

В настоящее время на территории России практически отсутствуют поверхностные и подземные источники питьевого водоснабжения, не требующие водоподготовки перед подачей потребителю [1]. Причинами загрязненности природных вод являются как интенсивное техногенное воздействие, так и природное повышенное содержание некоторых химических компонентов. Например, река Вятка является основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения города Кирова. Практически ежегодно в период весеннего половодья на кировском водозаборе наблюдается превышение гигиенических нормативов по многим загрязнителям. Причиной загрязнения является вынос из сельскохозяйственных полей химических веществ, в том числе азотных удобрений. Однако было установлено, что используемые на кировском водозаборе технологические схемы водоподготовки (одноступенчатая на контактных осветлителях и двухступенчатая на скорых фильтрах) в периоды повышенного загрязнения природных вод не всегда обеспечивают требуемое нормативное качество очистки от азота аммонийного [2]. По данным [3] максимальная концентрация азота аммонийного в 2011г. зафиксирована в период половодья в р. Вятка в районе устья р. Просница равная 16,98 мг/дм³. В районе кировского водозабора максимальная концентрация азота аммонийного поднималась до 1,69 мг/дм³, при норме в 1,5 мг/дм³ и фоне 0,1-0,3 мг/м³. Такое положение дел делает актуальным вопрос очистки питьевой воды от азота аммонийного. Для решения проблемы на кафедре промышленной экологии и безопасности Вятского государственного университета проводятся исследования, направленные на поиск и повышение эффективности технологий очистки воды по данному показателю. Обзор уже внедренных промышленных разработок в сфере водоподготовки позволил выделить технологию по очистке воды, представленную томскими исследователями [4] и позволяющую добиться улучшения физико-химических и микробиологических показателей путем использования совместного воздействия озонирования и кавитации. Такое комплексное воздействие привело к значительному снижению содержания различных загрязнений в воде, в том числе, и азота аммонийного. Озонирование само по себе является одним из наиболее перспективных, безвредных и универсальных способов комплексной подготовки воды и позволяет [5]: - освободиться от металлов и их соединения путем получения высших оксидных форм; - избавиться от органических и неорганических соединений (нитриты, аммиак, хлор, мышьяк, нефтепродукты, фенолы и т.д.); - уничтожить микроорганизмы и возбудителей заболеваний; - устранить неприятные запахи и привкусы; - получить насыщенный цвет воды при полном отсутствии замутнений. Однако для более широкого промышленного использования озонирования целесообразно снизить расход дорогостоящего озона при сохранении эффективности его действия, которая во многом определяется степенью смешения газа с водой. Рассматривая тенденции развития

смесительного оборудования, можно отметить, что все большее распространение находят идеи использования для интенсификации процессов смешения новых физических эффектов и явлений [6]. Среди таких процессов наибольший интерес представляет гидродинамическая кавитация (ГДК). Промышленная эксплуатация кавитационных смесителей с ГДК показала, что их применение позволяет интенсифицировать процессы смешения в 2-3 раза. Кавитационные смесители имеют КПД в два раза больше, чем ультразвуковые аппараты аналогичного назначения [6]. Они просты по конструкции, удобны в обслуживании и надежны в работе. Большинство таких смесителей легко вписывается в уже существующие технологические линии, и могут быть изготовлены с минимальными затратами. Одним из направлений повышения эффективности предложенной в [4] технологической схемы озонирования, может служить использование кавитационных процессов более высокой интенсивности, которые создаются в гидродинамических проточных установках особого типа [7]. Следует отметить, что при этом интенсивность кавитационного воздействия может в несколько раз превышать значение интенсивности кавитации, создаваемой на ротационных установках, используемых в схеме томских исследователей. Для выполнения исследовательской части работ была спроектирована и реализована установка для обработки воды ГДК, схема которой представлена на рис. 1. Рис. 1 – Схема исследовательской установки для интенсификации реагентной обработки воды ГДК. Установка включает в себя следующие основные элементы: расходную емкость Б1, приемную емкость Б2, кавитационный реактор КР [8], манометры МН1 и МН2, расходомер РМ, насос Н, систему по получению озона, включающую озонатор ОР и кислородный баллон КБ с редуктором РР, газовый адсорбер АД с воздухоподувкой НВ. Одним из достоинств схемы является возможность ввода жидких или газообразных веществ непосредственно в зону кавитации, где в условиях глубокого вакуума создаются дополнительные условия интенсификации процесса. Основным определяющим фактором, влияющим на эффективность процесса, является длина зоны кавитации. На рис. 2. представлена фотография процесса кавитации одиночного возбудителя в режиме максимальной интенсивности, где d – диаметр возбудителя, l – длина зоны кавитации. Рис. 2 – Камера кавитационного реактора в рабочем режиме. Работа проводилась с использованием модельных растворов, приготовленных на дистиллированной воде, и содержащих ион аммония, источником которого явилась соль нитрат аммония. Раствор данной соли содержит анион от сильной кислоты и катион от слабого основания. Такие растворы имеют кислую среду. В данных условиях аммиак, легко образующийся из катиона аммония, стремится к образованию последнего. Для определения содержания заряженных частиц (ионов аммония и нитрата) в воде был применен метод потенциометрии, реализованный в приборе И-160.1МП. Программа исследований включала использование для процесса окисления как

непосредственно озона в виде озono-кислородной смеси заданной концентрации, так и чистого кислорода и кислорода воздуха. На начальном этапе проводилось окисление первичного раствора нитрата аммония кислородом воздуха, вариативными показателями при этом явились расход кислорода и длина зоны кавитации, выраженная через $\lambda=l/d$. Результаты исследований (таблица 1) показали, что введение кислорода в минимальном количестве 1 л/мин резко изменяет ионный состав, причем максимальное изменение обнаруживается при $\lambda=8,6$ и составляет 176% по аммонiu и 131% по нитрату. Такое резкое увеличение может быть реализовано преимущественно за счет растворенного газообразного аммиака, переходящего в заряженную форму. Причем возможен следующий механизм: 1) аммиак под действием кислорода превращается в азотную кислоту $\text{NH}_3+2\text{O}_2=\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$; 2) азотная кислота захватывает растворенный аммиак, переводя его в заряженный аммоний.

Таблица 1 – Окисление раствора нитрата аммония кислородом воздуха Расход кислорода, л/мин Содержание ионов*, мг/л, в зависимости от λ 6 8,6 17,1 NH_4^+ NO_3^- NH_4^+ NO_3^- Исходный раствор** 42/ 136 245/ 226 - - - 1 93,2/ 192 455/ 467 111/ 241 566/ 552 69,5/ 146 337/331 2 90,9 - 113 - 70,7 - 3 92,5 - 115 - 69,8 - 4 88,1 - 113 - 68,1 - 5 86,7 422 114 559 66 315 6 86 - 114 - 66,6 - 7 81,7 - 115 - 60,7 - 8 78,9 - 116 548 62,2 - 9 79,3 371 107 503 63,9 298

Примечание:* - в числителе дроби значения прямых измерений без подкисления, в знаменателе с подкислением; ** - без кавитационной обработки

Как известно по величине энергии Гиббса (ΔG) оценивается принципиальная возможность протекания химической реакции. Исследуя по данному показателю различные реакции окисления аммиака кислородом (таблица 2а) приходим к выводу, что наиболее вероятно при нормальных условиях реакция образования N_2 , имеющая наименьшее $\Delta G=-1306$ кДж/моль. Таблица 2 – Энергия Гиббса и мольные соотношения реагентов ν для химических реакций окисления аммиака кислородом Химическое уравнение реакции (все вещества газы) $\nu/\nu(\text{NH}_3)$

Энергия Гиббса, $\Delta G \times 10^{-3}$, кДж/моль 298K (25°C) 1000K* (727 °C) 1500 K* (1227 °C) а) Окисление аммиака кислородом $4\text{NH}_3+3\text{O}_2=2\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ 0,75 -1,3 -8,5 -11,0 $4\text{NH}_3+4\text{O}_2=2\text{N}_2\text{O}+6\text{H}_2\text{O}$ ($2\text{NH}_3+2\text{O}_2=\text{N}_2\text{O}+3\text{H}_2\text{O}$) 1,00 -1,1 (-0,5) -8,0 (-4,0) -12,3 (-6,2) $4\text{NH}_3+5\text{O}_2=4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}$ 1,25 -1,0 -9,5 -13,1 $4\text{NH}_3+7\text{O}_2=4\text{NO}_2+6\text{H}_2\text{O}$ 1,75 -1,1 -1,6 0,5 $4\text{NH}_3+7\text{O}_2=2\text{N}_2\text{O}_4+6\text{H}_2\text{O}$ 1,75 -1,1 -1,1 - $4\text{NH}_3+8\text{O}_2=4\text{HNO}_3+4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NH}_3+2\text{O}_2=\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$) 2,00 -1,1 (-0,3) - (-) - (-) $4\text{NH}_3+8\text{O}_2=2\text{N}_2\text{O}_5+6\text{H}_2\text{O}$ ($2\text{NH}_3+4\text{O}_2=\text{N}_2\text{O}_5+3\text{H}_2\text{O}$) 2,00 -1,1 (-0,5) -18,0 (-9,0) -41,1 (-20,6) б) Окисление аммиака озoном $6\text{NH}_3+3\text{O}_3=3\text{N}_2+9\text{H}_2\text{O}$ ($4\text{NH}_3+2\text{O}_3=2\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$) 0,5 -2,4 (-1,6) -14,3 (-9,5) -17,0 (-11,3) $6\text{NH}_3+4\text{O}_3=3\text{N}_2\text{O}+9\text{H}_2\text{O}$ 0,7 -2,3 -14,0 -19,1 $6\text{NH}_3+5\text{O}_3=2\text{NO}+3\text{H}_2\text{O}$ 0,8 -1,2 157,5 405,3 $6\text{NH}_3+7\text{O}_3=6\text{NO}_2+9\text{H}_2\text{O}$ 1,2 -2,8 -6,0 -0,3 $6\text{NH}_3+7\text{O}_3=3\text{N}_2\text{O}_4+9\text{H}_2\text{O}$ 1,2 -2,8 -20,0 - $6\text{NH}_3+8\text{O}_3=6\text{HNO}_3+6\text{H}_2\text{O}$ ($3\text{NH}_3+4\text{O}_3=3\text{HNO}_3+3\text{H}_2\text{O}$) 1,3 -3,0 (-1,5) - (-) - (-) $6\text{NH}_3+8\text{O}_3=3\text{N}_2\text{O}_5+9\text{H}_2\text{O}$ 1,3 -2,9 -31,0 -62,9

Примечание: * - Значение энергии Гиббса при температурах 1000

К и 1500 К рассчитано по методу Темкина и Шварцмана [9]. Выбор температуры обусловлен верхним пределом температурного интервала, в котором определены коэффициенты для нахождения изобарной теплоемкости вещества В условиях кавитации температура достигает значений $1000 \div 2000$ °С, а давления $100 \div 1500$ МПа [10]. Анализ полученных значений показывает, что ΔG_{1000} и ΔG_{1500} наименьшее в случае образования N_2O_5 (в изобарных условиях). По структурной формуле N_2O_5 близко к соединенным нитратному и нитритному анионам, и в водном растворе этот газ легко может превратиться в кислоты, содержащие данные анионы. Таким образом, по теоретическим расчетам в случае добавления кислорода, превышающем молярное содержание аммиака в два раза и более, реакция окисления стремится к образованию нитритов и нитратов. На дальнейшем этапе исследований обработка исходного раствора осуществлялась как чистым кислородом, так и кислородно-озонной смесью. Действие кислорода при различном его расходе и озono-кислородной смеси (при расходе кислорода 5 л/мин и содержании озона от 2 до 4 мг/л) на солевой раствор не приводит к существенным (менее 20%) изменениям по концентрации аммония и нитрата. Озон более активный окислитель, чем чистый кислород. В таблице 26 приведены значения энергии Гиббса и молярные соотношения реагентов для химических реакций окисления аммиака озоном. В нормальных условиях реакция окисления аммиака озоном имеет тенденцию к образованию HNO_3 . В условиях кавитации - к образованию N_2O_5 , как при 1000, так и при 1500 К. Подача минимального молярного количества окислителя, достаточного для окисления аммиака, включающего его мгновенное распределение по объему раствора, является приоритетной задачей очистки от аммонийного азота. Эти условия могут быть созданы при введении окислителя непосредственно в факел кавитационного реактора. Ввод окислителя за несколько секунд до кавитации уместен только в том случае, если скорость реакции окисления аммиака меньше скорости достижения реакционной смеси зоны кавитации. Окисление аммиака до нитратов также имеет свои достоинства, а именно: 1) нет необходимости в мгновенном вводе окислителя в раствор, и даже напротив, необходимо приготовить максимально насыщенный кислородом раствор, подаваемый в кавитационный реактор, в котором наиболее легко может осуществиться окисление; 2) нормативное содержание нитратов в растворе более чем в 22 раза больше содержания аммиака по азоту для водоемов рыбохозяйственного назначения [11]. Преобразование аммиака в нитрат позволяет увеличить объемы сброса азотистых соединений или дает возможность путем данного преобразования снизить их содержание в пиковые, нестабильные периоды работы очистных сооружений. Таким образом, основным результатом данной работы следует считать выявленное изменение состава содержания азотистых соединений в растворе при их гидродинамической кавитационной обработке. Воздействие ГДК на раствор нитрата аммония с

одновременной подачей в зону кавитации кислорода приводит к увеличению количества нитрат ионов в $1,5 \div 2,6$ раза и в $1,2 \div 2,3$ раза аммонийных ионов. При независимой обработке раствора как одним окислителем, так и одним кавитационным воздействием такого эффекта не наблюдается. Следовательно, кавитационно-окислительное воздействие для очистки воды следует признать перспективным.