

УДК 504.064+628.316.12

Раціональне використання природних ресурсів у технології очищення стічних вод

Петрушка І.М.

доктор технічних наук, професор,
Національний університет «Львівська політехніка»

Мороз О.І.

доктор технічних наук, професор,
Національний університет «Львівська політехніка»

Петрушка К.І.

кандидат технічних наук, асистент,
Національний університет «Львівська політехніка»

Стаття присвячена раціональному використанню природних ресурсів з метою зменшення антропогенного навантаження на навколишнє середовище шляхом математичного моделювання процесу очищення стічних вод. У результаті моделювання внутрішньо- та зовнішньодифузійного характеру поглинання запропоновано механізм процесу сорбції в системі «рідина – сорбент», який дає змогу прогнозувати інтенсивність очищення забрудненого рідинного середовища.

Ключові слова: природний сорбент, моделювання, механізм, сорбція, коефіцієнт дифузії.

Петрушка І.М., Мороз О.І., Петрушка К.І. РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Статья посвящена рациональному использованию природных ресурсов с целью уменьшения антропогенной нагрузки на окружающую среду путем математического моделирования процесса очистки сточных вод. В результате моделирования внутренне- и внешнедиффузионного характера поглощения предложен механизм процесса сорбции в системе «жидкость – сорбент», который позволяет прогнозировать интенсивность очистки загрязненной жидкостной среды.

Ключевые слова: природный сорбент, моделирование, механизм, сорбция, коэффициент диффузии.

Petrushka I.M., Moroz O.I., Petrushka K.I. RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES IN WASHING EQUIPMENT TECHNOLOGY

The article is devoted to the rational use of natural resources in order to reduce the anthropogenic load on the environment by mathematical modelling of the sewage treatment process. As a result of the modelling of the internal and external diffusion nature of the absorption, a mechanism of the sorption process in the "liquid-sorbent" system is proposed, which allows predicting the intensity of purification of the contaminated liquid medium.

Keywords: natural sorbent, modelling, mechanism, sorption, diffusion coefficient.

Постановка проблеми. Раціональне природокористування невідновних природних ресурсів для забезпечення екологічної безпеки навколишнього середовища є важливим завданням технологічних процесів. Водночас доцільність упровадження новітніх технологічних розробок із використанням природних ресурсів заснована не тільки на економічному обґрунтуванні, але і на можливості математичного прогнозування механізму масообмінних процесів, який базується на відомих кінетичних залежностях, що дає можливість передбачити та регулювати інтенсивність сорбційних процесів (зокрема, під час очищення стічних вод), при цьому раціонально використовувати природний ресурсний потенціал.

За економічними розрахунками, наведеними у програмі «Про затвердження загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року», використання мінерально-сировинних ресурсів повинно базуватися на впровадженні новітніх ресурсозберігаючих технологій [1].

Значну частку серед мінеральних ресурсів України займають природні сорбенти. Проте їх використання у природоохоронних технологіях (наприкладі бентонітових мінералів) є мізерно малим і становить 4% порівняно з іншими галузями, наприклад, ливарне виробництво – 52%, харчова промисловість – 6%, сільське господарство – 18%.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Використання природних сорбентів в

адсорбційних процесах доведене науковими працями учених школи академіка Д.Р. Овчаренка, професора М.С. Мальованого [2, 3, 4, 5]. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти, як бентоніт, палигорскіт, глауконіт проявляють високі адсорбційні, каталітичні та іонообмінні властивості і здатні селективно вилучати з водних розчинів різні класи небезпечних речовин, у тому числі і радіоактивні ізотопи [4, 5, 12].

Одним із важливих аспектів перспективності використання природних мінералів для потреб різних галузей промисловості є їхня нетоксичність. Економічна доцільність використання цих реагентів у різних технологічних процесах зумовлена можливістю регулювання їхньої геометричної структури та хімічної природи поверхні, а також наявністю в Україні достатніх запасів, зосереджених у промислових родовищах, і невисокою вартістю мінералів.

Водночас, незважаючи на великі запаси природних мінералів, важливою проблемою їх раціонального використання є методи прогнозування ступеня очищення, які базуються на математичному моделюванні механізму процесу сорбції в системі «забруднена рідина – сорбент».

Метою статті є розв'язок математичної моделі процесу сорбції в системі «забруднена рідина – сорбент» на основі опису внутрішньо- та зовнішньодифузійного механізму поглинання токсичних речовин із рідинних середовищ, що дасть змогу прогнозувати кінетику процесу під час використання як поглинача природних дисперсних сорбентів.

Виклад основних результатів дослідження. Моделювання механізму селективної здатності природних сорбентів у системі «рідина – тверда фаза» з метою нейтралізації полютанта в основному залежить від перебігу кінетики цих процесів [7, 8, 9]. Проте використання загальновідомих кінетичних рівнянь адсорбції, які описують процес насичення адсорбенту, не дає змогу повною мірою прогнозувати масообмінний процес. Окрім цього, з огляду на невеликий ступінь насичення адсорбенту за короткий час, дифузійний опір в окремій частинці може бути настільки малий, що найбільш значний опір створюється в зовнішньодифузійній області. Це спричиняє необхідність взяття до уваги саме цього параметра під час розрахунку математичної моделі на основі стандартних кінетичних рівнянь.

Використання традиційних методів розрахунку швидкості масообмінних процесів на основі експериментальних даних – це довготривалий та трудомісткий процес із досить великою похибкою експерименту. Тому застосування нестандартних підходів для прогнозування механізму та кінетики сорбційних процесів створює можливість ефективнішого використання сорбційних здатностей не тільки штучних, але і природних мінералів.

Прогнозування процесу кінетики адсорбції на прикладі органічних синтетичних барвників та іонів стронцію і цезію зі стічних вод дає змогу встановити швидкість досягнення рівноваги, максимальну сорбційну ємність адсорбенту для певного складу розчину, механізм сорбційного процесу та розрахувати коефіцієнти дифузії масообмінного процесу [10, 12].

Для розрахунку ступеня досягнення адсорбційної рівноваги (F) використовували модель гелевої дифузії з обмеженого об'єму в елементарну частинку адсорбента кулястої форми:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 D_{вн} t}{R^2}}, \quad (1)$$

де: $D_{вн}$ – коефіцієнт внутрішньої дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; t – час сорбції, с ; R^2 – радіус зерна адсорбенту, м .

При цьому розрахунок коефіцієнта внутрішньої дифузії проводився на основі розробленої математичної моделі, в якій τ представляє собою безрозмірний час і є аналогом числа Фур'є.

$$\tau = \frac{D_{вн} \cdot t}{R^2} \cdot \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \cdot \frac{C_0}{\rho_s \cdot q_0}, \quad (2)$$

де: t – час сорбції, с ; $D_{вн}$ – коефіцієнт внутрішньої дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; R – радіус частинки, м ; ρ_s – густина твердої пористої фази, $\text{кг}/\text{м}^3$; ε_p – пористість частинки, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Таким чином, коефіцієнт внутрішньої дифузії визначається за залежністю:

$$D_{вн} = \frac{\text{tg} \alpha \cdot R^2}{\mu_n^2} \cdot \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \cdot \frac{C_0}{\rho_s \cdot q_0}, \quad (3)$$

де: μ_n – корені характеристичного рівняння; α – коефіцієнт заповнення пор адсорбента полютантом, розрахунок якого визначається залежністю:

$$\alpha = \frac{V C_0}{m q_0} = \frac{V}{m K}. \quad (4)$$

Розрахувавши коефіцієнт внутрішньої дифузії та коефіцієнт масовіддачі, можна оцінювати лімітуючу стадію процесу сорбції з розчину токсичного компонента твердою

пористою фазою на основі числового значення критерію Біо.

Оскільки найбільш важливою для зовнішньодифузійних процесів є площа поверхні сорбенту, величину загальної поверхні всіх частинок для кожної із фракцій визначали відповідно до залежності:

$$N_{ч1} = \frac{6 \cdot m_{ч1}}{\pi \cdot d_c^3 \cdot \rho_c}, \quad (5)$$

де $m_{ч}$ – маса частинок, кг; d_c – середній діаметр частинок адсорбенту, м; ρ_c – густина частинок адсорбенту, кг/м³.

Загальна маса частинок дорівнює сумі мас частинок окремих фракцій:

$$\sum_n N = N_{ч1} + N_{ч2} + N_{ч3} + N_{ч4}. \quad (6)$$

Усереднений діаметр частинок сорбенту відповідно рівний:

$$d_{сеп} = \sqrt{\frac{\sum F}{\sum N \cdot \pi}}. \quad (7)$$

Гідродинаміку процесу сорбції можна змінювати шляхом перемішування, у результаті опір можна зменшити за рахунок турбулізації потоків системи. Відомо, що в процесі обтікання твердого тіла рідиною поблизу твердої поверхні виникає дифузійний пограничний шар, який створює затухання турбулентних пульсацій у міру наближення до границі розділу фаз [9, 11]. Тобто у турбулентних потоках зовнішньої фази перенесення речовини відбувається в основному міграцією елементарних вихорів, які переміщують макроскопічні об'єми середовища, створюючи хаотичний перерозподіл твердої фази. У цьому разі розрахунок коефіцієнта турбулентної дифузії ускладнюється, і його прирівнюють до числа Рейнольдса в рідкій фазі, яка перемішується, що збільшує похибку досліджень.

Для прогнозування інтенсивності зовнішньодифузійного процесу, а також перевірки адекватності експериментальних даних теоретичним нами використана методика розрахунку теоретичного коефіцієнта масовіддачі на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями, яка характерна для процесу розчинення твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного пограничного шару [11].

Згідно з цією методикою коефіцієнт масовіддачі β_p може бути розрахований з урахуванням таких важливих чинників, як питома енергія дисипації твердої дисперсії, а відповідно, і фізико-хімічних характеристик серед-

овища та гідродинамічних і геометричних параметрів процесу перемішування:

$$\beta_p = 0,267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{\frac{3}{4}} \quad (8)$$

де: ε_0 – питома енергія дисипації – $\varepsilon_0 = \frac{N}{\rho \cdot V}$;

ν – кінематична в'язкість рідини, м²/с; $Sc = \frac{\nu}{D}$ –

число Шмідта; D – коефіцієнт дифузії політанта в розчині, м²/с.

Коефіцієнт дифузії політанта в розчині визначали за залежністю Уїлкі – Чанга [11]:

$$D_p = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(x \cdot M_{води})}{\mu \cdot \nu^{0,6}}, \quad (9)$$

де: T – температура, К; x – параметр асоціації молекул, який характеризує розчин, г/дм³; $M_{води}$ – молекулярна маса води; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості води, Па*с; ν – мольний об'єм дифундуючої речовини, см³/моль.

Потужність на перемішування враховує геометричні розміри перемішувачів та гідродинаміку потоку відносно числа Рейнольдса:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_m^5 \quad (10)$$

де: K_N – коефіцієнт перемішування, який залежить від числа Рейнольдса; ρ – густина рідини кг/м³; d_m – діаметр мішалки, м; n – число обертів мішалки, об/хв.

На рис. 1 подані експериментальні та розрахункові значення коефіцієнтів масовіддачі β залежно від числа обертів n . Отримані залежності, які лежать в однаковій площині, дають змогу стверджувати про адекватність запропонованої методики розрахунку коефіцієнта масовіддачі з метою прогнозування інтенсивності процесу сорбції.

Незначне відхилення теоретичних даних від експериментальних пояснюється різницею величини радіальної сепарації твердих частинок біля стінок перемішувача апарату і в центрі, яка характерна для апаратів малого діаметра без відбивних перегородок.

Внаслідок цього явища спостерігається збільшення коефіцієнта масовіддачі порівняно з розрахунковим. Для кореляції даних автори [11] рекомендують вводити поправочний коефіцієнт k_β , значення та визначення якого пов'язане з радіальною неоднорідністю розподілу часток. Автори роботи стверджують, що чим менші розміри апарату, тим вище значення коефіцієнта k_β .

Таким чином, враховуючи поправочний коефіцієнт k_β , значення експериментального коефіцієнта масовіддачі будуть наближатися

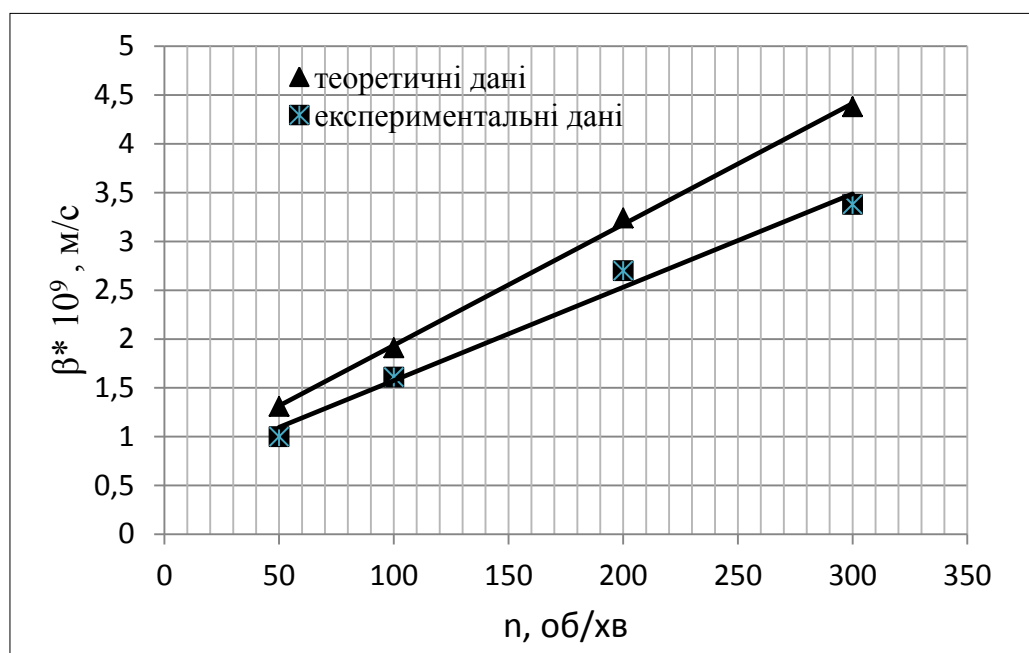


Рис. 1. Залежність числа обертів від коефіцієнта масовіддачі для модельного розчину «полютант – сорбент»

до теоретичного коефіцієнта масовіддачі. Запропонована методика теоретичного визначення β може бути рекомендована для оцінки коефіцієнта масовіддачі в процесі адсорбції на дрібнодисперсній фракції сорбенту, що протікає в зовнішньодифузійній області.

Висновок. Запропоновані математичні моделі дають змогу встановити лімітуючу

стадію процесу сорбції шляхом розрахунку коефіцієнтів дифузії, а також на основі теорії локальної ізотропної турбулентності отримати зовнішньодифузійні параметри, що дає змогу прогнозувати ефективність та економічну доцільність використання природних сорбентів для очищення забруднених рідинних середовищ.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Про затвердження Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року/ Закон України від 21 квітня 2011 року.
2. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев. Наукова думка, 1975. 351 с.
3. Манк В.В., Марцін І.І., Фіалковська Л.В. Про можливість використання природних дисперсних мінералів для відбілювання соняшникової олії. Хімічна промисловість України. 1997. № 4. С. 30–33.
4. Овчаренко Ф.Д. Ионный обмен и поверхностные явления на дисперсных минералах. В кн: Успехи коллоидной химии. М.: Наука. 1973. С. 67–77.
5. Мельник Л. М., Манк В.В., Марцін І.І. Ефективність дії природних дисперсних мінералів в очищенні водно-спиртових розчинів. Наук. пр. Національного університету харчових технологій. 2004. № 15. С. 23–25.
6. Развитие і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого-економічних, туристичних та екоінформаційних систем/ За наук. ред. М.С. Мальованого. Львів, Видавництво Львівської політехніки, 2015. 340 с.
7. Jiahui Qu. Research progress of novel adsorption processes in water purification: Journal of environmental sciences. 2008. Vol. 20. p. 1–13.
8. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / Под ред. проф. А.Н. Плановского. Москва: Химия, 1980. 247 с.
9. Petrus R., Akselrud G., Gumnicki Y., Piantkowski W./Wymiana masy w układzie "ciało stałe – ciecz". Rzeszow, 1998. 365 s.
10. Poroikov V., Filimonov D. Computer-aided prediction of biological activity spectra. Application for finding and optimization of new leads. Rational Approaches to Drug Design. Eds. H.-D. Holtje. W. Sippl, Prous Science. Barcelona, 2002. p.403–407.

11. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. /Перемешивание в жидких средах. Ленинград. Химик, 1984. 336 с.

12. Petrova M.A., Krip I.M., Flowers A.G, Shimchuk T.V., Petrushka I. Sorption of Sr on clay minerals modified with ferrocyanides and hydroxides of transition metals. Radiochemistry. 2008. Vol. 50. Issue 5. P. 502–507.

REFERENCES:

1. Pro zatverdzhennya Zagal'noderzhavnoi programi rozvitku mineral'no-sirovinnoi bazi Ukraïni na period do 2030 roku [On approval of the National program of development of the mineral-raw material base of Ukraine for the period up to 2030]. Zakon Ukraïni vid 21 kvitnya 2011 roku.

2. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. (1975) Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh [Adsorption on clay minerals]. Kiev: Naukova dumka.

3. Mank V.V., Martsin I.I., Fialkovs'ka L.V. (1997) Pro mozhlivist' vikoristannya prirodnykh dispersnykh mineraliv dlya vidbilyuvannya sonyashnikovoï oliï [About the possibility of using natural disperse minerals for whitening sunflower oil]. Khimichna promislovist' Ukraïni. № 4. S. 30–33.

4. Ovcharenko F.D. (1973) Ionny obmen i poverkhnostnye yavleniya na dispersnykh mineralakh [Ion exchange and surface phenomena in dispersed minerals]. V kn: Uspekhi kolloidnoy khimii. M.: Nauka. S. 67–77.

5. Mel'nik L. M., Mank V.V., Martsin I.I. (2004) Efektivnist' diï prirodnykh dispersnykh mineraliv v ochishchenni vodno-spirovnykh rozchiniv [Efficiency of action of natural disperse minerals in purification of water-alcohol solutions]. Nauk. pr. Natsional'nogo universitetu kharkovnykh tekhnologiy. № 15. S. 23–25.

6. Rozvitok i vidtvorennya resursnogo potentsialu sub'ektiv ekologo-ekonomichnykh, turistichnykh ta ekoinformatsyynykh sistem (2015)[Development and reproduction of resource potential of subjects of ecological-economic, tourism and eco-information systems]. Za nauk. red. M.S. Mal'ovanogo. L'viv, Vidavnistvo L'vivs'koï politekhniki. 340 s.

7. Jiuhi Qu. Research progress of novel adsorption processes in water purification: Journal of environmental sciences. 2008. Vol. 20. p. 1–13.

8. Rudobashta, S. P. (1980) Massoperenos v sistemakh s tverdoy fazoy [Mass transfer in systems with a solid phase]. Pod red. prof. A. N. Planovskogo. Moskva: Khimiya. 247 s.

9. Petrus R., Akselrud G., Gumnicki Y., Piantkowski W. Wymiana masy w ukladzie, cialo stale – ciecz". Rzeszow, 1998. 365 s.

10. Poroikov V., Filimonov D. Computer-aided prediction of biological activity spectra. Application for finding and optimization of new leads. Rational Approaches to Drug Design. Eds. H.-D. Holtje. W. Sippl, Prous Science. Barcelona, 2002. p. 403–407.

11. Braginskiy L.N., Begachev V.I., Barabash V.M. (1984) Peremeshivanie v zhidkikh sredakh [Stirring in liquid media]. Leningrad. Khimik. 336 s.

12. Petrova M.A., Krip I.M., Flowers A.G, Shimchuk T. V., Petrushka I. Sorption of Sr on clay minerals modified with ferrocyanides and hydroxides of transition metals. Radiochemistry. 2008. Vol. 50. Issue 5. P. 502–507.