

В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, Л.О. Венгер  
 Національний університет "Львівська політехніка",  
 кафедра екології та охорони навколишнього середовища

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ МІГРАЦІЇ МІНЕРАЛЬНИХ РЕЧОВИН ЗА ПРОФІЛЕМ ҐРУНТУ

© Сабадаш В.В., Гумницький Я.М., Венгер Л.О., 2010

Експериментально досліджено міграцію висококонцентрованих розчинів у ґрунтовому середовищі. Встановлено залежність швидкості процесу від напрямку фронту дифузії та розраховано коефіцієнти дифузії, кінетичні коефіцієнти дифузійного процесу та швидкість фронту дифузії. Узагальнено отримані результати дослідження та розрахункових даних.

The migration of high concentration solutions in the soil environment is experimentally investigated. The dependence of speed of process on direction of front of diffusion is established and coefficients of diffusion, kinetic coefficients of diffusive process and speed of front of diffusion, are expected. The generalization of received results of research and settlement data is carried out.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями.**

Забруднення довкілля токсичними речовинами залишається актуальною проблемою через те, що масштаби нагромадження відходів переважають обсяги їх утилізації, відбуваються неконтрольовані скиди токсичних речовин у довкілля, а також порушення режимів захоронення відходів. Для покращання екологічного стану навколишнього середовища необхідно передусім забезпечити підвищення рівня стандартів щодо виробництва готової продукції. Для цього застосовують такі методи: створення штучних геохімічних бар'єрів навколо забруднених ділянок ґрунтів, що запобігають міграції важких металів у суміжні середовища; за помірного рівня забруднення ґрунтів ефективними будуть такі агрохімічні та агротехнічні прийоми, як підбір сільськогосподарських культур, стійких до важких металів, сівба технічних культур на забруднених ґрунтах, вапнування, внесення органічних та мінеральних добрив, торфу тощо. Підбираючи меліоранти для зниження негативної дії важких металів на ґрунтовий мікробіоценоз та їхньої міграції у навколишньому середовищі, необхідно враховувати форми важких металів, їх трансформацію в ґрунтах та стійкість ґрунтів і рослин до дії важких металів.

**Мета роботи** полягає у дослідженні механізму дифузії мінеральних речовин у ґрунтовому середовищі, а також визначення коефіцієнта дифузії компоненту у дисперсній системі тверде тіло-рідина в стаціонарному режимі.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** У попередніх публікаціях наведено дані про міграцію компонентів мінеральних добрив та важких металів в ґрунтовому середовищі за постійної концентрації компоненту на поверхні ґрунту [2, 3]. Дифузійну мінеральних добрив за постійної концентрації компоненту на поверхні ґрунту описували системою рівнянь [2]

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D\varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \\ C(0, \tau) = C_0 \\ \left( \frac{\partial C}{\partial Z} \right)_{Z \rightarrow 0} = 0 \\ C(Z, 0) = 0 \end{cases}$$

Розв'язком цієї системи було рівняння:

$$\frac{C}{C_n} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{Z}{2D\varepsilon\sqrt{\tau}}\right) \quad (1)$$

Проте дослідження проводили за умови низьких початкових концентрацій розчиненого компоненту на поверхні ґрунту. Автори встановили, що за таких умов відбувається молекулярна дифузія компоненту з профілю ґрунту, причому концентрація розчиненої речовини  $C = f(\tau, Z)$  не залежить від напрямку дифузії.

**Математичний опис процесу.** Міграція важких металів у ґрунті поділяється на кілька стадій:

- дифузія молекул розчинника до джерела забруднення;
- сольватація молекул сполуки важких металів;
- дисоціація сполуки з ділянки  $C=C_s$  до  $C=C_1$ , причому  $0 < C_1 < C_s$ .

У разі розчинення сполуки в системі виникають взаємопротилежні потоки – потік розчиненої речовини та потік розчинника. У разі пересікання цих двох потоків створюється дифузійний опір, що сповільнює процес масопереносу компоненту в об'єм ґрунтового середовища.

Під час розчинення сполук важких металів залежно від добутку їх розчинності більшою або меншою мірою відбувається зміна густини рідини. На рідину діють сили тяжіння, поверхневого натягу та сили міжмолекулярної взаємодії молекул води та сольватованих молекул важких металів з поверхнею пор, тобто адсорбція, а також сили тертя. Оскільки діаметр пор доволі значний –  $d_p = 2 \cdot 10^{-3}$  м, то силами поверхневого натягу можна знехтувати. В умовах поставленої задачі дослідження міграції компонентів важких металів у ґрунтовому середовищі концентрація насичення  $CuSO_4$  становить  $345,0 \text{ кг/м}^3$ , а різниця густин насиченого розчину та чистої речовини  $\rho_s - \rho_v = 110 \text{ кг/м}^3$ , отже, на потік матиме істотний вплив прискорення сили земного тяжіння. Гіпотетично міграція компоненту в ґрунтовому середовищі у від'ємному напрямі осі  $Z$  відбуватиметься за механізмом турбулентної дифузії. Під час дифузії в горизонтальному напрямі вздовж осей  $x$  та  $y$  буде дещо зменшуватися внесок гравітації, а якщо розглядати ділянку нескінченно малої висоти відносно осі  $Z$ , то вплив сил гравітації нівелюватиметься. Отже, тут можна очікувати перебіг процесу за механізмом молекулярної дифузії. За дифузії компоненту по висоті ґрунту з його поверхні на розчин істотно впливатиме сила тяжіння, причому при  $C \approx C_s$ , тобто на межі шару солі та ґрунту створюватиметься істотний опір дифузії компоненту, що зменшує рушійну силу процесу. Міграцію компоненту в ґрунті можна описати таким диференціальним рівнянням з крайовими умовами:

$$\begin{cases} \frac{dC}{d\tau} - \frac{k\omega}{Z} C = 0 \\ C(0, \tau) = C_n \\ \left( \frac{\partial C}{\partial Z} \right)_{Z \rightarrow 0} = 0 \\ C(Z, 0) = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Беручи до уваги, що процес відбувається в межах від  $C_n$  до  $C$  в період часу від 0 до  $\tau$  одержуємо розв'язок:

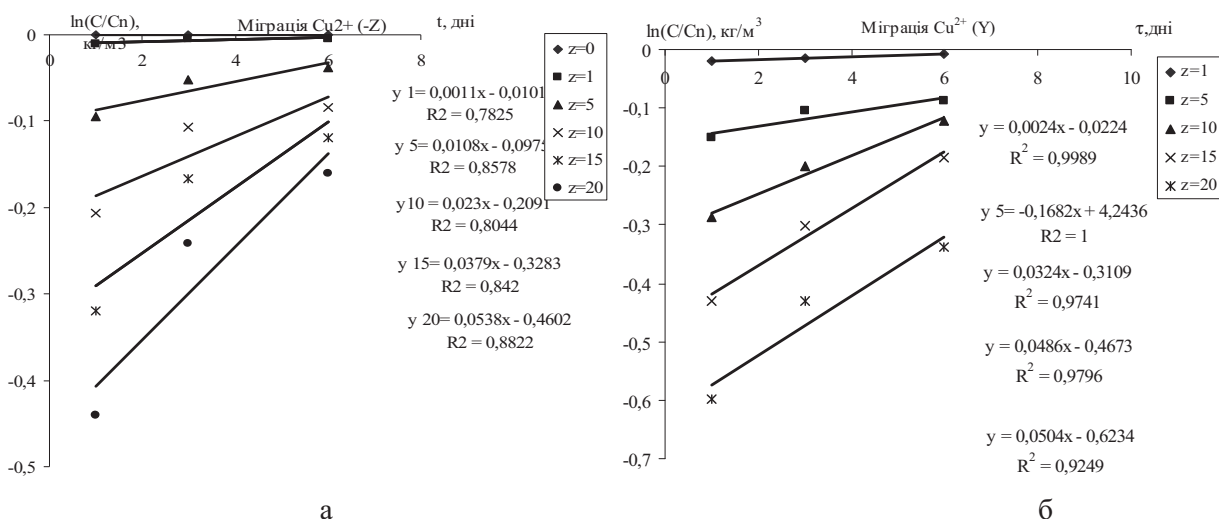
$$\ln \frac{C}{C_n} = -\frac{k\omega}{Z} \tau \quad (3)$$

де  $C$  – концентрація,  $\text{кг/м}^3$ ;  $Z$  – відстань від джерела забруднення за профілем ґрунту у відповідному напрямі координатної системи, м;  $k$  – кінетичний коефіцієнт;  $\tau$  – час, с

**Експериментальні дослідження міграції важких металів.** Для дослідження механізму проникнення мінеральних речовин у ґрунтове середовище розглядаємо таку ситуацію. За наявності на поверхні ґрунту компоненту у порівняно великій кількості, особливо за умови малої його розчинності, спостерігатиметься поступове його проходження по профілю ґрунту [5, 6]. Але у разі попадання в навколишнє середовище добре розчинних речовин, необхідно дослідити механізм процесу для прогнозування масштабів міграції забруднень у ґрунтах. Концентрація компоненту на поверхні ґрунту буде постійною і дорівнюватиме концентрації насичення, тобто  $C_n = C_s$ .

**Методика визначення.** Для експериментального дослідження міграції компоненту за профілем ґрунту на поверхню дисперсної системи, що імітувала ґрунт, вносили  $\text{CuSO}_4$ . Для забезпечення постійної концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхні ґрунту у вимірювальні комірки вносили по 50 г солі. Отже, враховуючи розчинність  $\text{CuSO}_4$  420.5 г/л, забезпечували постійну концентрацію  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхні ґрунту. Для визначення концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  відбирали проби ґрунту на віддалі  $Z=0, 5, 10, 15$  та 20 см. Розподіл речовини відбувається у нерухомому шарі ґрунту з пористістю  $\epsilon=0,4$  а) від поверхні вимірювальної комірки в об'єм середовища у від'ємному напрямку осі  $Z$ ; б) вздовж горизонтальної площини комірки, тобто в напрямі осі  $X$ ; с) з дна комірки до поверхні, тобто в додатному напрямі осі  $Z$ . Пори середовища заповнені водою. Для дослідження міграції важких металів у ґрунтовому середовищі використовували купрум сульфат. У колбу з аналізованим розчином  $\text{Cu}^{2+}$  додають 10 мл 1 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 мл суміші  $\text{KJ} + \text{KCSN}$  і негайно титрують розчином тіосульфату натрію до переходу жовто-коричневого забарвлення в ясно-жовте. Потім додають 5 мл розчину крохмалю і продовжують титрувати до переходу синього забарвлення в бузкове (рожево-білий колір осаду  $\text{CuCSN}$ ). За умови поганої розчинності речовин або в ділянці низьких концентрацій  $\rho_{\text{діс}^{2+}} \approx \rho_{\text{H}_2\text{O}}$  можна буде стверджувати, що компонент мігрує за механізмом молекулярної дифузії і описується рівнянням (1). Але у разі збільшення концентрації розчиненої речовини спостерігається відхилення теоретичних даних від розрахункових.

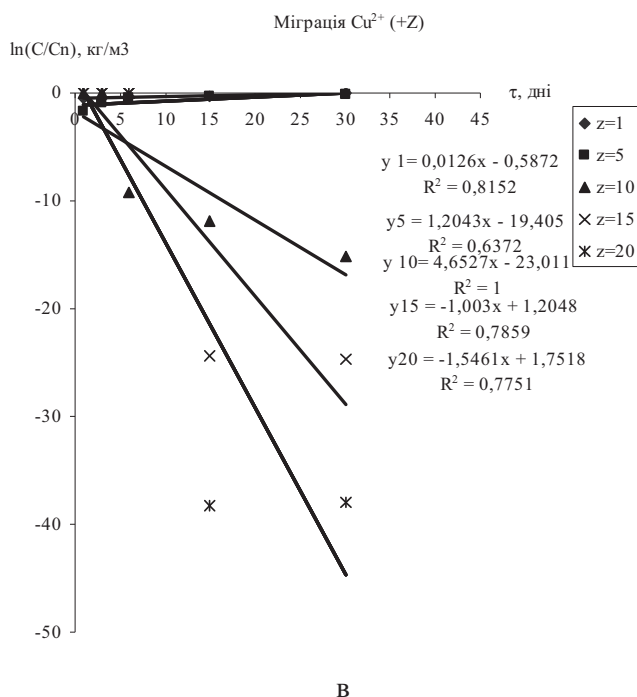
Аналізуючи дані експериментальних досліджень за допомогою розв'язання математичної моделі одержано значення коефіцієнта дифузії  $\text{Cu}^{2+}$  у ґрунтовому середовищі по вертикальному профілю у від'ємному напрямку осі координат  $Z - D=1,06 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  (рисунок, а). Це свідчить про міграцію компоненту в ґрунтовому середовищі за механізмом турбулентного масопереносу. Швидкість руху фронту дифузії в цьому експерименті становила  $2,72 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ .  $\text{Cu}^{2+}$ . Розподіл концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  по профілю ґрунту вздовж горизонтальної площини комірки в напрямі осі  $Y$  (рисунок, б) при  $t=\text{const}$  (рисунок) відбувається також за механізмом турбулентної дифузії, що свідчить про значення коефіцієнта дифузії –  $D=2,27 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ . Швидкість руху фронту дифузії в цьому експерименті становила  $6 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ . Це пояснюється тим, що розчин, який дифундує в порах ґрунтового середовища, є істотно важчий за воду, а  $\Delta Z=5\text{см}$  і на швидкість переміщення фронту дифузії має вплив сила гравітації. При  $\Delta Z \rightarrow 0$  міграція відбуватиметься за механізмом молекулярної дифузії, а коефіцієнт дифузії  $D$  буде порядку  $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  [4].



Експериментальне визначення кінетичного коефіцієнта міграції  $\text{Cu}^{2+}$  відносно профілю ґрунту:  
 а – у від'ємному напрямку осі координат  $Z$ ; б – вздовж горизонтальної площини комірки в напрямі осі  $Y$

Результати дослідження процесу міграції компоненту догори по ґрунтовому профілю свідчать проте, що тут відбувається молекулярна дифузія розчиненого компоненту в ґрунтовому середовищі, хоча процес сповільнюється також і силою гравітації та гідростатичним тиском рідини в

порах ґрунтового середовища. Коефіцієнт дифузії  $Cu^{2+}$  у ґрунтовому середовищі по вертикальному профілю у додатному напрямку осі координат Z (рис в)  $D=1,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .



(Продовження). Експериментальне визначення кінетичного коефіцієнта міграції  $Cu^{2+}$  відносно профілю ґрунту: в – у додатному напрямку осі координат Z

#### Визначення кінетичного коефіцієнта міграції $Cu^{2+}$ по профілю ґрунту

$K=k\omega/Z$	z=1	z=5	z=10	z=15	z=20
Міграція в додатному напрямі осі Z	0,1380653	0,0827386	0,2277179	0,1379309	0,1804991
Міграція у від'ємному напрямі осі Z	0,0088769	0,0664998	0,1221981	0,1791226	0,2458882
Міграція в додатному напрямі осі Y	0,0041306	0,0392544	0,084295	0,1281034	0,1740219

Порівнюючи експериментальні та теоретичні дані та враховуючи значення достовірності апроксимації  $R^2 \approx 1$ , можемо свідчити про задовільну збіжність результатів.

**Висновки.** Відповідно до експериментальних даних крім молекулярної дифузії існує конвективний масоперенос забруднюючих речовин та процес фільтрації ґрунтової води крізь мінеральну породу до підземних водоносних горизонтів. Це залежить від концентрації забруднень у ґрунтових водах та від напрямку фронту дифузії. Було встановлено, що значення коефіцієнта дифузії добре розчинного компоненту, розраховане за рівнянням (1) по різні напрямки осі Z, тобто у вертикальному напрямі відрізняється на п'ять порядків, а порівнюючи коефіцієнти дифузії компоненту у від'ємному напрямі осі Z (донизу) та у напрямі осі Y на порядок.

1. Атлас схем та технологій з дисципліни «Основи маловідходних технологій» для студентів спеціальності 8.090510 «Теплоенергетика» денної та заочної форм навчання / Укл. С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєв, О.Д. Горбунов. – Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2007. – 82 с. 2. Люта О.В., Сабадаш В.В., Гумницький Я.М. Математичне прогнозування міграції компонентів у вертикальному профілі ґрунту // Тез. доп. Міжнар. наук.-практ. конф. "Підвищення енергетичної ефективності харчових і хімічних виробництв". – Одеса, 2007 – С. 202. 3. Гумницький Я.М., Люта О.В., Математичні моделі міграції компонентів добрив у ґрунтовому середовищі // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2008. – Вип. 32. – С. 6–9. 4. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. –

М.: Химия 1980. – 232 с. 5. Aksielrud G.A., Moleczanow A.D. *Rozpuszczanie ciał stałych*. – Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1981. – S. 327. 6. Аксельруд Г.А., Альтишлер М.А. *Введение в капиллярно-химическую технологию*. – М.: Химия, 1983. – 264 с.

УДК 628. 54:664

Я.М. Сахневич, О.В. Ковальова, В.В. Дячок  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

## ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВА ХАРЧОВОЇ ОЛІЇ

© Сахневич Я.М., Ковальова О.В., Дячок В.В., 2010

**Наведені дані експериментальних досліджень очищення кислих стічних вод, що одержуються під час виробництва харчової олії. Встановлені оптимальні режими розділення забруднених стічних вод методом центрифугування та окислення за допомогою гіпохлориту натрію.**

**Data of experimental studies of acidic wastewater treatment process, derived in the production of food oil submitted. The optimum wastewater separation modes by centrifugation and oxidation with sodium hypochlorite set.**

**Постановка проблеми.** Україна – одна з п'яти основних країн-виробників соняшника. Обсяги виробництва цієї культури в нинішньому році перевищили 4 млн. тонн. Останніми роками взаємозв'язок українського та світового ринків олійних культур та продуктів їх перероблення стає все тіснішим, що пов'язано з поглибленням процесів міжнародного поділу праці та входженням України до числа світових лідерів з виробництва насіння соняшника, соняшникової олії та шроту. Однак виробництво соняшника традиційно орієнтувалось на внутрішнє споживання. Сумарна потужність заводів України за умови 100-процентного завантаження дозволяє переробити 3,2 млн. тонн насіння на рік (а саме такий звичайний врожай) і одержати з них близько 1,4 млн. тонн олії. Соняшникова олія, поряд з іншими рослинними оліями, має багато корисних властивостей, що роблять її споживання пріоритетнішим, ніж використання тваринних жирів. Рівень споживання продукту в Україні становить 1,3–1,4 млн. тонн, тобто орієнтовно дорівнює обсягам виробництва. Нині в Україні є близько 80 підприємств, що випускають соняшкову олію та її похідні (рослинні жири і майонез). Найбільші з них розташовані на півдні країни, там, де і вирощують самі соняшники. Тому детальний аналіз особливостей виробництва соняшникової олії, наближення цього виробництва до екологічно чистих технологій, мінімізація відходів виробництва є актуальним завданням.

**Мета роботи** полягає в розробленні технології реагентного очищення стічних вод від органічних речовин із застосуванням окисників. Для досягнення зазначеної мети необхідно було виконати такі завдання: проаналізувати стан стічних вод [1–3] та розробити механізми та методи їх очищення; експериментально дослідити очищення стічних вод від жирових фракцій методом центрифугування та очищення стічних вод реагентним методом – окисленням основних забруднювачів

Для досягнення необхідної якості стічної води виробництва харчової олії, пропонуємо застосовувати таку послідовність методів очищення:

1. На стадії первинного оброблення забрудненої стічної води використовувати механічний метод очищення стічних вод (СВ). Механічне очищення слугує для вилучення зі СВ нерозчинних сполук (жирів та жироподібних речовин). Воно забезпечується за допомогою таких методів, як проціджування, відстоювання, фільтрування та центрифугування. Як найпродуктивніший та безперервний метод доцільно використовувати центрифугування.