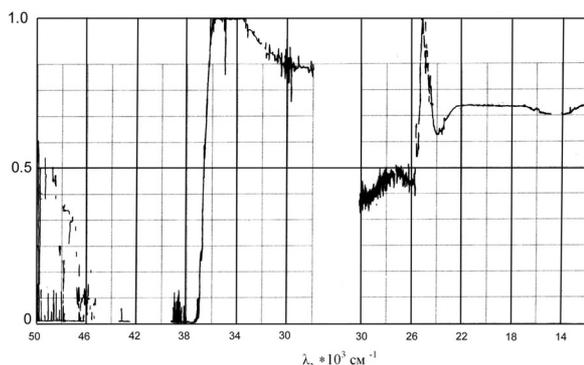
бания и смещения были связаны, по всей видимости, с процессом сонолиза воды – радикальная диссоциация воды с накоплением пероксида водорода в период послекавитационной релаксации. Это визуально отражалось в покрытии пузырьками стенок кюветы.

Основные результаты и выводы. В экспериментах было выявлено, что пропускание грязной воды через насос оказывает бактерицидное действие начиная с температур примерно 50 °С. При этом после 30-минутного воздействия кавитации общее микробное число и количество общих колиформных бактерий уменьшается примерно в 1000 раз. Такое воздействие было связано в большей степени с химическим воздействием пероксида водорода, образующегося при больших градиентах скорости, а также, возможно, с механическими ударными нагрузками при схлопывании кавитационных пузырьков. Следует отметить, что при достаточно больших градиентах скорости полученные числа кавитации близки к единице, но при этом бактерицидное воздействие на микрофлору достаточно эффективно.

1. Эксперименты показали, что в докавитационном режиме течения воды величина шума, амплитуды индукции магнитного поля зависят от температуры и достигали максимального значения при возникновении кавитации. Переход от докавитационного течения



а



б

Рис. 9. УФ-спектр дистиллированной воды, пропущенной через насос (а) и в присутствии 1% раствора пероксида водорода (б)

воды к кавитационному происходил с температуры ~50 °С. Начиная с 70 °С кавитационный шум снижался, скорее всего, по причине образования большого количества пузырьков газа, которые увеличивали сжимаемость среды и поглощали часть звуковой энергии, возникающей от разрушающихся пузырьков.

2. Полученные данные характеризуют физико-химические свойства воды в докавитационных и кавитационных режимах. Существенные изменения в структуре воды и ее составе происходили в интервале температур 50–60 °С.

3. В ходе эксперимента на насосах с двигателями различной мощности происходил синтез пероксида водорода, способного к ион-радикальному распаду и, как следствие, – к изменению pH растворов. Искусственное изменение концентрации пероксида водорода приводило к изменению механизма распада образующегося пероксида водорода.

4. Анализ ИК-спектров и измерение плотности полученных растворов свидетельствует об изменении кластерной упаковки молекул воды – разрушении полимерных комплексов, перераспределении системы водородных связей. Введение реагентов различных размеров также способствовало изменению размеров кластеров.

5. Данные УФ-спектроскопии указывают на то, что имел место эффект послекавитационной релаксации при радикальной диссоциации воды с накоплением

пероксида водорода. Интервал времени релаксации достигал 0,5 ч.

Библиографический список

1. Кавешников, А.Т. Кавитационная эрозия на элементах водопропускных гидротехнических сооружений : монография / А.Т. Кавешников. – М., 2001.

2. Кулагин, В.А. Методы и средства технологической обработки многокомпонентных сред с использованием эффектов кавитации : автореф. дис. ... д-ра тех. наук / В.А. Кулагин. – Красноярск, 2004.

3. Промтов, М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика : монография / М.А. Промтов. – М., 2001.

4. Вода – космическое явление / под ред. Ю.А. Рахма-

нина, В.К. Кондратова. – М., 2002.

5. Аэров, М.Э. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем : монография / М.Э. Аэров, О.М. Тодес. – Л., 1968.

6. Арзуманов, Э.С. Кавитация в местных гидравлических сопротивлениях / Э.С. Арзуманов. – М., 1978.

7. Янсон, Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э.Ю. Янсон. – М., 1987.

8. Федоткин, И.М. Использование кавитации в технологических процессах / И.М. Федоткин, А.Ф. Немчин. – Киев, 1984.