

УДК 66.08

Т. Вітенько, докт. техн. наук;
Т. Зарецька

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

ЗАСТОСУВАННЯ ГІДРОДИНАМІЧНОЇ КАВІТАЦІЇ У СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСАХ ДООЧИЩЕННЯ ВОДИ

Резюме. На основі результатів проведених експериментальних досліджень обґрунтовано шляхи застосування гідродинамічних кавітаційних пристроїв у сорбційних процесах доочищення води. Виконано порівняння ефективності застосування модифікованих цеолітів і запропонованого методу. Проведено аналіз економічної доцільності використання кавітаційних пристроїв у базових технологіях.

Ключові слова: сорбція, цеоліти, кавітаційний модуль.

T. Vitenko, T. Zaretska

APPLICATION OF HYDRODYNAMIC CAVITATION DEVICES IN THE SORPTION PROCESSES POSTTREATMENT WATER

The summary. The ways of application of hydrodynamic cavitation devices in the sorption processes posttreatment water based on the results of experimental researches are justified. A comparison of the modified zeolites and the proposed method are done. The analysis of the economic efficiency of using cavitation devices in the basic technology is done.

Key words: sorption, zeolites, cavitation devices.

Постановка проблеми. Питання удосконалення існуючих технологій очистки води та доведення її якості до стандартної на сьогодні залишається актуальним. Існуючі методи мають багато недоліків, тому вода, що потрапляє до споживача з водогону, часто не відповідає нормам, оскільки містить залізо, надлишковий хлор, аміак, мікроорганізми тощо [1]. Необхідно відзначити й те, що сучасні харчові, фармацевтичні та хімічні підприємства потребують екологічно чистих і енергоощадних технологій водоочищення, які б забезпечили виробництво та замкнений цикл.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із ефективних методів вилучення забруднюючих речовин з води на сьогодні є метод іонного обміну з використанням природних дисперсних сорбентів. Цеоліти, палигорськіти не потребують складного оброблення (лише подрібнення), а відпрацьований матеріал застосовують у будівельній та інших галузях. Водночас у деяких випадках (за наявності високомолекулярних речовин) природні цеоліти не можуть успішно використовуватись, оскільки діаметр їхніх пор може бути меншим від розмірів молекул чи іонів компоненту, що вилучається [2].

Підвищити сорбційну ємність цеолітів, палигорськітів можна шляхом модифікації (хімічної або термічної) чи впливом зовнішнього джерела енергії (ультразвуку, електророзряду, вакуумування, гідродинамічної кавітації) на систему.

Авторами [3] запропоновано активацію клиноптилоліту натрій хлоридом. Відповідно до дослідженого механізму у порожнинах утворюються місткові кислотні групи О-Н. У цих структурах протони компенсують заряд каркасу і є сильними акцепторами електронів [4]. У роботах [5, 6] наведено ефективні методи попереднього концентрування в селективного вилучення іонів і молекул зі складних сумішей. Дослідження [7, 8] засвідчують комплексоутворювальні властивості кремнеземних

адсорбентів із хімічно прищепленими молекулами. У попередніх дослідженнях авторів стосовно розчинення та екстрагування [9] було отримано позитивні результати щодо зміни активності рідкої фази за умови її оброблення у кавітаційних модулях.

Мета роботи. Експериментальне вивчення ефективності застосування гідродинамічної кавітації у процесі сорбції металів із розчинів природним сорбентом.

Постановка задачі. Для проведення досліджень використовували модельний розчин $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ з заданою концентрацією іонів Ni^{2+} (вибір Ni пов'язано з його поганою сорбованістю) та цеоліт–клинотилоліт з Сокирницького родовища. Концентрацію іонів Ni^{2+} у досліджуваних розчинах визначали комплексометричним титруванням [10].

Експериментальні дослідження проводили на установках, зображених на рис. 1, за кількома напрямками та визначали:

1) сорбційну ємність клинотилоліту за умов перемішування ($n=10 \text{ c}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$) та зміну концентрації іонів Ni^{2+} у модельному розчині (у табл. 1 вид оброблення «А»);

2) зміну концентрації іонів Ni^{2+} у модельному розчині після його оброблення в кавітаційному модулі динамічного типу (в табл. 1 вид оброблення «Б»);

3) зміну концентрації іонів Ni^{2+} у модельному розчині після його оброблення в кавітаційному модулі динамічного типу та наступною сорбцією впродовж 2 діб за умов $n=10 \text{ c}^{-1}$ $T=20^\circ\text{C}$ (у табл. 1 вид оброблення «В»);

4) зміну концентрації іонів Ni^{2+} у модельному розчині після його оброблення в кавітаційному модулі динамічного типу разом з цеолітом (у табл. 1 вид оброблення «Г»);

5) зміну концентрації іонів Ni^{2+} у модельному розчині після його оброблення в кавітаційному модулі динамічного типу разом з цеолітом та наступною сорбцією впродовж 2 діб за умов $n=10 \text{ c}^{-1}$ $T=20^\circ\text{C}$ (в табл. 1 вид оброблення «Д»);

Проводили аналогічні до п.1-5 досліди зі збільшеною масою цеоліту з 1 до 10г на 100 мл модельного розчину (у табл. 1 вид оброблення «Е»).

Результати досліджень відповідно до п. 1-5 наведено в табл. 1.

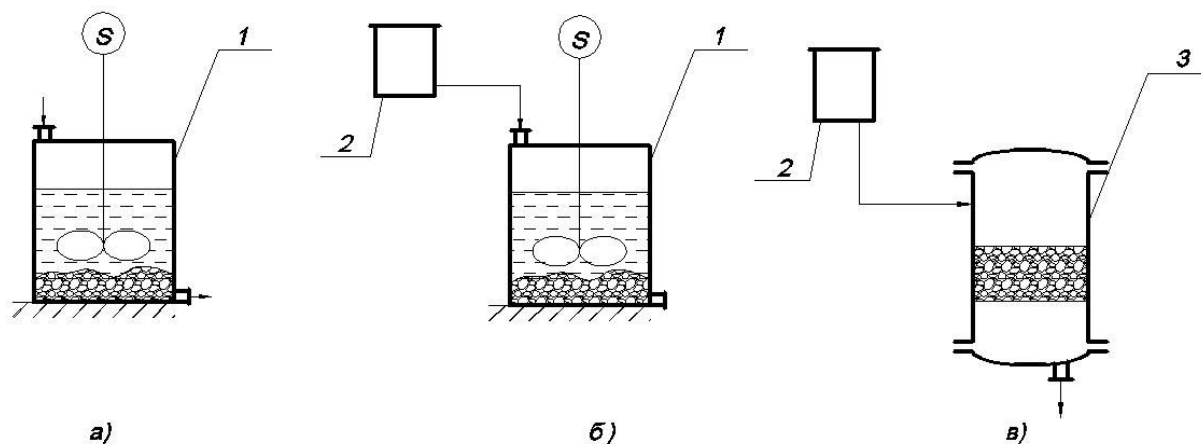


Рисунок 1. Експериментальні установки: а – для сорбції Ni^{2+} за умов перемішування $n=10 \text{ c}^{-1}$; б – для кавітаційної активації розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ і сорбції Ni^{2+} за умов перемішування $n=10 \text{ c}^{-1}$; в – для активації розчину Ni^{2+} у кавітаційному модулі і сорбції його у шарі: 1 – робоча ємність для сорбції Ni^{2+} з мішалкою; 2 – кавітаційний модуль; 3 – робоча ємність для сорбції Ni^{2+} , заповнена шаром сорбенту

Результати, наведені у табл. 1, засвідчують, що кавітаційне оброблення розчину не призводить до значного зменшення концентрації Ni^{2+} у модельному розчині (6%). Це можна пояснити поганою окиснюваною здатністю Ni , присутніми домішками Ca^{2+} ,

Mg²⁺ та незначним виходом радикалів OH[•] у розчин під час його кавітаційного оброблення [11].

Не ефективним виявилось і кавітаційне оброблення розчину разом із цеолітом. Витримування цієї системи впродовж 2 діб засвідчило незначне підвищення ефективності сорбції у порівнянні з базовим варіантом (з 17,3 до 18,3 %).

Таблиця 1. Результати експериментальних досліджень

№ з/п	Вид оброблення	Початкова концентрація іонів Ni ²⁺ , мг/100мл	Кінцева концентрація іонів Ni ²⁺ , мг/100мл	Ефективність вилучення Ni ²⁺ , %	Кінцева концентрація іонів Ni ²⁺ , мг/100мл	Ефективність вилучення Ni ²⁺ , %
			(1 г цеоліту на 100 мл розчину)		(10 г цеоліту на 100 мл розчину)	
1	А	11,008	9,100	17,333	4,795	56,444
2	Б		9,393-10,86	6,000	-	-
3	В		9,002	18,222	4,159	62,222
4	Г		10,127	8,000	-	-
5	Д		8,980	18,333	4,599	58,222

Такі результати можна пояснити тим, що за умови доступу у систему повітря за кавітаційного перемішування відбувається інтенсивне насичення ним рідкої фази. Внаслідок таких змін бульбашки повітря осідають на поверхні частинок клиноптилоліту й перекривають доступ рідкої фази до його поверхні у порах. Тому перспективнішим, на нашу думку, є періодичні режими короткотривалого попереднього оброблення розчинів з наступною сорбцією за звичайних умов.

Це підтверджують результати досліджень, наведені у табл. 2. Дослідження проводили за умов:

- 1) шестикратного фільтрування через шар цеоліту (в табл. 2 вид оброблення «Е»);
- 2) шестикратного фільтрування розчину Ni через шар цеоліту з почерговим його кавітаційним обробленням перед кожним етапом фільтрування в кавітаційному модулі (в табл. 2 вид оброблення «Є»).

Таблиця 2. Результати експериментальних досліджень

№ з/п	Вид оброблення	Початкова концентрація іонів Ni ²⁺ , мг/100мл	Кінцева концентрація іонів Ni ²⁺ , мг/100мл	Ефективність вилучення, %
			(10 г цеоліту на 100 мл розчину)	
1	Е	11,008	8,904	19,111
2	Є		7,289	33,778

Відповідно до отриманих результатів (табл. 2) застосування попереднього кавітаційного оброблення розчину з наступним його фільтруванням через шар сорбенту забезпечило збільшення ефективності процесу на 14,7%.

Такий результат можна пояснити кавітаційними ефектами, зокрема хімічними перетвореннями у парогазовій фазі та рідині, що призводять до утворення H⁺, OH⁻, H[•], OH[•], H₂O₂, H₂ та інших активних сполук (деякі можуть призводити до окиснення

металів, наприклад Fe^{2+} [12]), і зміни структури води. Механізм цих хімічних перетворень та зміни структури води описані у роботах [9, 13]. Однією з теорій, що пояснюють структурні зміни рідкої фази, є теорія мерехтливих кластерів. Сутність цієї теорії полягає в тому, що розрив і утворення міжмолекулярних зв'язків у воді залежить не тільки від властивостей окремих молекул, але й від їхнього полімерного асоціату, який утворюється слабшими водними зв'язками між молекулами – членами асоціатів. Під зовнішнім впливом (кавітаційним) молекула води залишає асоціат, розривається водневий зв'язок, що тим самим полегшує розкладання асоціатів і вільних молекул між ними, які в цілому утримуються Ван-дер-Ваальсовими силами.

Руйнування міжмолекулярних зв'язків у кластерах, тобто зміна структури води під впливом кавітаційних ефектів (кумуляції, пульсації і руйнування парогазової фази, високих локальних тисків і температур) призводить до утворення великої кількості мономерних молекул, які швидше переносять йони Ni^{2+} у пори цеоліту. Цим забезпечується інтенсивна їхня взаємодія з активними центрами сорбенту (рис. 2). Це підтверджується дослідженнями щодо швидкості просочення вовняної тканини необробленою та обробленою водою [14], зростанням коефіцієнта внутрішнього масообміну під час екстрагування [9]. Водночас слід зазначити й те, що з часом після оброблення мономерні молекули прагнуть до утворення кластерних структур, тому результати з періодичного шестикратного «оброблення–сорбції» виявилися кращими, ніж однократне оброблення і сорбція впродовж 2 діб.

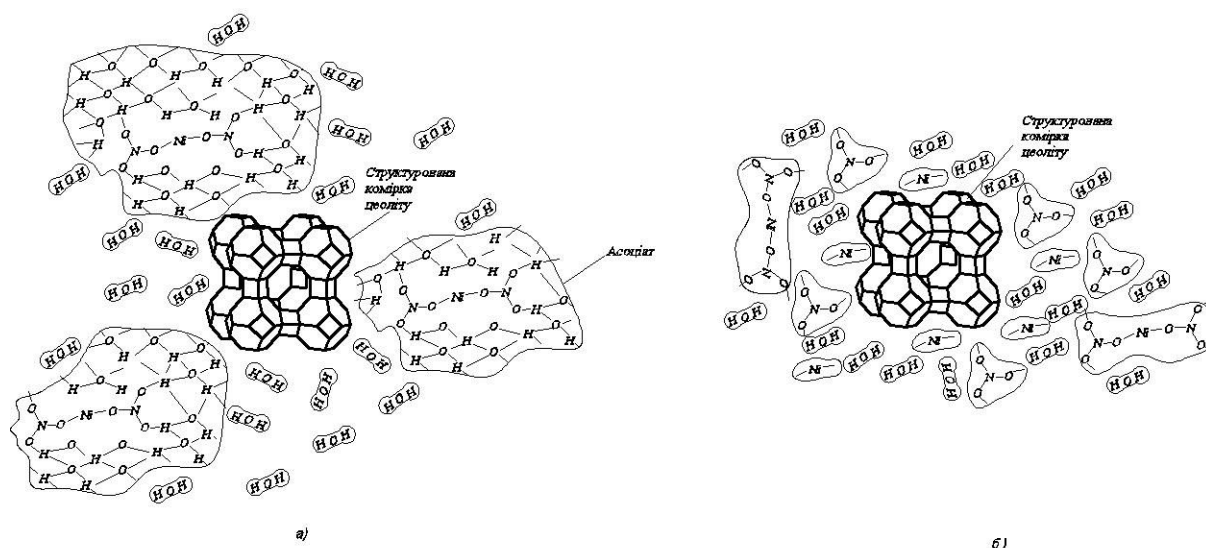


Рисунок 2. Механізм сорбції: а – до кавітаційного оброблення; б – після кавітаційного оброблення

Для підтвердження доцільності застосування кавітаційного оброблення в адсорбційних процесах було проведено аналіз економічної ефективності пропонованого методу та порівняння ефективності очищення модельного розчину від іонів Ni^{2+} на звичайному природному цеоліті (цеоліт Сокирницького родовища), модифікованому цеоліті та природному цеоліті з кавітаційним обробленням розчину. Визначаючими факторами при цьому були вартість цеолітів, вартість оброблення та ефективність очищення.

При визначенні вартості цеолітів відштовхувались від ринкової вартості цеолітів Сокирницького родовища, яка на сьогодні становить 420 грн. за тонну (0,42 грн/кг). Для модифікованих природних цеолітів вартість значно вища, і визначається витратами на проведення термічної або хімічної модифікації (витрати на хімічні реагенти, енергоносії, механічні операції, оплату праці). Ринкова вартість модифікованих

цеолітів складає 10–15грн/кг. Вартість кавітаційного оброблення визначають витрати електроенергії на циркуляцію розчину через кавітаційний модуль. Для оброблення 1 м³ води витрати електроенергії складають $E=1,04\text{кВт}\cdot\text{год}$ (тариф на електроенергію за 1кВт·год становить 0,35грн). Розрахунок вартості процесу проводили для такої кількості цеоліту, яка б забезпечила 1% вилучення іонів Ni^{2+} відносно їхньої початкової концентрації. Отримані результати наведено табл. 3.

Таблиця 3. Результати техніко-економічного порівняння

Назва	Вартість адсорбції, грн. (1% вилучення іонів Ni^{2+} відносно початкового вмісту)	Відносна ефективність вилучення іонів Ni^{2+} , ($C_{\text{поч}}-C_{\text{кін}}/C_{\text{кін}}$), %
Природний цеоліт Сокирицького родовища	$0,235\cdot 10^{-3}$	19,1
Модифікований природний цеоліт	$55,56\cdot 10^{-3}$	54,5
Природний цеоліт Сокирицького родовища та кавітаційне оброблення розчину	$0,194\cdot 10^{-3}$	33,8

Як бачимо з таблиці, найкращі результати щодо вилучення іонів Ni^{2+} з розчину забезпечує модифікований природний цеоліт. Висока ефективність пояснюється хімічним та термічним обробленням (модифікацією) цеоліту, внаслідок чого змінюється фізична та хімічна природа поверхні останнього. Такі зміни сприяють вибірковій сорбції (селективності) молекул та молекул великих розмірів. Водночас вартість такого адсорбенту, як бачимо з таблиці, значно більша у порівнянні з немодифікованим природним цеолітом, що суттєво ускладнює його використання в технологічних адсорбційних процесах, хоча і має суттєві переваги перед звичайними природними цеолітами (селективність, можливість адсорбції молекул з великими розмірами тощо).

Висновки. Наведені в таблиці дані свідчать про високу ефективність вилучення іонів Ni^{2+} з розчину природним цеолітом з попереднім кавітаційним обробленням розчину у порівнянні з ефективністю вилучення у базовому варіанті. Відповідно до наших розрахунків виявилось, що вартість сорбції на природному цеоліті за умови кавітаційного оброблення розчину та періодичного фільтрування менша за вартість без кавітаційного оброблення розчину. Пояснюється це тим, що для досягнення однакового ефекту за умови попереднього кавітаційного оброблення розчину і наступної сорбції в шарі витрати цеоліту менші. При цьому вартість затрат на оброблення розчину (витрати електроенергії) незначні й практично мало впливають на кінцеву вартість. Це підтверджує доцільність застосування гідродинамічної кавітації для оброблення рідких середовищ у технологічних адсорбційних процесах, оскільки має ряд переваг, зокрема малу вартість і високу ефективність.

Список використаної літератури

1. Альпинер, Л.И. Питьевая вода: Методико-экологические и технологические проблемы [Текст] / Л.И. Альпинер // Мелиорация и водное хозяйство. – 1994. – №2. – С.12–14.
2. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды [Текст] / А.Д.Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
3. Nadejda Taneva. Removal of Nutrients from Water by Modified Bulgarian Clinoptilolite / N. Taneva, G. Mihailov // BALWOIS 2010. – Ohrid, Republic of Macedonia – 25, 29 May 2010. – P. 1–4.
4. Tikhii Ya. V. Ammonia in the zeolite structure as a site of adsorption of molecules / Tikhii Ya. V., Kubasov A. A., Stepanov N. F. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – V. 79, № 9. – P. 1494–1501.
5. Narin I. Separation and enrichment of chromium, copper, nickel and lead in surface seawater samples on a column filled with amberlite XAP -2000 / Narin I, Soylak M., Elci L // Alal. Lett. – 2001. – V 34, № 11. P. 1935–1947.

6. Sun H. L. Quantitative analysis of manganese, chromium and molybdenum by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography with precolumn derivatization and UV-visible detection / Sun H.L., Lin H. M., Isai S. J // *J. Chromatogr.* – 1999. – V.857, №1–2. – P. 351–357.
7. Tertykh V. A. X-ray-fluorescence determination of lead, cadmium, zinc, and mercury adsorbed on silica from solutions with trace amounts of toxic metals / Tertykh V. A. // *Book of Abstracts of International Congress of Analytical Sciences.* – Moscow, 2006. – P. 660.
8. Shemirani F. Preconcentration and determination of trace cadmium using 1-(2-pyridylazo)-2 naphthol (PAN) immobilized on surfactant-coated alumina / Shemirani F, Akhavi B. T. S // *Anal. Lett.* – 2001. №34. – P. 2179–2188.
9. Вітенько, Т.М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних, хімічних і біологічних процесах [Текст] / Т.М. Вітенько. – Тернопіль: ТНТУ, 2009.– 224 с.
10. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля [Текст] / В.М. Пешкова, В.М.Савостина. – М.: Наука, 1966. – 204с.
11. Вітенько, Т.М. Кинетика реакций с участием йодида и йода в условиях гидродинамической кавитации [Текст] / Т.М. Вітенько, И.Е. Калиниченко, Т.В. Зарецкая // *Химия и технология воды.* – К., 2011. – №5. – С. 509–517.
12. Вітенько, Т.М. Інтенсифікація процесів кондиціювання води з використанням гідродинамічного кавітаційного апарату: автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.17.08 «Процеси і обладнання хімічної технології» [Текст] / Т.М. Вітенько. – Львів, 1996. –17 с.
13. Зенин, С.В. Экспериментальное доказательство наличия фракций воды [Текст] / С.В. Зенин, Б.М. Полануер, Б.В. Тяглов // *Гомеопатическая медицина и акупунктура.* –1997.–№2.–С.42-46.
14. Семашко, О.Я. Інтенсифікація технології фарбування вовняного волокна кислотними барвниками з використанням електророзрядів нелінійної об'ємної кавітації: автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.18.19 «Технологія текстильних матеріалів, швейних та трикотажних виробів» [Текст] / О.Я. Семашко. – Суми, 2011. – 17 с.

Отримано 30.01.2012