6. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. — М.: Мир, 1982. — 176 с.
7. Соколов И.М. Размерности и другие критические показатели в теории протекания. // УФН. — 1986. — Т. 150, вып. 2. — С. 221-255.
8. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
9. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: ИКИ, 2002. – 656 с.
10. Герега А.Н. Моделирование кластерных структур в материале: силовые поля и дескрипторы. // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16, №5. – С. 87-93.
11. Herega A.N. Physical aspects of the processes self-organization in composites. 1. Simulation of percolation clusters phases and inner boundaries. // Journal on Composite Mechanics and Design. – 2013. – V. 19, №3. – P. 406-419.
12. Herega A.N. Physical aspects of the processes self-organization in composites. 2. Structure and interaction of inner boundaries. // Journal on Composite Mechanics and Design. – 2013. – V. 19, №4. – P. 525-534.

УДК 504.064+628.316.12

МЕТОДИ ПРОГНОЗУВАННЯ СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ

Петрушка І.М., д-р. техн. наук, професор, Мальований М.С., д-р. техн. наук, професор,
Ятчишин Ю.Й., канд. техн. наук., доцент,
Петрушка К.І., аспірант
Національний університет «Львівська політехніка»,
Інститут екології, природоохоронної діяльності та туризму ім. В. Чорновола, м. Львів.

Розроблена математична модель масообмінного процесу адсорбції на прикладі синтетичних барвників природними дисперсними сорбентами з використанням теорії локальної ізотропічної турбулентності та гелевої моделі. Отримані емпіричні рівняння розрахунку коефіцієнтів внутрішньої та зовнішньої дифузії

The mathematical model of adsorption mass transfer processes on the example of synthetic dyes natural dispersed sorbents using the theory of local isotropic turbulence and gel model. The empirical equation calculation factors internal and external diffusion

Ключові слова: адсорбент, барвник, кінетика, дифузія.

1. Вступ

Можливість передбачити та регулювати інтенсивність сорбційних процесів дозволяє в значній мірі підвищити ефективність використання сорбентів, зокрема в природоохоронних технологіях.

Моделювання механізму селективної здатності природних сорбентів в системі «рідина-тверда фаза» в основному залежать від кінетики цих процесів. Якщо час циклу адсорбції є значно меншим від часу дифузії в частинках адсорбенту, проблематичним стає використання відомих кінетичних рівнянь адсорбції, які описують процес з достатньо довгим часом насичення адсорбенту. Окрім цього, з огляду на невеликий ступінь насичення адсорбенту за короткий час, дифузійний опір в частинці може бути настільки малий, що найбільш значний опір створюється в зовнішньодифузійній області. Це спричиняє необхідність прийняття до уваги саме цього параметру в кінетичних рівняннях.

Експлуатаційні властивості неорганічних сорбентів в значній мірі залежать не тільки від форми їх кристалічної решітки, але і форми елементарної частинки, гранулометричного складу та коефіцієнту заповнення пор. Дослідження кінетики сорбційних процесів базується на стадіях, які розділені між собою в часі і просторі.

Промислові адсорбційні процеси протікають найчастіше в асоціаціях частинок, розміри яких є кратними кільком діаметрам зерен адсорбенту. Більшість теорій, які використовуються для побудови математичної моделі масообміну процесу адсорбції на зерні адсорбенту та встановлення швидкості адсорбційного процесу, допускають, що адсорбція проходить на доступній для рідини границі фаз «рідина – тверде тіло». Поверхня цієї границі фаз складається як із зовнішньої поверхні частинки сорбенту, так і з поверхні його пор. Кінетична характеристика сорбенту пов'язана з пористістю частинки адсорбенту, а сумарна швидкість процесу визначається швидкістю лімітуючої стадії.

Використання традиційних методів розрахунку швидкості масообмінних процесів це довготривалий та трудомісткий процес з достатньо великою похибкою експерименту. Тому використання нестандарт-

них 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 прямих барвників з стічних вод дозволяє встановити швидкість досягнення рівноваги, максимальну сорбційну ємність адсорбенту для певного складу розчину, механізм сорбційного процесу та розрахувати коефіцієнти дифузії масообмінного процесу.

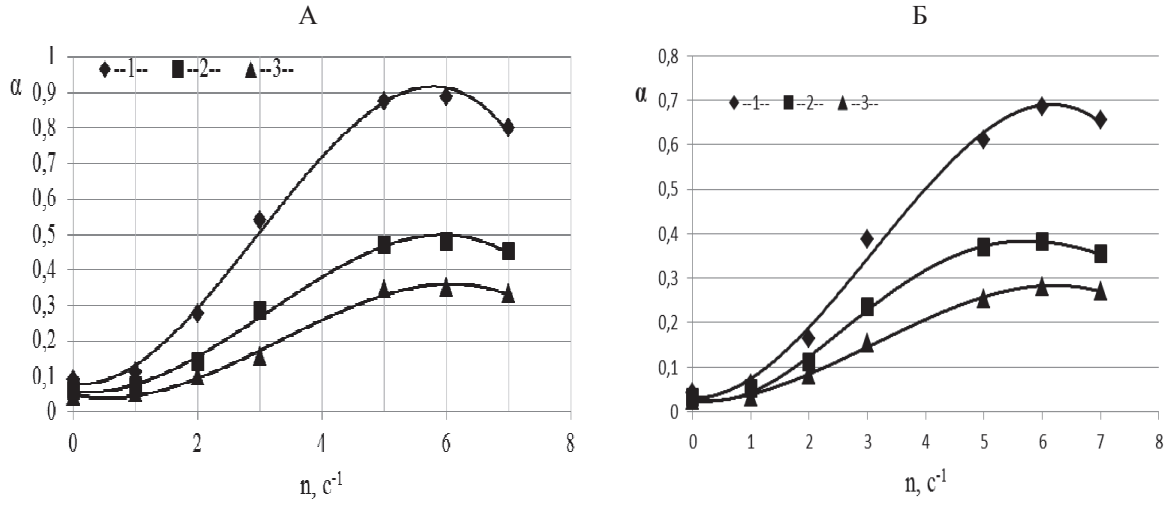
2. Мета роботи

Розробити математичну модель внутрішньодифузійної кінетики адсорбції на прикладі синтетичних барвників природними сорбентами з використанням теорії локальної ізотропної турбулентності та методу обмеженого об'єму на основі гелевої моделі з метою розрахунку коефіцієнтів внутрішньої та зовнішньої дифузії.

3. Результати дослідження та їх теоретична інтерпретація

Для вивчення кінетики сорбції прямих барвників з стічних вод природними сорбентами використовували реактор з мішалкою. В реактор поміщали приготовлений розчин з концентрацією барвника – 10мг/л. Аналіз всіх розчинів проводився фотоелектроколориметричним методом. Концентрацію сорбата у всіх точках розчину і безпосередньо на поверхні сорбенту при даних числах обертів лопатевої мішалки приймали постійною, тобто розглядали дифузію з погляду ідеального перемішування. Даний метод дозволяє з високою точністю визначити транспорт маси речовини з розчину до поверхні сорбенту при відсутності, або незначному впливі дифузійного пограничного шару на дифузію [2].

Відомо, що гідродинамічні характеристики не значно впливають на інтенсивність внутрішньодифузійних процесів адсорбції, які проходять поровому просторі адсорбенту [6]. Нами проведені теоретичні розрахунки коефіцієнта заповнення пор в природних сорбентах прямими барвниками (рис.1) в залежності від числа обертів мішалки на основі розробленої математичної моделі з врахуванням ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії [3]. Гранулометричний склад сорбентів та розподіл по фракціях однаковий.

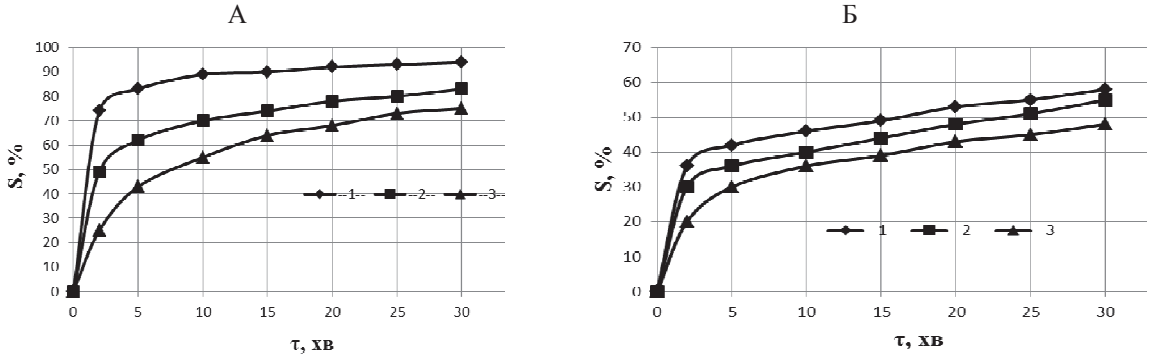


1-глауконіт; 2 –палигорськіт; 3 – активований бентоніт прямими барвниками відповідно: А - аніонним червоним 8С; Б – активним алим 4ЖТ

Рис. 1 – Вплив числа обертів мішалки на коефіцієнт заповнення пор адсорбента

З представленої графічної залежності видно, що максимальний коефіцієнт заповнення пор прямими барвниками для природніх адсорбентів досягається при n=5 c^{-1}.

Встановлення механізму кінетики сорбції є складним завданням і вимагає обліку всіх чинників, що впливають на швидкість масообміну, зокрема діаметр зерна адсорбенту, швидкості перемішування і інш. Попередньо визначений оптимальний безперервний режим перемішування дозволяє досягнути степені сорбції до 94 % прямих барвників з стічних вод природними сорбентами (рис.2).



1-глауконіт; 2 - палигорськіт; 3 – активований бентоніт.

Рис. 2 – Кінетика сорбції прямих барвників (А - аніонного червоного 8С; Б – активного алого 4ЖТ) природними сорбентами

На основі графічних залежностей, розрахункових ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії та форми кінетичних кривих можна стверджувати, що процес з зовнішньодифузійного, або змішаного, переходить у внутрішньодифузійний, який характеризується числом Біо (Bi→∞).

Проте надійні відомості про механізм дифузії дає метод переривання або так званої "кінетичної пам'яті" [1,2].

На рис. 3 представлені кінетичні криві сорбції барвників на прикладі активованого бентоніту в дослідах з перериванням перемішування через 5 хв. тривалістю в 10 хв. (Δt=10хв). Градієнти концентрації в зерні адсорбенту вирівнюються протягом часу переривання контакту сорбента і розчину, тобто, коли процес дифузії сповільнюється. Тому після відновлення контакту швидкість обміну виявляється більшою в порівнянні з швидкістю, котра була до переривання. Таким чином зростання швидкості сорбції служить стверджуючим фактором внутрішньодифузійного процесу, що підтверджуєтьсяна рис. 3.

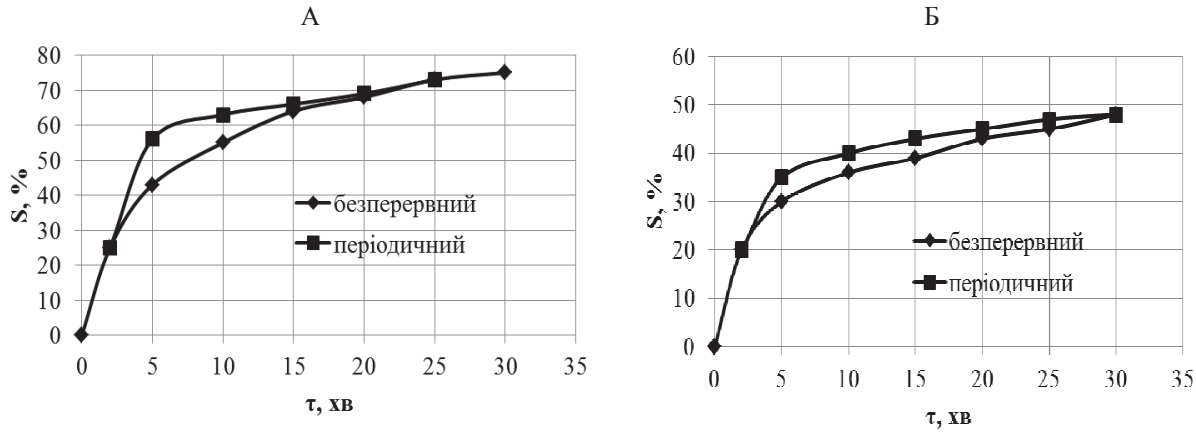


Рис. 3 – Кінетичні криві сорбції барвників (А - аніонного червоного 8С; Б – активного алого 4ЖТ) активованим бентонітом при змінних режимах перемішування

Для розрахунку степені досягнення адсорбційної рівноваги (*F*) використовували модель гелевої дифузії з обмеженого об'єму в елементарну частинку адсорбента кулястої форми [2].

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

де: $D_{вн}$ – коефіцієнт дифузії, м^2/с;

t – час сорбції, хв.;

R^2 – радіус зерна адсорбенту, м.

Необхідно відзначити, що степенева залежність частково характеризує критерій Фур'є.

$$\mathrm{Fo} = \frac{D \cdot t}{R^2} \tag{2}$$

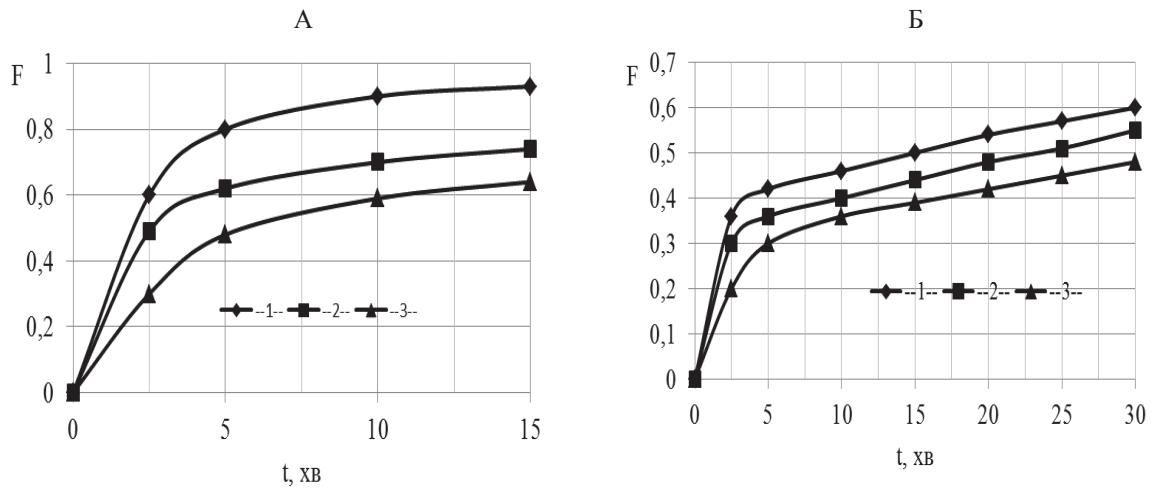
При цьому розрахунок коефіцієнта внутрішньої дифузії проводився на основі розробленої математичної моделі [3], в якій τ представляє собою безрозмірний час і є аналогом числа Фур'є.

Цей час визначається:

$$\tau = \frac{D_{вн} * \mathrm{t}}{R^2} * \frac{\varepsilon_p}{1-\varepsilon_p} * \frac{C_0}{\rho_S * q_0} \tag{3}$$

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

$$D_{вн} = \frac{tg\alpha * R^2}{\mu_n^2} * \frac{\varepsilon_p}{1-\varepsilon_p} * \frac{C_0}{\rho_S * q_0} \tag{4}$$



1-глауконіт; 2 - палигорськіт; 3 – активований бентоніт

Рис. 4 – Кінетичні криві сорбції прямих барвників (А - аніонного червоного 8С; Б – активного алого 4ЖТ) природними сорбентами

Характер кінетичних кривих на рис.4 підтверджують домінуючий механізм внутрішньої дифузії при адсорбції прямих барвників з стічних вод природними дисперсними сорбентами.

Для прогнозування зовнішньодифузійного процесу використовували теорію локальної ізотропічної турбулентності

В [7] наводиться методика розрахунку теоретичного коефіцієнта масовіддачі на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями для випадку розчинення твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного порганичного шару. Відповідно до цієї теорії коефіцієнт масовіддачі β_p розраховується за залежністю [7]:

$$\beta_p = 0{,}267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{-\frac{3}{4}} \tag{5}$$

де ε_0 – питома енергія дисипації;
ν – кінематична в'язкість рідини, м2/с;
$Sc = \frac{\nu}{D}$ – число Шмідта;
D – коефіцієнт дифузії барвника в розчині, м^2/с.

Коефіцієнт дифузії забрудника в розчині визначали за залежністю Уілкі і Чанга:

$$D_p = 7{,}4 \cdot 10^8 \cdot \frac{T(x \cdot M_{води})}{\mu \cdot \upsilon^{0,6}} \tag{6}$$

де: T – температура, К; x – початкова концентрація забрудника у воді, г/дм^3; $M_{води}$ – молекулярна маса води; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості води, Па*с; v - об'ємна молекулярна маса забрудника,

$см^3$/моль.

Таким чином, отримані залежності дозволяють в повній мірі прогнозувати механізм масообмінного процесу сорбції забрудників з стічних вод природними сорбентами..

Література

1. Пимнева Л.А. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4Пх2 [Текст]/ Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 4. – С. 24 – 28.
2. Туницкий Н.Н. Методы физико-химической кинетики. [Текст]/ Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. – М.: Химия, 1972. – 198 с.
3. Петрушка І.М. Внутрішньодифузійна кінетика процесу адсорбції барвників природними сорбентами [Текст] / І.М. Петрушка // Восточно-европейский журнал передовых технологий.- 2011.-№4/б (52).- С.15-17.
4. Petrus R., Wymiana masy w ukladzie „cialj stale-ciecz" [Текст]/ Akselrud G., Gumnicki Y., Piantkowski W. – Rzeszow, 1998.-365p.
5. Петрусь Р. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів [Текст]/ Мальований М., Варчол Й., Одноріг З., Петрушка І., Леськів Г // Хімічна промисловість України. – 2003. – №2 (55). – С. 20–22.
6. Дубинин М.М. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами [Текст] / М.М. Дубинин, В.А. Астахов // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971. №1. С.5-28.
7. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких середах [Текст] / Л.Н. Брагинский, В.И. Бегачев, В.М. Барабаш - Ленинград: Химик, 1984.- 336 с.

УДК 628.312:543:34, 628.32, 628.35

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ОБЛАСТИ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Радченко Н.Л. с.н.с.
Інститут технічної теплофізики НАН України (ІТТФ), м. Київ

В статье представлены результаты литературного обзора новейших разработок в области очистки промышленных сточных вод, а также осветлена последняя разработка в этой области Института технической теплофизики НАНУ – это технология и оборудование для безреагентной нейтрализации кислых конденсатов продуктов сгорания природного газа в отопительных и промышленных котельных.

The article presents the results of a literature review recent developments in the treatment of industrial waste water, as well as the latest developments in the field the Institute of Engineering Thermophysics it is technology and equipment for nonchemical neutralize acidic condensates of the combustion products gas in heating and industrial boilers.

Ключевые слова: нейтрализация, окислительные процессы, ультразвуковая очистка, фотокаталитические процессы, озонирование, электрохимические процессы, ферратная и персульфатная очистка.

Вопросу очистки воды уделяется все большее внимание, как в Украине, так и во всем мире. В особенности остро стоит вопрос очистки сточных вод образующихся в результате работы предприятий черной металлургии, химической, целлюлозно-бумажной, машиностроения. На сегодняшний день особое внимание уделяется развитию новых направлений в очистке и нейтрализации загрязненных промышленных стоков. Это связано с тем, что применяемые в настоящее время традиционные методы очистки бытовых и промышленных сточных вод часто не удовлетворяют уровню качества обработки и не отвечают современным экологическим требованиям. Среди прогрессивных направлений необходимо выделить технологии основанные на окислительных процессах (АОР – англ. Advanced oxidation process). К ним относят ряд методов, в частности, плазменный, мокрое окисление, окисление в суперкритической воде, фотокаталитические процессы, озонирование, варианты процесса Фентона, электрохимические методы, метод обработки ферратами и персульфатами. Среди перспективных направлений также следует выделить метод магнитной очистки. Кроме перечисленных методов очистки в последнее время проводятся