

КАВИТАЦИОННО-СТРУЙНАЯ ОБРАБОТКА ЖИДКОСТЕЙ

Г.К. Мамытбеков, С.К. Кожаметов

Институт высоких технологий, г. Алматы

mamytbekov@mail.ru

Предложены способы улучшения технологических свойств продуктивных растворов (ПР) за счет их активации с применением кавитационно-ультраструйной обработки. Проведены эксперименты по активации геотехнологических жидкостей, включая ПР и водопроводной воды, в кавитационно-ультраструйном режиме.

Хорошо известно, что основным функциональным фактором формообразующих, активационных и других гидродинамических технологий является механическое возмущение применяемой жидкофазной среды. В частности, при ультразвуковой активации это возмущение создается внешним по отношению к гидросреде источником и/или реализуется при определенном варианте струйного движения самой жидкости через специальные полости: волноводы-резонаторы (внутреннее возбуждение ультразвуковых колебаний). В первом случае механическая энергия в виде ультразвуковых колебаний подводится от внешних источников, а во втором часть кинетической энергии самой обрабатываемой жидкости целенаправленно переводится в энергию высокочастотных колебаний и волн, имеющих определенную амплитудно-частотную характеристику. Недостатком второго способа гидродинамического возбуждения, необходимого для активации жидкостей, является относительно невысокий "волновой" КПД. Даже наиболее совершенные технические устройства, например резонаторы Гельмгольца, обеспечивающие стабильные автоколебания давления в струе жидкости до 30-35% от номинала, не способны существенно повысить значения этого КПД. Поэтому научно-практический интерес для достижения целей механофизической активации гидротехнологических сред (ГТС) представляет способ непосредственного перевода кинетической энергии жидкости в другие виды, в том числе энергию колебаний и волн. Таким хорошо известным способом является ударно-динамическое торможение быстродвижущейся струи жидкости о мишень (преграду) [1].

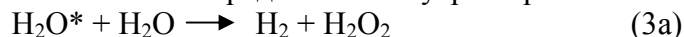
Из всего многообразия методов гидродинамического воздействия на жидкофазные технологические среды способ их УСО является наименее изученным. Это объясняется тем, что применяемые для его осуществления дорогостоящие технологические комплексы и оборудование применяются по прямому назначению: для резки материалов или очистки поверхностей. Поэтому определенной научно-практической новизной обладает сама постановка вопроса об анализе технологических возможностей ультразвуковой обработки (активации) различных жидкостей [2].

С 2009 г в ТОО «Институт высоких технологий» проводятся интенсивные исследования в области разработки кавитационных устройств гидродинамического типа действия и их применения в решении важных задач, стоящих перед уранодобывающими предприятиями. В частности, кавитационные устройства прошли апробацию по «реабилитации» закольматированных скважин, что позволило значительно сократить время проведения ремонтно-восстановительных работ (РВР) на добывающих предприятиях. Побочным, но положительным эффектом оказался тот факт, что, как правило, после кавитационной обработки призабойной зоны пласта (ПЗП) наблюдалось существенное увеличение содержания извлекаемого урана

Данное обстоятельство натолкнуло на мысль более детально исследовать «побочные эффекты», сопровождающие кавитационные явления. Следует ожидать как минимум два положительных эффекта при кавитационной или ультразвуковой обработке ПР: а) увеличение содержания в ЗОУ окиси урана, т.е. в максимальной степени окисления; б)

высаживание в осадок поликремниевых соединений и ионов трехвалентного железа, которые отрицательно сказываются на сорбционно-десорбционном переделе в виде снижения фильтрационных параметров и обменной емкости ионообменных смол при переработке урансодержащих растворов.

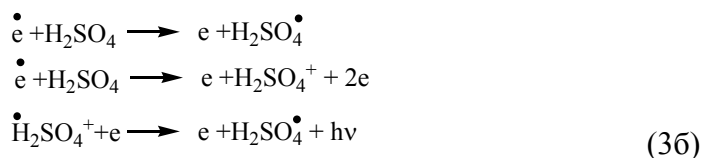
По литературным данным [3, 4], распад молекулы воды в возбужденном состоянии на радикалы H^\bullet (кислая форма) и радикалы OH^\bullet (основная форма) становится наиболее вероятным, когда молекула воды находится в паровой фазе. В кавитационной полости происходит возбуждение молекул воды до различных энергетических уровней с образованием начальных продуктов сонолиза непосредственно внутри паровой полости:



Внутри этой полости H_2O диссоциирует на H^\bullet и OH^\bullet . Водород в присутствии O_2 образует радикал HO_2^\bullet , который ускоряет реакции окисления.

Кроме этого, процесс схлопывания кавитационных пузырьков может сопровождаться свечением (сонолизом), который может служить дополнительным источником интенсификации процесса декольматации скважин, так как при этом возможны образование как радикалов, так и ионизированных молекул, либо продуктов их расщепления.

Авторами [5] на примере растворов серной кислоты различной концентрации показано, что при электрическом пробое кавитационного пузырька происходят процессы возбуждения и ионизации:

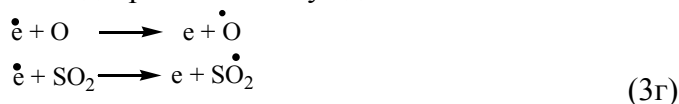


где \dot{e} - электроны, ускоренные при электрическом разряде.

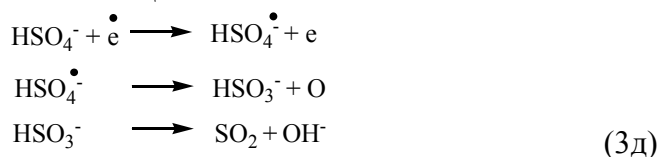
Диссоциация молекул H_2SO_4 , по аналогии со схемой радиолиза серной кислоты, приводит к образованию диоксида серы и атомарного кислорода:



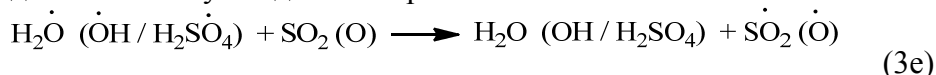
Эти частицы в дальнейшем также подвергаются возбуждению:



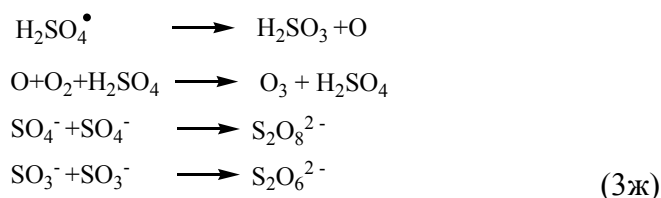
В разбавленных растворах серной кислоты сонолизу могут подвергаться и фрагменты (ионы) молекул кислоты, проникающие в кавитационные полости:



Возможно также, возбуждение эмиттеров происходит вследствие передачи энергии от электронно-возбужденных молекул воды или серной кислоты:



Кроме этого [6], образуются продукты расщепления серной кислоты в виде моноадсерной и надсерной кислот, пероксид водорода и озон, которые являются сильными окислителями, и тем самым, могут интенсифицировать процесс ПВ урана.



Таким образом, можно заключить, что явления сонолюминисценции и акустические вибрации также вносят определенный вклад в процесс активации частиц как результат протекания окислительно-восстановительных реакций и ионизации жидкой среды.

Впервые гипотеза о возможности изменения свойств воды безреагентным способом за счет ее электрохимической активации получила довольно широкое распространение в 1974 году [7]. С тех пор не прекращаются исследования по применению кислой (анолита) и щелочной (католита) фракций электроактивированной воды в различных отраслях народнохозяйственного комплекса и медицины. На наш взгляд актуальными являются исследования не только католита и анолита, но и воды, полученной в результате смешения этих фракций в различных пропорциях, которое позволяет получать среду с заданными параметрами, такими как показатель активной кислотности pH и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Эти параметры характеризуют активированное состояние получаемых сред и их способность влиять на скорость и качество протекания различных процессов.

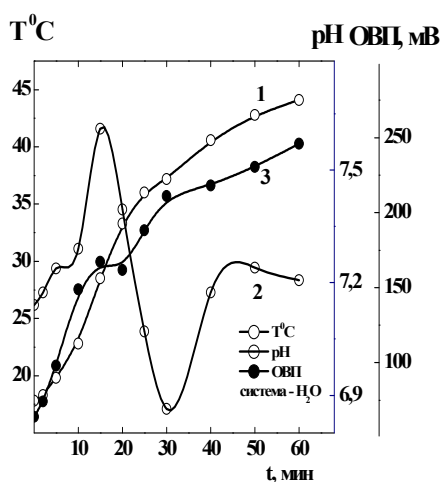


Рисунок 1 – Изменение температуры (1), pH (2) и ОВП (3) водопроводной воды при кавитационной обработке от времени

На рисунке 1 представлена зависимость изменения температуры, pH и ОВП водопроводной воды при ее кавитационной обработке при давлении от центробежного насоса (ЦБН) 10 атм (насос работает в циркуляционном режиме). Активация проводилась в течении 1 часа, время, необходимо для нагрева воды до температуры кипения при создании кавитации. Уже через 10 минут после обработки началось образование пара при выходе из кавитационной насадки. Видно, что рост температуры сопровождается заметным увеличением ОВП от +80 до +250 мВ. Несколько иная картина обнаружена для изменения pH среды, которая имеет две экстремальные точки при ~20 и 45 °C. При t=0 мин и T=25 °C pH воды соответствовала 7,2, в конце опыта pH показывала аналогичное значение. Минимальная точка pH воды 6,85

зафиксировалась на 30 мин обработке, после чего пошло медленное увеличение до 7,5 при 50 мин. Максимум pH наблюдается на 15 минуте обработки достигая значения 7,55 с последующим снижением до 6,85 на 30 минуте. Кавитационная обработка воды также сопровождается с выпадением подвижного глинистого осадка.

Аналогично обрабатывались технологические растворы серной кислоты (10 г/л и 50 г/л) и продуктивного раствора (рисунок 2 а-в) соответственно.

Для оценки окислительной или восстановительной способности получаемых сред были использованы следующие теоретические положения [8]. Вычислялось расчетное минимальное теоретически ожидаемое значение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП_{min}, мВ) [7]:

$$\text{ОВП}_{\min} = 660 - 60 \cdot \text{pH}, \text{ мВ}$$

Данная формула справедлива для неактивированных неорганических растворов в равновесном состоянии. Сдвиг ОВП в сторону восстановительных значений (ЭВ) в органических антиоксидантных средах определяется по формуле:

$$\text{ЭВ} = \text{ОВП}_{\min} - \text{ОВП}, \text{ мВ}$$

Отрицательная величина сдвига ОВП свидетельствует об отсутствии в жидкости дополнительных восстановительных (антиоксидантных) свойств, то есть о возможном наличии нейтральных или окислительных свойств.

Из рисунка 3 видно, что растворы, находящиеся в кислой области рН среды обладают преимущественно только окислительной способностью (положительные значения ОВП), по сравнению с ГТЖ в нейтральной среды (трубопроводная вода). Однако техническая (трубопроводная) вода, активированная при соответствующих условиях может достигать ОВП, приблизительно равный таковому для умеренно концентрированных растворов серной кислоты (10 и 50 г/л), которые используются при подземном выщелачивании урана.

Необходимо отметить, что растворы, находящиеся в кислой области рН среды обладают преимущественно только окислительной способностью (положительные значения ОВП), по сравнению с ГТЖ в нейтральной среды (трубопроводная вода). Однако техническая (трубопроводная) вода, активированная при соответствующих условиях может достигать ОВП, приблизительно равный таковому для умеренно концентрированных растворов серной кислоты (10 и 50 г/л), которые используются при подземном выщелачивании урана.

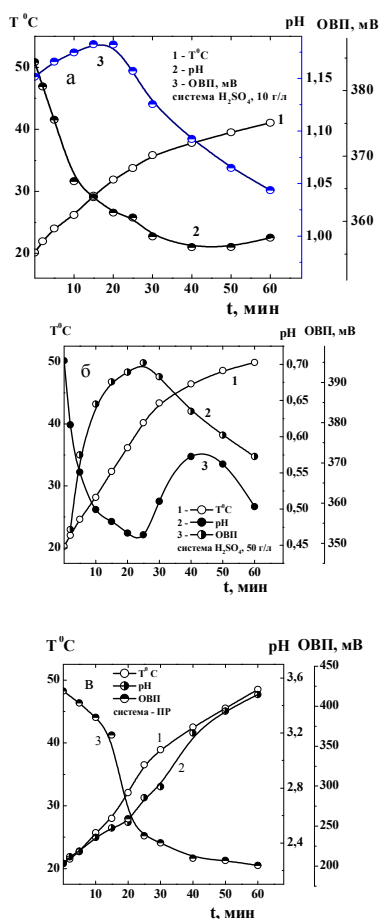
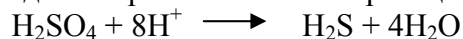


Рисунок 2 - Изменение температуры (1), рН (2) и ОВП (3) водопроводной воды при кавитационно-струйной обработке от времени

Несколько неординарным выглядит изменение рН растворов серных кислот и ПР: снижающаяся (рис. 2 а, в) или волнообразная (рис.2 б) траектория ОВП (кривые 3). Причем, изменение рН среды по отношению к ОВП носит антибатный характер.

Такие изменения характерны для сложных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в системе за счет кавитационного возбуждения молекул и ионов растворенных веществ. Экстремальные точки ОВП для растворов серной кислоты могут быть обусловлены сопряженным протеканием процессов образования как надсерной кислоты за счет кумулятивной энергии возбуждаемой при кавитации, которая взаимодействуя водой образует пероксид водорода. Так как реакции сопряженные нельзя точно проконтролировать, какому из процессов отдается предпочтение: от (3а) до (3ж). Кроме отмеченных реакций не исключено и образование сероводорода из серной кислоты по реакции:



На это указывает характерный запах сероводорода при проведении активации серной кислоты с концентрацией 50 г/л. Об образовании пероксида водорода судили по качественной реакции молекулярного йода на крахмал. При наличии в системе молекулярного йода крахмал окрашивается в интенсивно синий цвет.

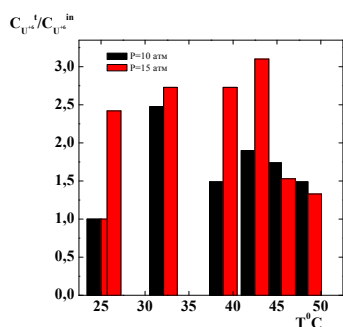


Рисунок 4 – Изменение соотношения U^{+6} до и после активации ПР

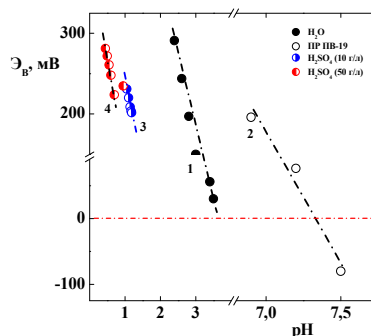


Рисунок 3 – Изменение восстановительных значений гидротехнологических жидкостей (ГТЖ)

На рисунке 4 представлено изменение содержания U^{+6} в ПР от времени активации при различных режимах давления. Видно, что с увеличением времени активации и давления, подаваемой через ЦБН на кавитатор, наблюдается прирост концентрации шестивалентного урана в ПР ПВ-19. Оптимальным является время обработки в интервале 20 – 40 минут соответствующее температурному интервалу 32,1 – 42,5 °С. Следует полагать, что подобный прирост U^{+6} может быть связан с переходом U^{+4} в уранил ион UO_2^{2+} за счет окислителей, возникающих в ходе активации ГТЖ. Дальнейший спад урана (+6) может быть обусловлен соосаждением с песчано-глинистыми отложениями в ПР. Обработка в кавитационном режиме промывочных жидкостей, применяемых для раскольматации скважин также показало эффективность окисления урана в пластовых условиях.

Таким образом, результаты выполненных исследований по влиянию кавитационно-струйной обработки на рассмотренные физико-химические параметры ГТЖ коррелируют с теоретическим анализом и поэтому являются вполне прогнозируемыми. Они достаточно тесно соотносятся с известными экспериментальными данными по влиянию на свойства ГТЖ ультразвуковых колебаний, что подчеркивает общность физических механизмов их ультразвуковой и ультраструйной (кавитационной) активации.

Необходимо отметить, что существенное изменение свойств ГТЖ, подвергнутых кавитационной обработке, объясняется диспергирующим (спреобразующим) эффектом, связанным с распылением высокоскоростной струи жидкости в момент ее выхода из сопла кавитатора или удара о твердотельную мишень. Если эффект возможного изменения при ультраструйной или кавитационной обработке межмолекулярной структуры монокжидкостей, например воды, является латентным и требует применения тонких методов исследования, то для изучения фазового состава ГТЖ вполне применимы традиционные оптические и электрохимические средства и известные методики. Вышеизложенные результаты изучения свойств водопроводной (технической) воды и ее сернокислых растворов, включая ПР, показывают, что за счет реализации эффекта кавитационно-струйной активации, даже при существующих технологических режимах, проявляются весьма интересные в научном и прикладном значении аномалии. К ним в первую очередь следует отнести изменение окислительно-восстановительной активности воды. Структурная схема явления кавитации в сочетании с химическими реагентами указывают на несомненно научное и прикладное значение выполненных исследований, которые должны проводиться в будущем в рамках соответствующих научно-технических программ, связанных с развитием инновационных технологий, в первую очередь нанотехнологий жидкостей.

Литература

1. Барзов А.А. Технологическая диагностика в информационном обеспечении САПР. М: Машиностроение, 1991, 52 с.
2. Барзов А.А., Сидельников К.Е. // Инженерный журнал. Приложение. 2003, №12, С. 31-32.
3. Хафизов Н.Ф. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н., Уфа, 2003.
4. Абдрахманов А.М. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н., Уфа, 2007.
5. Аникин В.С., Аникин В.В. //Вестник ЗГЗТУ. -2008. _В.24, №2. –С.
6. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. Пер. с нем. 2 изд. – М, 1957. -368 с.
7. Прилуцкий В.И. // Тезисы докладов и краткие сообщения первого международного симпозиума «Электрохимическая активация в медицине, сельском хозяйстве, промышленности». 2001. – <http://ikar.udm.ru/sb21.htm>
8. Пискарев И.М., Ушканов В.А., Лихачев П.П., Мысливец Т.С. "Окислительно-восстановительный потенциал воды, насыщенной водородом" Электронный журнал "Исследовано в России", 023, стр. 230-239, 2007 г.

СҮЙЫҚТЫҚТАРДЫ КАВИТАЦИЯЛЫ-СОРҒАЛАУ ӨНДЕУ

Ғ.Қ. Мамытбеков, С.Қ. Қожахметов

Өнімді сұйықтардың технологиялық қасиеттерін кавитациялы-сорғалау әдісімен жақсарту тәсілдері ұсынылды.

CAVITATIONAL-SPRAY PROCESSING OF LIQUIDS

G. Mamytbekov, S. Kozhakhmetov

The methods of improving of the technological properties of Productive Solutions (PR) due to their activation by a cavitation-ultraspray processing were proposed. The experiments on activation of geotechnological liquids, including PR and water in the cavitation-ultraspray mode were made.

УДК 543 25

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Г.А. Кальменова, Г.К. Мамытбеков

ТОО «Институт высоких технологий» НАК «Казатомпром»

Изучены оптимальные условия электрохимического концентрирования рения из растворов на поверхности УПлЭ для разработки методики определения его в природных объектах. Получены циклические вольтамперограммы рения, где зафиксированы две волны окислительно-восстановительного процесса. Замечено, что с увеличением концентрации ионов рения на вольтамперограмме фиксируется кривая двумя максимумами тока, что показывает накопление двух форм осадков, предположительно ReO_2 и Re на поверхности УПлЭ.

Наряду с другими методами при анализе веществ широко применяются инверсионные электрохимические методы, в частности инверсионная вольтамперометрия (ИВА). Применение метода ИВА представляет интерес для изучения образования малорастворимых соединений на поверхности индикаторных электродах и их электрорастворение, которые играют основную роль при разработке способов определения веществ путем их электрохимического концентрирования на поверхности электрода.

Учитывая, что природные рудные скопления любых металлов не воспроизводятся, остро встает проблема эффективного и экономичного использования накопленных техногенных отходов горно-металлургического и химического комплекса, которые отличаются высоким содержанием недоизвлеченных основных и сопутствующих ценных компонентов. Широкое использование техногенных минеральных образований в Казахстане позволит повысить ресурсосбережение в огромных масштабах за счет