

сти могут быть вызваны целым рядом причин, не связанных с явлением движения пустот, например, систематическая добыча руды в карьере. Поэтому "нулевой уровень" необходимо изредка обновлять.

Выводы

1. Внедрение подсистемы "Страж" позволит увеличить вероятность обнаружения наличия ЭП даже на ранних стадиях их эволюции и необходимую информацию для локализации ЭП и получения и определения ее количественных параметров с высокой степенью достоверности.

2. Эта информация может быть использована для выполнения минимизации количества диагностических скважин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сазонов В.А., Сосик Д.И. Геофизика в маркшейдерском деле Сазонов В.А., Сосик Д.И. – М.: Недра, 1989. – 120 с.
2. Гравирозведка. Справочник геофизика / [ред Мудрецовою Е.А.]. – М.: Недра, 1990. – 608 с.
3. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Методы решения некорректных задач / Тихонов А.Н., Самарский А.А. – М.: Наука, 1986. – 288 с.
4. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравне-

- ния: методы, алгоритмы, программы / Верлань А.Ф., Сизиков В.С. – К.: Наукова думка, 1986. – 544 с.
5. Козикова Т.П., Смолянский П.С. Адаптивный способ решения обратной задачи гравирозведки для двухкомпонентной среды / Козикова Т.П., Смолянский П.С. – Математическое моделирование. – 2013. №1(28). С 35–39.
 6. Смолянский П.С., Козикова Т.П., Исследование математических методов решения гравиметрической задачи для локализации пустот/ Смолянский П.С., Козикова Т.П. – Вісник Кременчуцького національного університету. – 2013. – №4(81). – С. 69–75.
 7. Старостенко В.И. Устойчивые численные методы в задачах гравиметрии / Старостенко В.И. – К.: Наукова думка, 1978. – 228 с.
 8. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач / Васильев Ф.П. – М.: Наука, 1980. – 520 с.
 9. Маловичко А.К., Костицын В.И. Гравирозведка / Маловичко А.К., Костицын В.И. – М.: Недра, 1992. – 357 с.
 10. Козикова Т.П., Смолянский П.С., Численные методы локализации эволюционирующих пустот / – Козикова Т.П., Смолянский П.С. Вісник Кременчуцького національного університету, 2015. – Випуск 1(90). – Ч.1. – С. 43–50.

пост. 20.12.2016

А.І. ТРИКІЛО, к.т.н., доцент
Д.О. ЄЛАТОНЦЕВ, аспірант,
Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 2

У статті виконано кластерний аналіз експериментальних даних отриманих при флотаційній очистці фенольних стічних вод із застосуванням бентонітової глини з додавкою катіонного флокулянту. Показано, що в межах кожного з кластерів ефективність очистки визначається закономірностями процесу адсорбції. Процес адсорбції смолистих речовин бентонітом описано згідно з теорією БЕТ.

Постановка проблеми

В ході подальшого аналізу масиву дослідних даних [1] виділено два кластери, перший з яких відповідає неоптимальним поєднанням доз флокулянту і бентоніту, в результаті чого залишкова концентрація смолистих речовин залишається надмірною. Другий кластер — область низьких концентрацій смолистих речовин в очищеній воді, виділяється при оптимальних і близьких до них дозах реагентів. Кластеризація масиву даних зображена на рис. 1, де по осі y відкладені значення залишкової концентрації смолистих речовин, а по осі x — номери окремих експериментів.

Можна припустити, що у межах кожного з кластерів процес очистки протікає за дещо відмінними механізмами: низький ступінь очистки пояснюється недостатньою або, навпаки, занадто великою дозою бентоніту або флокулянту, що перешкоджає утворенню смоловмісного шламу як при високих, так і при стандартних початкових концентраціях смолистих речовин.

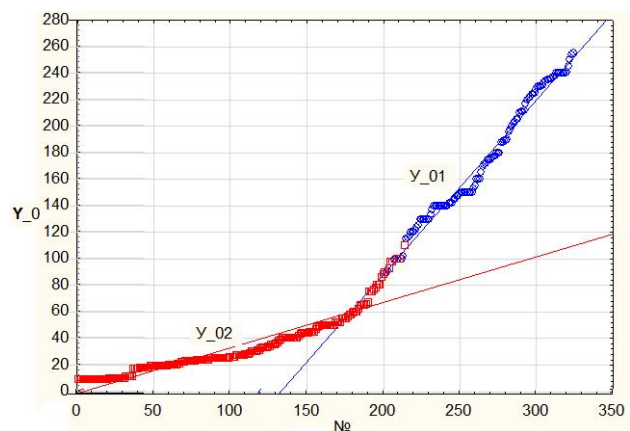


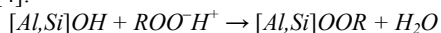
Рис. 1. Кластеризація масиву дослідних даних

Аналіз останніх досліджень та публікацій

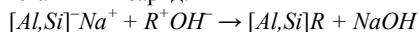
Адсорбцію полімеру на твердих частках, котрі мають аналогічний за знаком електричний заряд, пояснюють наявністю аномально заряджених ділянок поверхні [2]. Припускають, що поверхня часток неоднорідна і на ній наявні місця з різним за величиною та знаком термодинамічним потенціалом. Адсорбція полімеру протікає в результаті електростатичного тяжіння тільки у місцях з зарядом, протилежним заряду полімеру.

Вельми суттєвою причиною адсорбції макромолекул є утворення водневих зв'язків. Їх утворення спостерігалось при адсорбції звичайного та гідролізованого поліакриламиду або його сополімерів на бентоніті, каолініті та інших мінералах, котрі здатні утворювати водні суспензії [3]. Не менш важливим є факт утворення ковалентних зв'язків. Можливість їх утворення відмічають у випадку протікання реакції карбоксильних груп гідролізованого поліакриламиду з глинистими мінералами, котрі містять кальцій.

У деяких випадках адсорбція спостерігається в результаті іонного обміну (катионного чи аніонного). Аніонний обмін протікає в результаті заміщення гідроксильних груп алюмосилікатів аніонними групами полімерів [4]:



Катионний обмін протікає на зруйнованих ділянках кристалічної решітки глинистих мінералів, котрі мають негативний заряд:



Іншою причиною катионного обміну може бути некомпенсований заряд решітки деяких глинистих мінералів (наприклад, монтморилоніту).

Формулювання мети дослідження

Встановити фізичну сутність механізму очистки стоків бентонітовою глиною із добавкою флокулянту та кількісно охарактеризувати процес шляхом обчислення констант з рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ.

Виклад основного матеріалу

Кореляційний аналіз кластерів дозволив виявити значимі параметри впливу на процес. При цьому, як видно з таблиці 1, в межах першого кластеру значимими параметрами є доза бентонітової глини і початкова концентрація смолистих речовин, а у рамках другого — показник рН і доза бентонітової глини.

Таблиця 1. Коефіцієнти парної кореляції кластерів

Відмічені кореляції значимі на рівні $p < 0,05000$					
	x1	x2	x3	x4	x5
У_01	0,01	-0,17	-0,02	-0,23	0,77
У_02	0,01	0,14	-0,10	-0,28	-0,02

У таблиці 1: x1 — температура фенольної стічної води, °С; x2 — рН фенольної стічної води; x3 — доза флокулянту, мг/дм³; x4 — доза бентонітової глини, мг/дм³; x5 — початкова концентрація смолистих речовин, мг/дм³.

Для кожного кластеру були виведені рівняння регресії:

$$\begin{aligned} \ln Y_{01p} = & 6261,3488 - 0,01616 \cdot x_1 - 1,79273 \cdot x_2 + 0,24343 \cdot x_3 + \\ & + 0,00397 \cdot x_4 - 52,07556 \cdot x_5 - 0,00034 \cdot x_1^2 + 0,11203 \cdot x_2^2 + \\ & + 0,01197 \cdot x_3^2 + 0,00001 \cdot x_4^2 + 0,10415 \cdot x_5^2 + 0,00224 \cdot x_1 \cdot x_2 + \\ & + 0,00199 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,00006 \cdot x_1 \cdot x_4 + 0,00006 \cdot x_1 \cdot x_5 - \\ & - 0,06099 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,00183 \cdot x_2 \cdot x_4 + 0,00048 \cdot x_2 \cdot x_5 + \\ & + 0,00001 \cdot x_3 \cdot x_4 + 0,00001 \cdot x_3 \cdot x_5 + 0,00001 \cdot x_4 \cdot x_5 \end{aligned} \quad (1)$$

Середня відносна похибка рівняння становить 9,7 % із стандартним відхиленням 6,4 %.

$$\begin{aligned} \ln Y_{02p} = & -44,22962 + 0,04222 \cdot x_1 + 13,69699 \cdot x_2 - 3,88072 \cdot x_3 - \\ & - 0,04044 \cdot x_4 + 0,01699 \cdot x_5 - 0,00026 \cdot x_1^2 - 0,90389 \cdot x_2^2 + \\ & + 0,25340 \cdot x_3^2 + 0,00007 \cdot x_4^2 - 0,00003 \cdot x_5^2 - 0,00353 \cdot x_1 \cdot x_2 - \\ & - 0,00108 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,00005 \cdot x_1 \cdot x_4 + 0,00002 \cdot x_1 \cdot x_5 + \\ & + 0,22709 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,00205 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0,00045 \cdot x_2 \cdot x_5 - \\ & - 0,00063 \cdot x_3 \cdot x_4 + 0,00015 \cdot x_3 \cdot x_5 + 0,00001 \cdot x_4 \cdot x_5 \end{aligned} \quad (2)$$

Середня відносна похибка рівняння становить 7,3 % із стандартним відхиленням 5,2 %.

У даній роботі виходили з припущення, що основним процесом, котрий зумовлює очищення фенольної води в цілому є адсорбція. Процес адсорбції характеризується ізотермою сорбції — зміною кількості адсорбованої речовини в залежності від її рівноважної концентрації в розчині. При адсорбції може утворюватися моно- або полімолекулярний шари адсорбованої речовини.

На сьогодні найбільш вдалою і корисною у практичних дослідженнях є теорія Брунауера, Еммета і Теллера (скорочено — БЕТ). Основні положення цієї теорії:

1. На поверхні адсорбента знаходиться певна кількість рівноцінних у енергетичному відношенні центрів, здатних утримувати молекули адсорбату.
2. Взаємодією сусідніх молекул у першому й наступних шарах адсорбованих молекул нехтують.
3. Кожна молекула попереднього адсорбованого шару є потенційним центром адсорбції наступного шару.
4. Всі адсорбовані молекули, починаючи з другого шару полімолекулярної системи і надалі, мають однакову суму станів, причому таку саму, як і в рідкому стані.

Аналітичний вираз ізотерми адсорбції стосовно до наявної системи приймає вигляд [5]:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{K \cdot \frac{C}{C_0}}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot [1 + (K-1) \cdot \frac{C}{C_0}]} \quad (3)$$

де K — константа, що характеризує енергію взаємодії першого шару молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту; A — кількість речовини, котра сорбована одиницею маси адсорбента (абсолютна адсорбція), моль/г; A_{∞} — граничне значення адсорбції (при утворенні насиченого мономолекулярного шару), моль/г; C/C_0 — відносна концентрація смолистих речовин, моль/дм³.

Це рівняння добре описує реальні S-подібні ізотерми адсорбції. Крім того, теорія БЕТ дозволяє визначити питому поверхню адсорбенту. Так, перший перехід від кривої частини на прямолінійну ділянку відповідає умові утворення насиченого мономолекулярного шару, а подальший хід ізотерми — формуванню полімолекулярної структури (рис. 2).

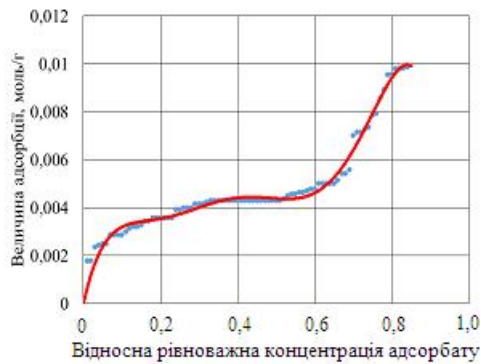


Рис. 2. Ізотерма адсорбції смолистих речовин бентонітом

Встановлено, що характер зміни адсорбції визначається відносною концентрацією C/C_0 адсорбату. Рівняння (3), задля знаходження величин K і A_∞ , часто представляють у лінійному вигляді:

$$\frac{C}{C_0(1-\frac{C}{C_0})} = \frac{1}{A_\infty \cdot K} + \frac{K-1}{A_\infty \cdot K} \cdot \frac{C}{C_0} \quad (4)$$

Відрізок, котрий дорівнює початку прямої по осі ординат, визначає перший доданок формули (4), а тангенс кута нахилу прямої до осі x — множник при другому доданку (див. рис. 3).

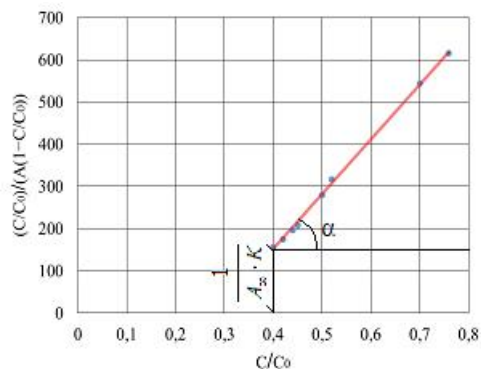


Рис. 3. Лінеаризована ізотерма адсорбції смолистих речовин у координатах БЕТ

Вирішивши задану формулою (4) і рис. 3 систему рівнянь з двома невідомими, обчислено $A_\infty = 0,0057$ моль/г і $K = 1,0059$.

Якщо для точки переходу на прямолінійну ділянку визначити кількість молекул адсорбату, поглинутого одним грамом адсорбенту, і знайти площу, яку займає одна молекула адсорбату, то можна обчислити питому поверхню за формулою [6]:

$$S_m = A_\infty N_A \omega_m, \quad (5)$$

де S_m — питома площа поверхні адсорбенту, m^2/g ; A_∞ — граничне значення адсорбції, моль/г; N_A — число Авогадро, $6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; ω_m — площа молекули адсорбату, Å^2 .

Обчислена за формулою (5) питома площа поверхні натрієвого бентоніту, за умови, що середня площа молекул смолистих речовин дорівнює 85 Å^2 [7], становить: $S_m = 2918 \text{ m}^2/g$. Таке велике значення S_m можна

пояснити тим, що адсорбція відбувалась у присутності флокулянту, що і спотворило результат. Адже в такому разі центрами адсорбції часточок смолистих речовин виступали не тільки окремі ділянки поверхні бентоніту, а також і безпосередньо макромолекули поліакриламід, закріплені на них (так звані «вторинні центри»).

Якщо представити рівняння Вант-Гоффа у вигляді

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (6)$$

то матимемо змогу визначити основні енергетичні параметри адсорбції: енергію Гіббса, ентальпію і ентропію [6,8].

Усі зазначені вище енергетичні параметри пов'язані співвідношенням

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S. \quad (7)$$

Зміна енергії Гіббса розраховується за рівнянням

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (8)$$

де K — константа адсорбції.

Враховуючи, що ΔH слабко залежить від температури, після інтегрування рівняння (6) одержимо

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \quad (9)$$

Вираз (9) є рівнянням прямої в координатах $\ln K$ — $1/T$ (див. рис. 4), а кутовий коефіцієнт цієї прямої — $\text{tg } \alpha$ дорівнює співвідношенню $(-\Delta H/R)$:

$$-\frac{\Delta H}{R} = \text{tg } \alpha, \quad (10)$$

звідки одержуємо:

$$\Delta H = -R \cdot \text{tg } \alpha. \quad (11)$$

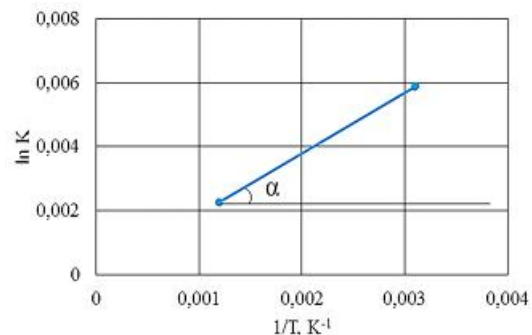


Рис. 4. Залежність константи адсорбції від оберненої температури

Ентропію процесу адсорбції, за рівнянням БЕТ, легко розрахувати з використанням виразу (7), якщо відомі ΔH і ΔG :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\Delta H + RT \ln K}{T}. \quad (12)$$

Енергетичні параметри (температуру дослідів варіювали у межах 318-328 К) адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною з добавкою флокулянту зведені у таблицю 2.

Таблиця 2. Енергетичні параметри адсорбції

Позначення	ΔG	ΔH	ΔS		
Розмірність	Дж/моль		Дж/моль·К		
			318 К	323 К	328 К
Значення	-15,79	-4,99	$34 \cdot 10^{-3}$	$33 \cdot 10^{-3}$	$32 \cdot 10^{-3}$

Абсолютне значення ентальпії адсорбції (менше 40 Дж/моль) вказує на фізичний характер процесу [8], а від'ємна величина енергії Гіббса — на те, що процес протікає самовільно. Також, зважаючи на негативне значення ΔH , зроблено висновок, що процес є екзотермічним. В цілому, отримані дані свідчать про те, що переважна більшість смолистих речовин адсорбується за механізмом фізичної адсорбції, ймовірно, шляхом Ван-дер-Ваальсової взаємодії, і тільки незначна їх частина — завдяки силам електростатичної взаємодії.

У даному дослідженні мало місце явище сумісної адсорбції з фенольної стічної води смолистих речовин, різних фонових і розчинених забруднень (в тому числі завислих часточок коксу, напівкоксу і т.п.) із адсорбцією макромолекул поліакриламідів на поверхні бентонітової глини. Причому, внаслідок одночасного зчеплення окремих часток набухлого (гідратованого) бентоніту цими макромолекулами, утворювались крупні і міцні агломерати забруднень, котрі швидко осідали на дно реактору, що і зумовлювало стрімке та інтенсивне прояснення стічної води. Це зумовлювало зниження вмісту смолистих речовин з 300 до 10 мг/дм³ (ГДК=25 мг/дм³).

Висновки та перспективи подальших досліджень

1. В результаті математичної обробки та кластерного аналізу експериментальних даних отримані рівняння регресії, котрі встановлюють зв'язок між залишковою концентрацією смолистих речовин та дозами флокулянту та бентоніту і початковим вмістом смолистих речовин.

2. Виведені рівняння регресії адекватно описують процес очищення як при високих значеннях адсорбції, так і при низьких, їх середня відносна похибка рівнянь та стандартне відхилення лежать у прийнятних для хімічної технології межах.

3. Очищення фенольних стоків відбувається за механізмом полімолекулярної адсорбції за теорією БЕТ.

4. Розраховане граничне значення адсорбції A_{∞} становить 0,0057 моль/г, а значення константи адсорбції K — 1,0059. Питома площа поверхні натрієвого бентоніту (S_m) становить 2918 м²/г.

5. Енергетичні параметри адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною з добавкою флокулянту наступні: $\Delta G = -15,79$ Дж/моль; $\Delta H = -4,99$ Дж/моль; $\Delta S^{318} = 34 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль·К; $\Delta S^{323} = 33 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль·К; $\Delta S^{328} = 32 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль·К.

6. Зважаючи на високий ефект очищення від смолистих речовин, використання бентонітової глини з добавкою флокулянту для очищення фенольних стоків можна вважати повністю виправданим та доцільним.

ЛІТЕРАТУРА

1. Трикіло А. І. Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 1 / А. І. Трикіло, Д. О. Слатонцев // Математичне моделювання. – 2016. – №1(34). – С. 38-42.
2. Запольский А. К. Очищення води коагулюванням: монографія / А. К. Запольский. – Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы-2006», 2011. – 296 с.
3. Rouquerol F. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications / F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. – San Diego: Academic Press, 2014. – 626 p.
4. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
5. Макаревич Н. А. Теоретические основы адсорбции: учебное пособие / Н. А. Макаревич, Н. И. Богданович. – Архангельск: САФУ, 2015. – 362 с.
6. Костржицький А. І. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тищенко, О. М. Берегова. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
7. Іванченко А. В. Визначення питомої поверхні адсорбентів при вилученні смолистих речовин з промислових стічних вод виробництва амоній сульфату / А. В. Іванченко, Д. О. Слатонцев // Праці Одеського політехнічного університету. – 2016. – №3(50). – С. 100-110.
8. Кировская И. А. Адсорбционные процессы / И. А. Кировская. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1995. – 304 с.

пост. 04.01.2017