

Математична модель очищення забрудненого розчину і пом'якшення води з врахуванням експериментальних даних на границі фільтра

<https://doi.org/10.31713/MCIT.2024.085>

Юрій Білушак

Відділ числових методів математичної фізики
Інститут прикладних проблем механіки і математики ім.
Я.С. Підстригача НАНУ
Кафедра обчислювальної математики і програмування
Національний університет "Львівська політехніка",
Львів, Україна
byixx13@gmail.com

Ольга Чернуха

Відділ числових методів математичної фізики
Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім. Я.С. Підстригача НАНУ
Кафедра обчислювальної математики і програмування
Національний університет "Львівська політехніка",
Львів, Україна
zalznuchna6@gmail.com

Анастасія Чучвара

Відділ числових методів математичної фізики
Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАНУ
Львів, Україна
davydoka@gmail.com

Abstract — Побудовано математичну модель, яка описує процеси перенесення забруднюючих речовин водним поровим розчином через засипний фільтр, що супроводжуються хімічною реакцією пом'якшення води. При цьому відомі експериментальні дані щодо концентрації домішкової речовини на нижній границі тіла. Для кожної з компонент системи отримано рівняння масоперенесення, на основі яких сформульовано крайову задачу конвективної дифузії, що супроводжується хімічною реакцією. Запропоновано модельний опис хімічної реакції пом'якшення води на прикладі взаємодії двох речовин із різними стехіометричними коефіцієнтами.

Ключові слова — математична модель, фільтр води, конвективна дифузія, сорбція, пом'якшення води, хімічна реакція, крайова задача, числовий аналіз.

I. ВСТУП

Перевищення допустимої кількості розчинених у воді речовин можуть призводити до корозії або накопичення осаду на елементах водопровідної системи, сприяти утворенню накипу на побутових приладах, що призводить до зменшення теплопровідності нагрівних елементів, а відтак до збільшення обсягів використання електроенергії [4]. Тому актуальною є проблема очищення води та покращення її якості, як з метою зменшення негативного впливу на здоров'я, так і зменшення непрямих економічних витрат.

Для очищення природних та забруднених вод до стану питної використовуються різні типи фільтрів: механічні, хімічні, фізико-хімічні, електричні, біологічні, тощо [1]. Кожен з цих типів фільтрів є ефективним для певного виду забруднення. Наприклад, такі

домішки як органічні речовини, іони металів з низькими степенями окислення і бактерії можна ефективно знешкоджуються методами хімічної очистки води.

До хімічних методів очищення забруднених вод належить нейтралізація кислот і окиснення мінеральних сполук [6]. В якості лугувальних речовин найчастіше використовують розчини каустичної $NaOH$ або харчової соди Na_2HCO_3 . Як окислювачі зазвичай застосовують розчини слабких органічних кислот, наприклад, лимонної чи оцтової кислоти або слабкий розчин мінеральної кислоти, наприклад, сірчаної.

Механічні фільтри, робота яких базується на процесах сорбції, видаляють з води важкі метали, хлороорганічні речовини (хлороформ, чотирихлористий вуглець, бромдихлорметан та інші речовини), тощо [8].

Робота присвячена побудові математичної моделі, яка описує процеси перенесення забруднюючих речовин водним поровим розчином через засипний фільтр, що супроводжуються хімічною реакцією пом'якшення води за наявності експериментальних даних на одній з границь тіла.

II. ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

При формулюванні вихідних співвідношень моделі перенесенні забруднення у засипному фільтрі води вважаємо, що довільна інфінітесимально мала область тіла складається зі скелета та водного розчину, який заповнює поровий простір. Прийmemo, що в процесі фільтрації скелет не деформується, і пористість залишається постійною (не враховуються

зміни пов'язані із сорбцією домішкової речовини). Водний розчин є багатокомпонентним і складається з частинок води, забруднюючих частинок типу важких металів і солей кальцію або магнію. Частинки забруднення знаходяться у двох станах – у конвективно рухомому розчині і на поверхні скелету. На поверхню тіла подається реагент, який спричинює хімічну реакцію типу (1) або (2). В результаті такої реакції утворюються частинки солей кальцію або магнію, води та газу, який миттєво випаровується. Речовини, що залишилися після реакції мігрують з водним розчином.

Рівняння балансу для j компоненти порового розчину запишемо у вигляді [2]

$$\rho \frac{dC_j(\tau, \xi)}{d\tau} = -\vec{v} \cdot \vec{J}_j + \sigma_{mj}, \quad j = 1, \dots, 7, \quad (1)$$

де ρ – сумарна густина розчину; $C_j(\tau, \xi)$ – масова концентрація компоненти j ; \vec{J}_j – дифузійний потік j -ї складової; σ_{mj} – потужність виробництва маси компоненти j ($\sigma_{m0} = 0$); $d/d\tau = \partial/\partial\tau + \mathbf{v} \cdot \vec{\nabla}$ – повна похідна за часом.

Частинкам, які утворюють основу тіла, відповідає індекс $j = 0$, частинкам водного розчину – $j = 1$, домішковим частинкам забруднюючої речовини у конвективно рухомому розчині – $j = 2$ і у зв'язаному стані – $j = 3$, сполуці одного з основних катіонів – $j = 4$, частинкам реагента – $j = 5$, частинки солей кальцію або магнію, які утворилися в наслідок хімічної реакції – $j = 6$ та молекулам газу, які миттєво випаровуються – індекс $j = 7$.

Дифузійний потік визначається градієнтами хімічних потенціалів, які лінійно залежать від концентрацій

$$\vec{J}_j = -L_j \vec{\nabla} C_j(\tau, \xi), \quad j = 1, \dots, 7, \quad (2)$$

де L_j – кінетичний коефіцієнт перенесення j -ї складової.

Джерелом (стоком) маси компонент $j = 2, 3$ є процеси сорбції-десорбції частинок, а компонент $j = 1, 4-7$ – хімічна реакція у вигляді локальних внутрішніх перетворень [5], які розглядаємо як перерозподіл внутрішніх степенів свободи молекул у будь-якій точці континууму [7].

Потужності виробництва маси компонент $j = 2, 3$ (компонент, які приймають участь в процесах сорбції-десорбції) є пропорційними до локальної різниці хімічних потенціалів і, як наслідок, різниці концентрацій $C_j(\tau, \xi)$:

$$\sigma_{mj} = -k_j C_j(\tau, \xi) \quad (j = 2, 3), \quad (3)$$

де k_2, k_3 – кінетичні коефіцієнти процесів сорбції і десорбції відповідно.

Потужності виробництва маси компонент, які приймають участь у хімічній реакції, є [5]

$$\sigma_{mj} = \nu_j J \quad (j = 1, 4, \dots, 7). \quad (4)$$

де $\nu_j = \frac{\nu_j^c M_j}{\sum_{j=1,4,6,7} \nu_j^c M_j}$ і в знаменнику сумування від-

бувається за тими компонентами, які є продуктом хімічної реакції [5], тут ν_j^c – стехіометричний коефіцієнт j -ї компоненти, при чому $\sum_{j=1,4,6,7} \nu_j^c = 0$ [3];

M_j – молекулярна маса j -ї компоненти, J – швидкість хімічної реакції, віднесеної до одиниці об'єму ΔV :

$$J = \sum_{j=1,4,6,7} \frac{1}{\nu_j} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\Delta M_j}{\Delta V} \right),$$

Звідки в граничному випадку $\Delta V \rightarrow 0$ і з врахуванням означення густини j -го компонента

$\rho_j(\tau, \xi) = \frac{dM_j}{dV}$ ($j = 0, \dots, 7$), отримаємо локальну швидкість хімічної реакції

$$J = \sum_{j=1,4,6,7} \frac{1}{\nu_j} \frac{\partial \rho_j}{\partial \tau}.$$

Враховуючи, що $\rho_j = C_j \rho$, де $C_j = \rho_j / \rho$ – масові концентрації компонент, маємо

$$J = \sum_{j=1,4,6,7} \frac{\rho}{\nu_j} \frac{\partial C_j}{\partial \tau}. \quad (5)$$

Концентрації $C_j(\tau, \xi)$ та потоки \vec{J}_j ($j = 0, \dots, 7$) задовольняють умови нормування $\sum_j C_j(\tau, \xi) = 1$ і

$\sum_j \vec{J}_j = 0$. Густина ρ і кінетичні коефіцієнти L_j, k_j , також ν_j вважаємо сталими. Крім цього вважаємо, що всі швидкості конвективного перенесення \vec{v}_j є рівні між собою і дорівнюють швидкості конвективного перенесення водного розчину: $\vec{v}_j = \vec{v}_1 = \vec{v}$ ($j = 2, 4, 5, 6$).

Вважаємо, що газ який утворився внаслідок хімічної реакції є неконденсованим і нерозчинним, він утворює бульбашки газу для яких діють закони ідеального газу. Приймаємо, що бульбашки газу після утворення миттєво вилучаються з водного розчину. Густина такого газу підпорядковується закону ідеального газу

$$\rho_{газы} = \rho_7 = \frac{p}{RT}, \quad (6)$$

де T – температура рідини, p – тиск, R – універсальна газова стала. Враховуючи (6) зміна концентрації миттєво вилученого газу рівна нулю.

Тоді концентрації $C_j(\tau, \xi)$ визначаємо з рівнянь:

Рівняння масоперенесення домішкових частинок, які сорбуються-десорбуються, у станах $j = 2, 3$

$$\frac{\partial C_2(\tau, \xi)}{\partial \tau} = D_2 \Delta_{\xi} C_2(\tau, \xi) - \bar{v} \cdot \nabla_{\xi} C_2(\tau, \xi) - k_2 C_2(\tau, \xi) + k_3 C_3(\tau, \xi); \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_3(\tau, \xi)}{\partial \tau} = D_3 \Delta_{\xi} C_3(\tau, \xi) + k_2 C_2(\tau, \xi) - k_3 C_3(\tau, \xi). \quad (10)$$

Рівняння масоперенесення сполуки одного з основних катіонів ($j = 4$) і реагента ($j = 5$), що вступають у хімічну реакцію

$$\frac{\partial C_4(\tau, \xi)}{\partial \tau} = D_4 \Delta_{\xi} C_4(\tau, \xi) - \bar{v} \cdot \nabla_{\xi} C_4(\tau, \xi) - \nu_4 \sum_{j=1,4,\dots,7} \frac{\rho}{\nu_j} \frac{\partial C_j(\tau, \xi)}{\partial \tau}; \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_5(\tau, \xi)}{\partial \tau} = D_5 \Delta_{\xi} C_5(\tau, \xi) - \bar{v} \cdot \nabla_{\xi} C_5(\tau, \xi) - \nu_5 \sum_{j=1,4,\dots,7} \frac{\rho}{\nu_j} \frac{\partial C_j(\tau, \xi)}{\partial \tau}. \quad (10)$$

Рівняння масоперенесення частинок нерозчинної речовини, що утворилися в наслідок хімічної реакції ($j = 6$)

$$\frac{\partial C_6(\tau, \xi)}{\partial \tau} = D_6 \Delta_{\xi} C_6(\tau, \xi) - \bar{v} \cdot \nabla_{\xi} C_6(\tau, \xi) + \nu_6 \sum_{j=1,4,\dots,7} \frac{\rho}{\nu_j} \frac{\partial C_j(\tau, \xi)}{\partial \tau}. \quad (11)$$

Рівняння перенесення частинок води

$$\frac{\partial C_1(\tau, \xi)}{\partial \tau} = D_1 \Delta_{\xi} C_1(\tau, \xi) - \bar{v} \cdot \nabla_{\xi} C_1(\tau, \xi) + \nu_1 \sum_{j=1,4,\dots,7} \frac{\rho}{\nu_j} \frac{\partial C_j(\tau, \xi)}{\partial \tau}. \quad (12)$$

Тут $D_j = L_j / \rho$ – коефіцієнт дифузії j -ї компоненти.

Всі отримані рівняння масоперенесення для $j = 1, \dots, 7$ супроводжуються співвідношенням для концентрації скелету

$$C_0 = 1 - \sum_{j=1}^7 C_j. \quad (13)$$

III. МОДЕЛЬНИЙ ОПИС ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ ПОМ'ЯКШЕННЯ ВОДИ

Ми розглядаємо випадок коли для пом'якшення води на поверхню фільтра подається реагент, який спричинює, наприклад хімічну реакцію (1), що описується співвідношеннями (4)-(6). На рис. 1 показана схема хімічної взаємодії двох речовин з стехіометричними коефіцієнтами ν_4 та ν_5 . Для того щоби повністю прореагував діоксид кальцію CaO_2 необхідно додати оцтову кислоту CH_3COOH у співвідношенні 9 до 4 (варіант 1 на рис. 2). Для цього випадку стехіометричні коефіцієнти позначимо верхнім індексом "c". Тоді $\nu_1^c = 6$ – стехіометричний коефіцієнт води, $\nu_4^c = 4$ – стехіометричний коефіцієнт катіону, $\nu_5^c = 9$ – стехіометричний коефіцієнт реагенту, $\nu_6^c = 4$ – стехіометричний коефіцієнт осаду, $\nu_7^c = 2$ – стехіометричний коефіцієнт газу. В результаті такої хімічної реакції отримаємо речовини з коефіцієнтами ν_1^c , ν_6^c , ν_7^c , масоперенесення яких описується рівняннями

$$(1 - a_{66}) \frac{\partial C_6(t, x)}{\partial t} = d_6 \frac{\partial^2 C_6(t, x)}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_6(t, x)}{\partial x} + \sum_{j=1,4,5,7} a_{6j} \frac{\partial C_j(t, x)}{\partial t}; \quad (14)$$

$$\frac{\partial C_7(t, x)}{\partial t} = 0; \quad (15)$$

$$(1 - a_{11}) \frac{\partial C_1(t, x)}{\partial t} = d_1 \frac{\partial^2 C_1(t, x)}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_1(t, x)}{\partial x} + \sum_{j=4,5,6,7} a_{1j} \frac{\partial C_j(t, x)}{\partial t}, \quad (16)$$

де $a_{kj} = \bar{v}_k \rho / \nu_j$ ($k, j = 1, 4, 5, 6$).

Тоді система рівнянь моделі включає співвідношення (7), (8), (14)-(16).

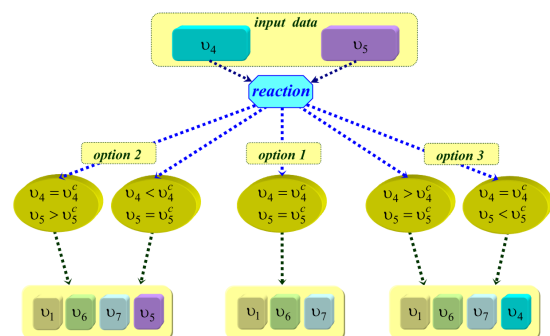


Рисунок 1. Схема хімічної реакції двох речовин з коефіцієнтами ν_4 та ν_5

Якщо на верхню поверхню подано більшу кількість реагенту ніж необхідно для проходження повної реакції (варіант 2 на рис. 1), то в результаті отримаємо речовини з коефіцієнтами $\nu_1, \nu_5, \nu_6, \nu_7$. В цьому випадку система рівнянь моделі складається з рівнянь (7), (8), (10), (14)-(16).

Якщо на верхню поверхню подано меншу кількість реагенту ніж необхідно для проходження повної реакції (варіант 3 на рис. 1), то в результаті отримаємо речовини з коефіцієнтами $\nu_1, \nu_4, \nu_6, \nu_7$. В цьому випадку система рівнянь моделі складається з рівнянь (7)-(9), (14)-(16).

Для концентрацій $C_4(t, x)$, $C_5(t, x)$ та $C_6(t, x)$ характерна наступна закономірність: скільки лишилося речовини після хімічної реакції на поверхні $x = 0$, стільки промігрувало через шар і вийшло на поверхню $x = x_0$.

Значимо, що у варіантах 2 і 3 рівності $\nu_j = \nu_j^c$ є максимальними значеннями величин ν_j , за яких справджуються відповідні результати хімічної реакції.

Сформульовано крайову задачу для шару, через який відбувається фільтрування водного розчину, де на поверхню тіла рівномірно подається реагент. В початковий момент часу механічний фільтр є чистим і заповнений водою, яка характеризується сталою підвищеною твердістю.

Граничні та початкові умови на шукані функції сформульовані у відповідності із фізичними та хімічними процесами, які відбуваються на поверхнях фільтра. При цьому прийнято, що на нижній границі фільтра відомо або можна виміряти значення функції концентрації важких металів у водному розчині в певні моменти часу. Такі експериментальні дані апроксимуються поліномом заданої степені.

Крайові задачі розв'язані за допомогою інтегральних перетворень та отримані відповідні розрахункові формули.

IV. ПАКЕТ ПРОГРАМ “WODFIL”

На основі отриманих розв'язків для оцінки процесів очищення та пом'якшення води засипним фільтром води ми розробили пакет програм “WodFil”.

Точність обчислення рядів становила 10^{-6} .

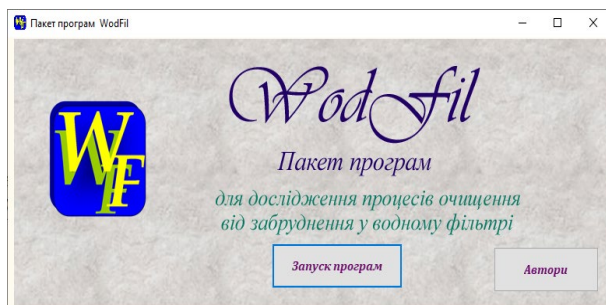


Рисунок 2. Головне вікно пакету “WodFil”

Проведено числовий аналіз функцій концентрації забруднюючих частинок, які мігрують у водному розчині, та концентрації частинок, сорбованих на скелеті фільтра. Числові розрахунки проведені для двох наборів експериментальних даних – для якісного очищення води та менш якісного. На їх основі побудовані апроксимаційні поліноми 5-ї степені, які використані як гранична умова для функції концентрації частинок забруднення у водному розчині на нижній поверхні фільтра. Обчислення проведені у природних безрозмірних змінних.

Характерні розподіли концентрації забруднення у водному розчині в різні моменти часу продемонстровані для якісного фільтра на рис. 3, а для не якісного – на рис. 4. Тут рис. а наведені для малої швидкості конвективного перенесення, а рис. б - для великої. Криві 1-7 відповідають $t = 0.001, 0.01, 0.15, 0.3, 0.45, 0.6, 0.72$.

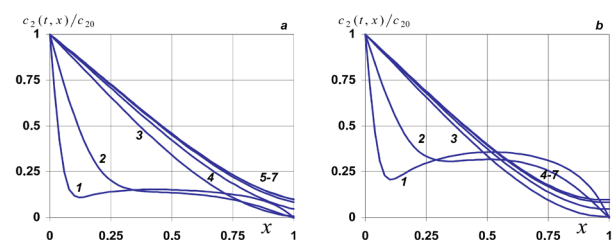


Рисунок 3. Концентрація частинок забруднення, які переносяться поровим розчином, в різні моменти часу t для $v = 0.8$ (рис. а) та $v = 1.5$ (рис. б) для якісного фільтра

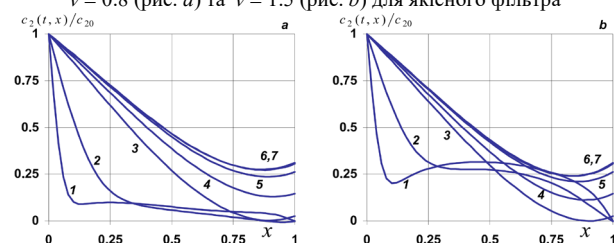


Рисунок 4. Концентрація частинок забруднення, які переносяться поровим розчином, в різні моменти часу t для $v = 0.8$ (рис. а) та $v = 1.5$ (рис. б) для неякісного фільтра

Для малих швидкостей конвективного перенесення з часом концентрація у водному розчині збільшується (рис. 3а) доки не вийде на усталений режим. Для великих швидкостей в першій половині шару з ростом часу концентрація зростає, проте існує точка перетину за якою значення концентрації починають спадати ((криві 1-2, рис 4б)). З подальшим збільшенням часу протікання процесу фільтрації цей локальний максимум нівелюється і розподіли концентрації стають монотонно спадними.

V. ВИСНОВКИ

Визначено закономірності зазначених процесів, встановлено вплив коефіцієнта швидкості конвективного перенесення та товщини фільтра на концентрацію частинок забруднення, що мігрують з розчином, і концентрації сорбованої речовини. Показано, що для малих швидкостей конвективного перенесення з часом концентрація у водному розчині збільшується доки не вийде на усталений режим. Для більших значень цього коефіцієнта

спостерігається наявність часового інтервалу, коли величина швидкості конвективного перенесення практично не впливає на поведінку і значення концентрації забруднення у розчині. Причому чим якісніша робота фільтра, тим такий інтервал настає раніше.

Для малих часів практично не відчутний вплив заданих експериментальних даних як для якісної, так і не дуже якісної роботи фільтра, і значення відповідних концентрацій практично співпадають. На решті часовому проміжку значення концентрації частинок у розчині для випадку якісного фільтра завжди менші ніж для не дуже якісного.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Словник-довідник з екології : навч.-метод. посіб. / уклад. О. Г. Лановенко, О. О. Остапішина. — Херсон : ПП Вишемирський В. С., 2013. — С. 188.
- [2] Чапля С.Я., Чернуха О.Ю. Математичне моделювання дифузійних процесів у випадкових і регулярних структурах. — Київ: Наук. думка, 2009. — 302 с.
- [3] De Groot, S.R.. Thermodynamics of irreversible processes, von S. R. de Groot. North-Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1966. — 242
- [4] Dobersek D., Goricanec D. Evaluation of Thermal Flow Losses and Increased Consumption of Electricity due to Water Scale Precipitation on Heaters of Domestic Appliances. 5th WSEAS Int. Conf. on Heat and Mass transfer (HMT'08), Acapulco, Mexico. — 2008. - P.127_131
- [5] Gyarmati I. Non-equilibrium Thermodynamics. Field Theory and Variational Principles. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970. — 184p.
- [6] Jalvo B., Aguilar-Sanchez A., Ruiz-Caldas M.X., Mathew A.P. Water filtration membranes based on non-woven cellulose fabrics: Effect of nanopolysaccharide coatings on selective particle rejection, antifouling, and antibacterial properties. Nanomaterials. - 2021. — Vol. 11(7). —P. 1752.
- [7] Prigogine I. Mazur P. Sur l'extension de la thermodynamique aux phénomènes irréversibles liés aux degrés de liberté internes. Physica. — 1953. — Vol. 19. — P. 241-254.
- [8] Van der Bruggen B. Sustainable implementation of innovative technologies for water purification. Nature Reviews Chemistry. - 2021. Vol.5(4), P. 217-218.