

Ігор М. Петрушка, Олександр І. Мороз, Катерина І. Петрушка
МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧИХ
ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

У статті змодельовано процес очищення стічних вод з метою зменшення антропогенного навантаження на навколишнє середовище та раціонального використання природних ресурсів. Розроблено математичну модель процесу поглинання токсичних забрудників з рідинного середовища промислових підприємств пористою твердою фазою. У результаті моделювання внутрішньо- та зовнішньодифузійного характеру поглинання запропоновано механізм процесу сорбції в системі «рідина-сорбент», який дозволяє прогнозувати інтенсивність очищення забрудненого рідинного середовища.

Ключові слова: сорбція; коефіцієнт дифузії; природний сорбент; стічні води.

Форм. 10. Рис. 2. Літ. 11.

Игорь М. Петрушка, Александр И. Мороз, Катерина И. Петрушка
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В статье смоделировано процесс очистки сточных вод с целью снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду и рационального использования природных ресурсов. Разработана математическая модель процесса поглощения токсических загрязнителей с жидкостной среды промышленных предприятий пористой твердой фазой. В результате моделирования внутренне- и внешнелдифузионного характера поглощения предложен механизм процесса сорбции в системе «жидкость-сорбент», который позволяет прогнозировать интенсивность очистки загрязненной жидкостной среды.

Ключевые слова: сорбция; коэффициент диффузии; природный сорбент; сточные воды.

Ihor M. Petrushka¹, Oleksandr I. Moroz², Kateryna I. Petrushka³
MATHEMATICAL MODELLING OF SAVING
TECHNOLOGIES FOR WASTEWATER TREATMENT

The article presents the mathematical modelling of wastewater treatment aimed at reducing human impact on the environment and rational use of natural resources. The mathematical model of the process of toxic pollutants absorption from liquid medium of industrial enterprises by porous solid phase has been developed. As a result of modelling of internal and external diffusion nature of absorption we propose the mechanism of sorption process in the "liquid-sorbent" system, which allows predicting the intensity of cleaning the contaminated liquid medium.

Keywords: sorption; diffusion coefficient; natural sorbent; waste waters.

Постановка проблеми. Раціональне використання невідновних природних ресурсів для забезпечення екологічної безпеки навколишнього середовища є важливою задачею технологічних процесів. Разом з тим, доцільність впровадження новітніх технологічних розробок має бути економічно обґрунтоване, але й математично спрогнозоване щодо кінетики та механізму масообмінних процесів, який базується на відомих кінетичних залежностях, що дає можливість передбачити та регулювати інтенсивність сорбційних процесів, при цьому раціонально використовувати природний ресурсний потенціал.

¹ National University "Lviv Polytechnics", Ukraine.

² National University "Lviv Polytechnics", Ukraine.

³ National University "Lviv Polytechnics", Ukraine.

Згідно з техніко-економічними розрахунками, наведеними в програмі «Про затвердження загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року», потреба в мінерально-сировинних ресурсах базується на освоєнні новітніх технологій [1].

До такої мінеральної сировини належать і природні сорбенти. Проте їх використання в природоохоронних технологіях (на прикладі бентонітових мінералів) є мізерно мале і складає 4% в порівнянні з іншими галузями, наприклад, ливарне виробництво – 52%, харчова промисловість – 6%, сільське господарство – 18% (рис. 1).

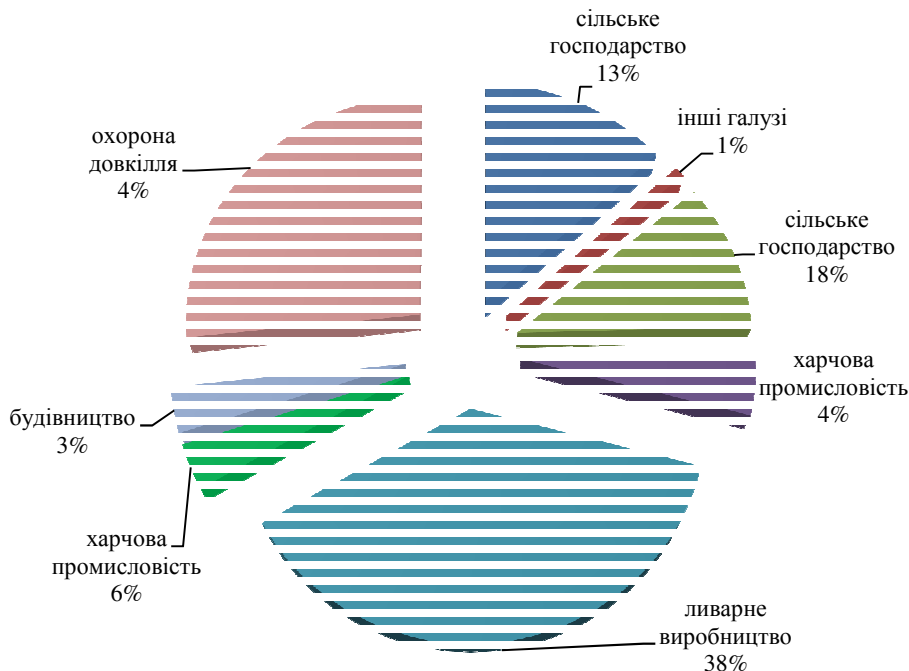


Рис. 1. Використання бентонітовмісних глинистих мінералів у промисловості [1]

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Доцільність, перспективність та ефективність використання природних сорбентів доведена науковими працями таких вчених школи академіка Д.Р. Овчаренка [5; 7] (В.В. Манк [3; 4], Л.М. Мельник [4], Ю.І. Тарасевич [7]).

Завдяки високорозвиненій поверхні пористій структурі такі мінеральні сорбенти, як бентоніт, палигорськіт, глауконіт, проявляють високі адсорбційні, каталітичні та іонообмінні властивості і здатні селективно вилучати з водних розчинів різні класи небезпечних речовин, в т.ч. і радіоактивні ізотопи [4; 5; 9].

Одним із важливих аспектів перспективності використання природних мінералів для потреб різних галузей промисловості є їх нетоксичність. Економічна доцільність використання цих реагентів у різних технологічних процесах зумовлюється:

- можливістю регулювання геометричної структури та хімічної природи поверхні;
- наявністю в Україні достатніх запасів у промислових родовищах і невисокою вартістю мінералів.

Незважаючи на великі запаси природних мінералів, важливою проблемою їх раціонального використання є методи прогнозування кінцевого результату, які базуються на моделюванні механізму процесу сорбції в системі «рідина – тверда фаза».

Метою дослідження є побудова математичної моделі процесу сорбції в системі «рідина – тверда фаза» на основі опису внутрішньо- та зовнішньодифузійного механізму поглинання токсичних речовин з рідинних середовищ, що дозволить прогнозувати кінетику процесу при використанні в якості поглиначів природних дисперсних сорбентів.

Основні результати дослідження. Моделювання механізму селективної здатності природних сорбентів в системі «рідина – тверда фаза» з метою нейтралізації забрудника в основному залежить від перебігу кінетики цих процесів [7; 8; 10]. Проте використання загальновідомих кінетичних рівнянь адсорбції, які описують процес з достатньо довгим часом насичення адсорбенту, якщо тривалість процесу адсорбції є значно меншою від часу дифузії в порах частинок адсорбенту, не дозволяє у повній мірі 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 прийняття до уваги саме цього параметру при розрахунку математичної моделі на основі стандартних кінетичних рівнянь.

Використання традиційних методів розрахунку швидкості масообмінних процесів на основі експериментальних даних – це довготривалий та трудомісткий процес з достатньо великою похибкою експерименту. Тому застосування нестандартних підходів до 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 дозволяє встановити швидкість досягнення рівноваги, максимальну сорбційну ємність адсорбенту для певного складу розчину, механізм сорбційного процесу та розрахувати коефіцієнти дифузії масообмінного процесу [9; 11].

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

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

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.

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

де t – час сорбції, с; $D_{\text{вн}}$ – коефіцієнт внутрішньої дифузії, м²/с; R – радіус частинки, м; ρ_s – густина твердої пористої фази, кг/м³; ε_p – пористість частинки, м³/м³.

Таким чином, коефіцієнт внутрішньої дифузії визначається за залежністю:

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

де μ_n – корені характеристичного рівняння; α – коефіцієнт заповнення пор адсорбента забрудником, який визначається за формулою:

$$\alpha = \frac{VC_0}{mq_0} = \frac{V}{mK}. \quad (4)$$

Розрахувавши коефіцієнт внутрішньої дифузії та коефіцієнт масовіддачі, можна оцінювати лімітуючу стадію процесу сорбції з розчину токсичного компонента твердою пористою фазою на основі числового значення критерія Біо.

Оскільки найбільш важливою для зовнішньодифузійних процесів є площа поверхні сорбента, величину загальної поверхні всіх частинок для кожної із фракцій визначали за залежністю:

$$N_{\text{ч1}} = \frac{6 \times m_{\text{ч1}}}{\pi \times d_c^3 \times \rho_{\text{ч}}}, \quad (5)$$

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

Загальна маса частинок рівна сумі мас частинок окремих фракцій:

$$\sum_n^{n=1} N = N_{\text{ч1}} + N_{\text{ч2}} + N_{\text{ч3}} + N_{\text{ч4}}. \quad (6)$$

Середній діаметр частинок сорбенту визначали з залежності:

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

Гідродинаміку процесу сорбції можна змінювати шляхом перемішування, в 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 по мірі наближення до границі розділу фаз [2; 10]. Тобто у турбулентних потоках зовнішньої фази перенесення речовини відбувається в основному шляхом міграції елементарних вихорів, які переміщують макроскопічні об'єми середовища, створюючи хаотичний перерозподіл твердої фази. В даному випадку розрахунок коефіцієнту 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 коефіцієнту 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 [2].

Згідно з цією методикою, коефіцієнт масовіддачі β_p може бути розрахований з врахуванням таких важливих чинників, як питома енергія дисипації твердої дисперсії, а відповідно і фізико-хімічних характеристик середовища та гідродинамічних і геометричних параметрів процесу перемішування:

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

де ε_0 – питома енергія дисипації – $\varepsilon_0 = \frac{N}{\rho \times V}$; ν – кінематична в'язкість рідини, м²/с; $Sc = \frac{\nu}{D}$ – число Шмідта; D – коефіцієнт дифузії забрудника в розчині, м²/с.

Коефіцієнт дифузії забрудника в розчині визначали за залежністю Уїлка-Чанга [2]:

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

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

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

$$N = K_N \times \rho \times n^3 \times d_M^5, \quad (10)$$

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. 2 представлено експериментальні та розрахункові значення коефіцієнтів масовіддачі β в залежності від числа обертів n . Отримані залежності, які лежать в однаковій площині, дозволяють 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 перемішувального апарату і в центрі, яка характерна для апаратів малого діаметру без відбивних перегородок.

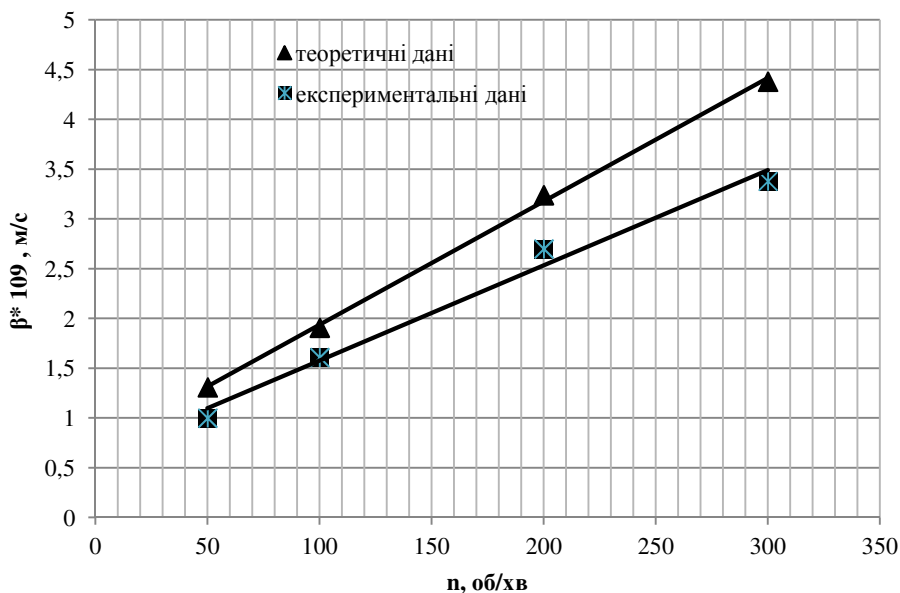


Рис. 2. Залежність числа обертів від коефіцієнта масовіддачі для модельного розчину «забрудник – сорбент», авторська розробка

Внаслідок цього явища спостерігається збільшення коефіцієнту масовіддачі в порівнянні з розрахунковим. Для кореляції даних автори [9] 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 коефіцієнту масовіддачі будуть наближатись 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 дозволяє прогнозувати ефективність та економічну доцільність використання природних сорбентів для очищення забруднених рідинних середовищ.

1. Про затвердження Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року: Закон України від 21.04.2011 // zakon.rada.gov.ua.

2. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах. – Ленинград: Химик, 1984. – 336 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. Мельник Л.М., Манк В.В., Марцін І.І. Ефективність дії природних дисперсних мінералів в очищенні водно-спиртових розчинів // Наук. пр. Нац. ун-ту харч. технологій.— 2004.— №15. — С. 23–25.
5. Овчаренко Ф.Д. Ионный обмен и поверхностные явления на дисперсных минералах // Успехи коллоидной химии. — М.: Наука, 1973. — С. 67–77.
6. Рудобахта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / Под ред. проф. А.Н. Плавновского. — М.: Химия, 1980. — 247 с.
7. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. — К.: Наукова думка, 1975. — 351 с.
8. Jiuhi, Q. (2008). Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20: 1–13.
9. Petrova, M.A., Krip, I.M., Flawers, A.G., Shimchuk, T.V., Petryshka, I.M. (2008). Sorption of Sr on clay minerals modified with ferrocyanides and hydroxides of transition metals. *Radiochemistry*, 50(5): 502–507.
10. Petrus, R., Akselrud, G., Gumnicki, Y., Piantkowski, W. (1998). Wymiana masy w układzie "ciał stałe-ciecz". Rzeszow. 365 p.
11. Poroikov, V., Filimonov, D. (2002). Computer-aided prediction of biological activity spectra. Application for finding and optimization of new leads. In: *Rational Approaches to Drug Design*. Eds. H.-D. Holtje, W. Sippl (pp. 403–407). Prous Science, Barcelona.

Стаття надійшла до редакції 19.10.2015.