

УДК 66.021.3:628.161.2

*Я.А. Калимон, З.О. Знак, А.Б. Гелеш, Л.В. Савчук***ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ АБСОРБЦІЇ КИСНЮ ПОВІТРЯ В АПАРАТІ З СУЦІЛЬНИМ БАРБОТАЖНИМ ШАРОМ****Національний університет “Львівська політехніка”**

У роботі наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень щодо визначення кінетичних характеристик процесу абсорбції кисню повітря водою у бульбашковому режимі. Результати досліджень мають практичне значення для розроблення економічно обґрунтованих методів очищення природних і стічних вод, зокрема від сполук Феруму. У результаті теоретичних досліджень показано: у бульбашковому режимі опір масовіддачі з боку рідкої фази у $(2,53...3,42) \cdot 10^6$ разів перевищує опір газової фази, тому коефіцієнт абсорбції (масопередачі) кисню з газової у рідку фазу дорівнює коефіцієнту масовіддачі з боку рідкої фази; зі зменшенням діаметра бульбашок від 0,008 м до 0,002 м коефіцієнт масопередачі зростає у 2,0 рази; за малих концентрацій кисню у воді ($\leq 0,1$ моль/м³) швидкість його абсорбції з підвищенням температури зростає, а за вищих концентрацій (понад 0,1 моль/м³) – спадає. Експериментально встановлено: залежності кінетичних величин (коефіцієнти масовіддачі і масопередачі, швидкості абсорбції тощо) від технологічних параметрів, корелюються із розрахованими за критеріальними рівняннями, але їх значення у 16...30 разів менші; для слабо кислих вод (рН $\leq 5,5$) швидкість абсорбції кисню повітря водою у бульбашковому режимі є вищою від швидкості процесу окиснення іонів Fe²⁺, тому для деферизації такої води ефективним буде простий апарат з суцільним барботажем шаром і середнім діаметром бульбашок $\leq 0,003$ м; ступінь та швидкість абсорбції кисню зростають прямо пропорційно до збільшення висоти барботування.

Ключові слова: масопередача, абсорбція кисню; барботажем режим; коефіцієнт масовіддачі; швидкість абсорбції; деферизація.

Вступ

Водопостачання в Україні здійснюють переважно з поверхневих джерел, головними з яких є річковий стік. Крім обмеженості запасів, такі води, зазвичай, містять органічні забруднення, синтетичні поверхнево-активні речовини, іони важких металів тощо. Тому очищення поверхневих вод до нормативних показників потребує застосування складних, високовартісних і не завжди ефективних установок. Ось чому зараз серед інших джерел питної води найбільший інтерес становлять підземні води. Україна володіє великим ресурсом підземних вод [1,2], які здебільшого відповідають вимогам ДСанПін 224-171-10. Однак значна частина цих вод має підвищений вміст іонів Феруму (30...60 мг/дм³), які надають їй забарвлення (від жовтуватого до бурого), неприємного присмаку, зумовлюють заростання водопровідних мереж і є шкідливими

для здоров'я людей. Тому очищення від сполук Феруму є гострою необхідністю як для центрального, так і індивідуального водопостачання.

Для більшості підземних вод характерне значення рН 5,0...7,5 та $E = -0,2...0,5$ В. За таких геохімічних показників основна частина сполук Феруму перебуває у вигляді ферум(II) гідрогенкарбонату, який є стійкий за наявності великої кількості вуглекислоти (10...50 мг/дм³) та відсутності розчиненого кисню.

Аналіз джерел інформації [3,4] та дослідження, виконані нами [5], дають підстави вважати, що значний практичний інтерес становить безреагентний метод деферизації підземних вод. Він ґрунтується на окисненні іонів Fe²⁺ киснем повітря з наступним осадженням Fe(OH)₃. Цей метод включає дві основні стадії – абсорбцію кисню повітря водою та окиснення іонів Fe²⁺ абсорбованим киснем, тобто відбувається як

типовий хемосорбційний процес. Залежно від застосованої масообмінної апаратури, гідродинамічних умов, рН води, температури та інших чинників швидкість цих стадій є різною. Особливо відчутний вплив має рН води. Так, швидкість окиснення Fe^{2+} залежить від концентрації іонів OH^- у степені 1,9 [5], тобто при зниженні рН від 7 до 5, швидкість окиснення зменшується у 6310 разів! Тому за відносно низьких значень рН (5,0...5,5) окиснення іонів Fe^{2+} відбувається дуже повільно; так, за рН 5,5 швидкість процесу змінюється в межах $(7,63...9,90) \cdot 10^{-5}$ моль/(с·м³), а за рН 5,0 – $(0,86...1,11) \cdot 10^{-5}$ моль/(с·м³), або у перерахунку на об'єм досліджуваного розчину ($1,2 \cdot 10^{-3}$ м³) наведена швидкість окиснення відповідно становить, моль/с: $(0,91...1,19) \cdot 10^{-7}$ та $(1,03...1,33) \cdot 10^{-8}$. Враховуючи це, можна спрогнозувати, що процес деферизації за порівняно низьких значень рН може лімітуватись стадією окиснення іонів Fe^{2+} абсорбованим киснем, тому не має потреби забезпечувати високу інтенсивність ведення абсорбції кисню водою, що містить іони Феруму.

У літературі описано низку способів деферизації води киснем повітря [6,7]. Запропоновано [7] насичення води киснем здійснювати шляхом переливання води з висоти 0,5 м з наступним окисненням іонів Fe^{2+} . Вказується, що такий метод деферизації доцільний у випадку низької початкової концентрації сполук Феруму(II) (не більше 10 мг/дм³), відносно високого значення рН (6,5 і більше). Зазвичай, процес деферизації здійснюють на ежекційних розбрикувальних пристроях або вентиляторних градирнях. Однак застосування таких пристроїв є високо енерговитратним [8].

Теоретичний аналіз та здійснені дослідження показали, що основним опором процесу абсорбції кисню повітря водою є опір з боку рідкої плівки. Різкого зменшення цього опору досягають шляхом застосування апаратів, які забезпечують швидке оновлення поверхні з боку рідкої плівки за рахунок підведення зовнішньої енергії. Цього досягають, зокрема, у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами [9,10]. Проте наявність обертових частин (вал з диспергаторами) та відсутність серійного виробництва обмежують застосування абсорбера такого типу. Тому використання конструктивно простих апаратів, навіть якщо вони не повністю відповідають фізико-хімічним основам абсорбції, є виправданим, а дослідження кінетики абсорбції кисню в апаратах, що характеризуються відносно низькою інтенсивністю ро-

боти, має важливе наукове і практичне значення. Таким апаратом може бути ємність (басейн), який оснащено пристроєм для барботування повітря. Необхідну інтенсивність абсорбції кисню у такому абсорбері очевидно можна досягти контрольованим диспергуванням повітря (наприклад, із застосуванням сучасних фільтрувальних матеріалів). Однак у літературі дані щодо залежності коефіцієнтів масовіддачі і масопередачі від розміру бульбашок, висоти барботажу, температури, особливо за малого газовмісту в рідині, є вельми суперечливими.

Метою досліджень було визначення кінетичних характеристик процесу абсорбції кисню повітря у апараті з суцільним барботажем шаром у бульбашковому режимі. Для досягнення поставленої мети необхідно було вивчити залежності коефіцієнта і ступеня абсорбції від діаметра бульбашок за невеликого газовмісту повітря в об'ємі води, температури, висоти барботажу.

Експериментальна частина

Дослідження здійснювали у лабораторній установці, основним апаратом якої була порожниста колона діаметром 0,04 м і висотою 1,2 м. У нижній частині колони монтували змінний барботер з таким розміром вихідного отвору, в якому формувались бульбашки заданого діаметра.

Дистильовану воду (рН 6,0...6,5) кип'ятили для видалення розчиненого кисню, потім охолоджували за відсутності контакту з повітрям до заданої температури, і заливали у колону, попередньо продули азотом. У неї через барботер компресором подавали повітря із такою заданою витратою, яка б забезпечувала бульбашковий режим барботажу. Через певні проміжки часу відбирали проби води для аналізу на вміст розчиненого кисню. Процес абсорбції кисню повітря водою за своєю суттю є фізичним, а тому вважали, що рН води не впливає на його перебіг.

Кількість бульбашок в об'ємі води та їх розмір встановлювали візуально та фотографічно. Вміст розчиненого кисню у воді визначали методом Вінклера [11] та киснеміром EZODO 7031.

Рушійну силу абсорбції кисню на вході у колону ($\Delta P_{\text{вх}}$) розраховували як різницю між парціальним тиском кисню у повітрі та середнім рівноважним парціальним тиском кисню над водою за час експерименту.

Парціальний тиск кисню на виході з колони розраховували як різницю між парціальним тиском кисню у повітрі і тим парціальним тис-

ком, який зменшувався за рахунок абсорбції кисню.

Рушійну силу абсорбції кисню на виході з колони ($\Delta P_{\text{вих}}$) розраховували як різницю між парціальним тиском кисню у повітрі після колони та середнім рівноважним парціальним тиском кисню над водою за час експерименту.

Середню рушійну силу процесу ΔP визначали як середнє арифметичне між $\Delta P_{\text{вх}}$ і $\Delta P_{\text{вих}}$, оскільки $\Delta P_{\text{вх}}/\Delta P_{\text{вих}}$ становило менше 1,2.

Теоретична частина

Згідно з основним рівнянням масопередачі швидкість абсорбції кисню можна записати як:

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{(1/\beta_r) + (m/\beta_p)} \cdot F \cdot \Delta y, \quad (1)$$

де n_{O_2} – кількість кисню, моль; τ – час, с; β_r – коефіцієнт масовіддачі з боку газової фази, м/с; β_p – коефіцієнт масовіддачі з боку рідкої фази, м/с; m – коефіцієнт рівноважного розподілу (константа фазової рівноваги), виражений через мольні частки кисню у повітрі та воді; $1/\beta_r$ – опір масопередачі з боку газової фази, с/м; m/β_p – опір масопередачі з боку рідкої фази, с/м; Δy – рушійна сила процесу ($\Delta y = y - y^*$); y – мольна частка кисню у повітрі; y^* – мольна частка кисню у газовій фазі над рідиною у стані рівноваги.

Замінивши $\frac{1}{(1/\beta_r) + (m/\beta_p)} = K_m$, отримуємо:

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = K_m \cdot F \cdot \Delta y, \quad (2)$$

де K_m – коефіцієнт масопередачі.

Для розрахунку коефіцієнта масовіддачі в газовій фазі під час абсорбції із одиничної бульбашки у барботажних апаратах було запропоноване рівняння [12]:

$$\beta_r = \frac{d_6}{6\tau} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-4\pi^2 \cdot Fo'_r) \right], \quad (3)$$

або у критеріальній формі:

$$Sh_r = \frac{\beta_r \cdot d_6}{D_r} = \frac{1}{6 \cdot Fo'_r} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-4\pi^2 \cdot Fo'_r) \right], \quad (4)$$

де Sh_r – критерій Шевруда для газової фази; Fo'_r – критерій Фур'є для газової фази; d_6 – діаметр бульбашки, м; D_r – коефіцієнт молекулярної дифузії кисню в повітрі, м²/с;

Час контакту прийнято таким, за який бульбашка проходить віддаль, що дорівнює її діаметру, тобто $\tau = d_6/w_6$ (w_6 – швидкість спливання бульбашки, м/с). Тоді:

$$Fo'_r = \frac{D_r \cdot \tau}{d_6^2} = \frac{D_r}{w_6 \cdot d_6} = \frac{1}{Pe'_r}, \quad (5)$$

де Pe'_r – критерій Пекле для газової фази.

Коефіцієнт молекулярної дифузії кисню у повітрі за температури 0°C і тиску 0,1 МПа становить $0,178 \cdot 10^{-4}$ м²/с; за температури T його розраховали за формулою

$$D_r = D_{273} \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1,75}, \quad (6)$$

а коефіцієнт масовіддачі у рідкій фазі за рівнянням [12]:

$$Sh_p = \frac{\beta_p \cdot d_6}{D_p} = \frac{1,13}{\sqrt{Fo'_p}}, \quad (7)$$

де Sh_p – критерій Шевруда для рідкої фази; Fo'_p – критерій Фур'є для рідкої фази; D_p – коефіцієнт молекулярної дифузії кисню у воді.

Підставивши замість Fo'_p вираз з рівняння, аналогічного рівнянню (5), отримуємо:

$$Sh_p = 1,13 \sqrt{Pe'_p}, \quad (8)$$

де Pe'_p – критерій Пекле для рідкої фази.

Коефіцієнт молекулярної дифузії для водних розчинів рекомендовано [12] розраховувати за формулою

$$D_p = \frac{14 \cdot 10^{-9}}{V_{\text{O}_2}^{0,6} \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{1,1}}, \quad (9)$$

де V_{O_2} – мольний об'єм кисню у рідкому стані за нормальної температури кипіння, см³/моль, $V_{\text{O}_2} = 25,6$; $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ – динамічна в'язкість води, мПа·с.

Швидкість спливання бульбашок розраховували за формулою [13]

$$w_6 = 1,5 \left(\frac{\sigma \cdot g \cdot \Delta \rho}{\rho_p^2} \right)^{0,25}, \quad (10)$$

де σ – поверхневий натяг води на межі з повітрям; Н/м; g – прискорення вільного падіння; m^2/c ; $\Delta\rho = \rho_p - \rho_r$; ρ_p – густина води, kg/m^3 ; ρ_r – густина повітря, kg/m^3 .

У барботажних реакторах визначення поверхні контакту фаз пов'язано з певними труднощами, тому під час опису кінетики газорідних процесів часто використовують об'ємний коефіцієнт масопередачі:

$$K_y = \beta_p \cdot \alpha, \quad (11)$$

де K_y – об'ємний коефіцієнт масопередачі, c^{-1} ; α – питома поверхня контакту фаз, m^{-1} .

Питому поверхню контакту фаз розраховують за формулою [12]

$$\alpha = \frac{6 \cdot v}{d_6}, \quad (12)$$

де v – газовміст.

Газовміст становить:

$$v = \frac{n \cdot \pi \cdot d_6^3}{6 \cdot V_p}, \quad (13)$$

де n – кількість бульбашок повітря в об'ємі рідини; V_p – об'єм рідини, m^3 .

Результати та обговорення

Теоретичні дослідження

Під час виконання розрахунків використали значення константи фазової рівноваги у системі «вода–кисень» за температури $17^\circ C$, що становить $3,79 \cdot 10^4$ [12].

Розмірності величин β_r і β_p переводили з (м/с) у моль/(Н·с) за формулами:

$$\beta'_r = \frac{\beta_r}{RT} \quad \text{або} \quad \beta'_p = \frac{\beta_p}{RT},$$

де R – універсальна газова стала, $R = 8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} = 8,31 \text{ Н}\cdot\text{м/(моль}\cdot\text{К)}$; T – температура, K .

Результати розрахунків коефіцієнтів масовіддачі за різних значень діаметрів бульбашок і газовмісту наведено у табл. 1.

Температура впливає на швидкість абсорбції кисню повітря водою через коефіцієнт дифузії кисню у воді, в'язкість води, коефіцієнт фазового розподілу, поверхневий натяг води на

Таблиця 1

Результати розрахунків за критеріальними рівняннями коефіцієнтів масовіддачі для різних діаметрів бульбашок *

Діаметр бульбашок, $d \cdot 10^3, m$	Кількість бульбашок, n , од.	Газовміст, v , ч.о.	Коефіцієнт масовіддачі з боку фази				Опір з боку фази	
			газової		рідкої		газової	рідкої
			$\beta_r \cdot 10^2, m/c$	$\beta'_r \cdot 10^5, mоль/(H \cdot c)$	$\beta_p \cdot 10^4, m/c$	$\beta'_p \cdot 10^7, mоль/(H \cdot c)$	$1/\beta_r, c/m$	$m/\beta_p \cdot 10^{-8}, c/m$
2	5	$1,74 \cdot 10^{-5}$	3,586	1,487	5,368	2,226	27,883	0,706
	10	$3,49 \cdot 10^{-5}$						
	20	$6,98 \cdot 10^{-5}$						
	30	$1,05 \cdot 10^{-4}$						
3	5	$5,89 \cdot 10^{-5}$	3,232	1,340	4,383	1,818	30,944	0,865
	10	$1,18 \cdot 10^{-4}$						
	20	$2,36 \cdot 10^{-4}$						
	30	$3,53 \cdot 10^{-4}$						
4	5	$1,40 \cdot 10^{-4}$	2,970	1,232	3,796	1,574	33,670	0,999
	10	$2,79 \cdot 10^{-4}$						
	30	$8,37 \cdot 10^{-4}$						
6	5	$4,71 \cdot 10^{-4}$	2,629	1,090	3,099	1,285	38,038	1,223
	10	$9,42 \cdot 10^{-4}$						
	20	$1,88 \cdot 10^{-3}$						
	30	$2,83 \cdot 10^{-3}$						
8	5	$1,116 \cdot 10^{-3}$	2,421	1,004	2,684	1,113	41,298	1,412
	10	$2,232 \cdot 10^{-3}$						
	20	$4,466 \cdot 10^{-3}$						
	30	$6,699 \cdot 10^{-3}$						

Примітка: * – Розрахунки наведені для таких умов: температура $17^\circ C$; об'єм води $1,2 \cdot 10^{-3} m^3$; висота стовпа води $1 m$; $m = 3,79 \cdot 10^4$.

межі з повітрям. З підвищенням температури коефіцієнт дифузії та коефіцієнт фазового розподілу зростають, а в'язкість води і поверхневий натяг води на межі з повітрям зменшуються. Тому для оцінювання впливу температури на швидкість абсорбції кисню прийняли таке:

– кількість абсорбованого кисню є сталою (об'єм води – $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, значення концентрації розчиненого кисню у воді змінювали з кроком $0,01 \text{ моль/м}^3$);

– поверхня контакту фаз є сталою (кількість бульбашок в об'ємі води – 20 од., діаметр бульбашок – $0,004 \text{ м}$);

– ступінь абсорбції кисню в колоні не залежить від температури (за результатами наших досліджень для розрахунків прийняли ступінь абсорбції кисню у колоні – 3,4%);

– необхідний час абсорбції визначали з рівняння масопередачі:

$$\frac{\Delta n}{\tau} = \beta'_p \cdot F \cdot \Delta P, \quad (14)$$

де β'_p – коефіцієнт масопередачі з боку рідкої фази, моль/(Н·с); ΔP – середня рушійна сила абсорбції, Па.

Результати розрахунків занесені у табл. 2.

Виконані розрахунки за критеріальними рівняннями показали наступне:

1. У бульбашковому режимі в апараті з су-

цільним барботажем шаром за низького газомісту ($1,74 \cdot 10^{-5} \dots 6,699 \cdot 10^{-3}$) опір масовіддачі з боку рідкої фази у $(2,53 \dots 3,42) \cdot 10^6$ разів більший від опору газової фази.

2. Коефіцієнт масопередачі кисню з газової у рідку фазу дорівнює коефіцієнту масовіддачі з боку рідкої фази.

3. Зі зменшенням діаметра бульбашок коефіцієнт масовіддачі з боку рідкої фази суттєво зростає. Так, зі зменшенням діаметра бульбашок від $0,008 \text{ м}$ до $0,002 \text{ м}$ значення β_p зростає у 2,0 рази.

4. Швидкість абсорбції кисню водою залежить від температури і концентрації розчиненого кисню. За малих концентрацій кисню у воді (до $0,1 \text{ моль/м}^3$) швидкість абсорбції кисню з підвищенням температури зростає. За концентрації кисню $\approx 0,1 \text{ моль/м}^3$ швидкість абсорбції не залежить від температури. За концентрацій більше $0,1 \text{ моль/м}^3$ швидкість абсорбції з підвищенням температури спадає. Так, за середньої концентрації кисню $0,005 \text{ моль/м}^3$ з підвищенням температури від 11°C до 23°C швидкість абсорбції зросла у 1,18 раз, а за концентрацій $0,20$ і $0,25 \text{ моль/м}^3$ – знизилась відповідно у 1,42 і 4,17 рази.

Експериментальні дослідження

У першій серії дослідів вивчали залежність швидкості абсорбції кисню від діаметра бульбашок та їх кількості в об'ємі води (газовмісту). У цій серії досліди виконували за таких постійних

Таблиця 2

Результати розрахунків за критеріальними рівняннями швидкості абсорбції кисню для різних температур і різної концентрації розчиненого кисню

Температура абсорбції, $t, ^\circ\text{C}$	Коефіцієнт масовіддачі з боку рідкої фази, $\beta'_p \cdot 10^7$, моль/(Н·с)	Концентрація кисню у воді, моль/м ³		Кількість абсорбованого кисню, $\Delta n \cdot 10^5$, моль	Середня рушійна сила абсорбції, ΔP , Па	Час абсорбції, Δt , с	Швидкість абсорбції, $(\Delta n / \Delta t) \cdot 10^6$, моль/с
		до абсорбції	після абсорбції				
11	1,442	0,000	0,010	1,2	20558	4,03	2,980
		0,095	0,105		14695	5,63	2,130
		0,120	0,130		13153	6,29	1,907
		0,195	0,205		8524	9,71	1,236
		0,245	0,255		5439	15,22	0,788
17	1,574	0,000	0,010	1,2	20515	3,70	3,247
		0,095	0,105		13823	5,49	2,188
		0,120	0,130		12062	6,29	1,909
		0,195	0,205		6780	11,18	1,073
		0,245	0,255		3258	23,27	0,516
23	1,711	0,000	0,010	1,2	20471	3,41	3,521
		0,095	0,105		12959	5,38	2,229
		0,120	0,130		10982	6,35	1,889
		0,195	0,205		5051	13,81	0,869
		0,245	0,255		1097	63,59	0,189

параметрів: температура 17°C; висота барботажу 1 м, об'єм води $1,2 \cdot 10^{-3}$ м³, тривалість абсорбції 1800 с. Результати досліджень та розрахунків занесені у табл. 3.

Дослідження показали, що коефіцієнт масопередачі, який дорівнює коефіцієнту масовіддачі з боку рідкої фази, менший від розрахованого за критеріальними рівняннями у 16...30 разів. Це, очевидно, зумовлено тим, що критеріальні рівняння виведено для більшого газівмісту, ніж досліджувався нами, а, отже, за інтенсивнішого перемішування рідкої фази.

Вплив діаметра бульбашок повітря на коефіцієнт масопередачі корелюється із розрахованими значеннями. Так, за критеріальними рівняннями зменшення діаметра бульбашок удвічі (від 0,006 м до 0,003 м) приводить до зростання коефіцієнта масовіддачі з боку рідкої фази у 1,41 рази, а за результатами наших досліджень це зростання становить 1,83...2,35 разів. Це пояснюється тим, що зі збільшенням діаметра форма бульбашки все більше відхиляється від кулястої.

Важливим показником процесу є ступінь абсорбції кисню. Ця величина, як показали дослідження, є малою і становить менше 7%. Зростає ступінь абсорбції кисню із зменшенням діаметра бульбашок. Так, за діаметра 0,003 м і 20

бульбашок в об'ємі води ступінь абсорбції кисню становить 5,12%, а за діаметра 0,006 м і такої ж кількості їх у об'ємі води – тільки 1,04%, за діаметра 0,003 м зі збільшенням кількості бульбашок в об'ємі води від 5 до 30 од., ступінь абсорбції зменшився від 6,37% до 4,40%. Низький ступінь абсорбції кисню, очевидно, пояснюється великим опором масовіддачі з боку рідкої фази, а зі збільшенням газівмісту має місце коалесценція бульбашок і зменшення фактичної поверхні масопередачі.

У іншій серії дослідів вивчали вплив температури на процес абсорбції кисню. Результати розрахунків за критеріальними рівняннями показали, що на цей процес впливає як концентрація кисню у воді, так і температура. Тому дослідження здійснювали за такою методикою. Попередньо знекиснену воду заливали у колону і, включивши барботування, доводили концентрацію кисню в ній до потрібного значення. Далі дослід проводили за таких постійних умов: висота барботажу 1,0 м; час барботування 300 с; кількість бульбашок в об'ємі води 20 од.; діаметр бульбашок 0,004 м; витрата повітря $1,52 \cdot 10^{-7}$ н·м³/с. Змінними параметрами були температура води і початкова концентрація кисню в ній. Результати досліджень занесені у табл. 4.

Таблиця 3

Результати досліджень впливу діаметра бульбашок повітря та їх кількості в об'ємі води на значення коефіцієнтів масопередачі та масовіддачі

Діаметр бульбашок, $d_b \cdot 10^3$, м	Кількість бульбашок в об'ємі води, п, од.	Витрата повітря, $V_p \cdot 10^8$, м ³ /с	Кількість кисню, що надійшов у колону, моль	Концентрація кисню у воді, моль/м ³		Кількість абсорбованого кисню, $\Delta p \cdot 10^5$, моль	Ступінь абсорбції кисню, $X_{абс}$, %	Середня рушійна сила абсорбції, ΔP , Па	Коефіцієнт масопередачі, $K_m \cdot 10^8$, моль/(Н·с)	Коефіцієнт масовіддачі з боку рідкої фази, $\beta_r \cdot 10^5$, м/с	$\frac{\beta_{розак}}{\beta_{прак}}$
				до абсорбції	після абсорбції						
3	5	1,564	$2,639 \cdot 10^{-4}$	0,194	0,208	1,68	6,37	6395	1,032	2,488	17,6
	10	3,280	$5,535 \cdot 10^{-4}$		0,222	3,36	6,07	5933	1,113	2,682	16,3
	20	6,256	$1,056 \cdot 10^{-3}$		0,239	5,40	5,12	5436	0,976	2,352	18,6
	30	9,384	$1,584 \cdot 10^{-3}$		0,252	6,96	4,40	5054	0,902	2,173	20,2
4	5	3,800	$6,413 \cdot 10^{-4}$	0,191	0,212	2,52	3,93	6618	0,842	2,028	18,7
	10	7,600	$1,283 \cdot 10^{-3}$		0,228	4,44	3,46	6104	0,804	1,937	19,6
	20	15,20	$2,565 \cdot 10^{-3}$		0,255	7,68	2,99	5203	0,816	1,966	19,3
	30	22,80	$3,848 \cdot 10^{-3}$		0,267	9,12	2,37	4847	0,693	1,671	22,7
6	5	12,80	$2,16 \cdot 10^{-3}$	0,195	0,205	3,60	1,67	6260	0,565	1,362	22,8
	10	25,70	$4,337 \cdot 10^{-3}$		0,241	5,52	1,27	5738	0,473	1,139	27,2
	20	51,40	$8,674 \cdot 10^{-3}$		0,270	9,00	1,04	4742	0,466	1,123	27,6
	30	77,10	$1,301 \cdot 10^{-2}$		0,287	11,04	0,85	4163	0,434	1,046	29,6

Таблиця 4

Результати досліджень впливу температури на показники процесу абсорбції кисню

Температура абсорбції, $t, ^\circ\text{C}$	Концентрація кисню у воді, моль/м ³		Кількість абсорбованого кисню, $\Delta p \cdot 10^5$, моль	Ступінь абсорбції кисню, $X_{\text{абс}}$, %	Швидкість абсорбції, $(\Delta p / \Delta \tau) \cdot 10^7$, моль/с	Середня рушійна сила абсорбції, ΔP , Па	Коефіцієнт масопередачі, $K_m \cdot 10^9$, моль/(Н·с)	Коефіцієнт масовіддачі з боку рідкої фази, $\beta_p' \cdot 10^5$, м/с
	до абсорбції	після абсорбції						
11	0,08	0,106	3,12	7,30	1,04	14714	7,031	1,694
	0,10	0,125	3,00	7,02	1,00	13540	7,346	1,770
	0,14	0,161	2,52	5,89	0,84	11314	7,385	1,780
	0,18	0,196	1,92	4,49	0,64	9149	6,958	1,677
							$K_{\text{сеп}}^{11^\circ\text{C}} = 7,180$	$\beta_{\text{сеп}}^{11^\circ\text{C}} = 1,73$
17	0,08	0,107	3,24	7,58	1,08	13838	7,764	1,871
	0,10	0,123	2,76	6,46	0,92	12689	7,212	1,738
	0,14	0,160	2,40	5,61	0,80	10067	7,905	1,905
	0,18	0,195	1,80	4,21	0,60	7574	7,880	1,899
							$K_{\text{сеп}}^{17^\circ\text{C}} = 7,690$	$\beta_{\text{сеп}}^{17^\circ\text{C}} = 1,853$
23	0,08	0,1075	3,30	7,72	1,10	12995	8,420	2,029
	0,10	0,122	2,64	6,18	0,88	11794	7,422	1,789
	0,14	0,159	2,28	5,33	0,76	8839	8,553	2,061
	0,18	0,193	1,56	3,65	0,52	6092	8,490	2,046
							$K_{\text{сеп}}^{23^\circ\text{C}} = 8,221$	$\beta_{\text{сеп}}^{23^\circ\text{C}} = 1,981$

Коефіцієнти масовіддачі (β_p) і масопередачі (K_m) з підвищенням температури зростають. Наприклад, за температури 11°C $K_{\text{сеп}} = 7,18 \cdot 10^{-9}$ моль/(Н·с), $\beta_{p,\text{сеп}} = 1,73 \cdot 10^{-5}$ м/с, а за температури 23°C $K_{\text{сеп}} = 8,221 \cdot 10^{-9}$ моль/(Н·с) і $\beta_{p,\text{сеп}} = 1,981 \cdot 10^{-5}$ м/с. Це пояснюється зниженням в'язкості води і відповідним зростанням коефіцієнта молекулярної дифузії для водних розчинів (формула (9)).

Результати виконаних досліджень щодо впливу температури на абсорбцію кисню добре узгоджуються з результатами розрахунків за критеріальними рівняннями. Так, за невеликих концентрацій розчиненого кисню (0,08 моль/м³) збільшення температури від 11°C до 23°C приводять до невеликого зростання швидкості абсорбції (від $1,04 \cdot 10^{-7}$ моль/с до $1,10 \cdot 10^{-7}$ моль/с), а починаючи з концентрації кисню 0,1 моль/м³ і більше підвищення температури призводить до зменшення швидкості абсорбції кисню. За концентрацій 0,18 моль/м³ і температури 11°C швидкість абсорбції становить $0,64 \cdot 10^{-7}$ моль/с, а за температури 23°C і такої ж концентрації кисню – $0,52 \cdot 10^{-7}$ моль/с.

Таку неоднозначну залежність швидкості абсорбції кисню від температури можна пояснити впливом на неї двох показників – середньої рушійної сили абсорбції (ΔP) та коефіцієн-

та масовіддачі з боку рідкої фази (β_p') (рівняння (14)). За незначного насичення води киснем рушійна сила процесу є великою, вона мало змінюється з температурою, а приріст швидкості абсорбції зумовлений зростанням коефіцієнта масовіддачі з боку рідкої фази. За середніх і великих насичень води киснем швидкість абсорбції буде визначатись зміною значенням середньої рушійної сили процесу, яка з пониженням температури буде відчутно зростати. Так, згідно з результатами досліджень (табл. 4) за концентрації кисню у воді 0,18 моль/м³ зниження температури від 23°C до 11°C приводить до зростання рушійної сили у 1,50 рази, тоді як за концентрації кисню 0,08 моль/м³ – тільки у 1,13 разів.

У досліджуваних температурних інтервалах зі збільшенням концентрації кисню у воді ступінь і швидкість абсорбції закономірно зменшуються.

У третій серії дослідів вивчали вплив висоти барботажу на кінетичні показники процесу. Дослідження здійснювали так: знекиснену воду заливали у колону і, включивши барботування, доводили концентрацію кисню в ній до значення 0,1 моль/м³. Далі дослід виконували за таких постійних значень: витрата повітря $1,52 \cdot 10^{-7}$ н·м³/с, температура 17°C ; діаметр бульбашок 0,004 м,

Таблиця 5

Результати досліджень впливу висоти барботажу на показники процесу абсорбції кисню

Висота барботування, h, м	Кількість бульбашок в об'ємі води, n, од.	Концентрація кисню у воді, моль/м ³		Ступінь абсорбції кисню, X _{абс} , %	Швидкість абсорбції, (Δn/Δτ)·10 ⁸ , моль/с	Рушійна сила абсорбції, ΔP, Па	Коефіцієнт масопередачі, K·10 ⁹ , моль/(Н·с)	Коефіцієнт масовіддачі з боку рідкої фази, β' _p ·10 ⁵ , м/с
		до абсорбції	після абсорбції					
0,4	8	0,097	0,215	2,21	2,21	10006	7,821	1,885
0,6	12	0,100	0,215	3,23	3,23	9792	7,788	1,877
0,8	16	0,097	0,215	4,42	4,42	9771	8,008	1,930
1,0	20	0,100	0,215	5,38	5,38	9563	7,974	1,922

час абсорбції 1800 с, газовміст $5,58 \cdot 10^{-4}$ ч.о. Змінним параметром була висота барботажу. Результати досліджень занесені у табл. 5.

Як і очікували, коефіцієнти масопередачі і масовіддачі не залежать від висоти барботування. Ступінь абсорбції та швидкість абсорбції кисню прямопропорційно зростають зі збільшенням висоти шару барботування. Характер зміни цих кінетичних показників ще раз підтверджує, що тільки опір з боку рідкої фази лімітує процес масопередачі, а незначна зміна концентрації кисню у бульбашці повітря у процесі барботування фактично не впливає на кінетику процесу.

Висновки

1. За $pH \leq 5,5$ швидкість абсорбції кисню повітря водою у бульбашковому режимі є сумірною або вищою від інтенсивності процесу окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} , тому для деферизації слабко кислої води апарат з суцільним барботажним шаром повністю відповідає фізико-хімічним основам процесу.

2. Значення кінетичних величин (коефіцієнти масовіддачі і масопередачі, швидкості абсорбції тощо), розраховані за критеріальними рівняннями, що наведені у літературі, є у 16 ... 30 разів завищеними.

3. У промислових апаратах диспергування повітря повинне забезпечити утворення бульбашок із середнім діаметром не більше ніж 0,003 м.

4. Енерговитрати за сталої витрати повітря і однакового ступеня диспергування прямопропорційно залежать від висоти барботування, а це означає, що у скільки разів пришвидшується абсорбція кисню у стільки ж разів збільшуються витрати енергії. Тому висоту барботажного шару слід вибирати, виходячи з конструктивних міркувань і швидкості абсорбції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яворський В.Т., Савчук Л.В., Рубай О.І. Перспективні напрямки очищення свердловинних вод від сполук Феруму // Вісник НУ "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – № 700. – С.50-54.
2. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Рубай О.І. Дослідження впливу сполук Феруму(III) на процес окиснення іонів Феруму(II) киснем повітря // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 4/6 (76). – С.13-17.
3. Morgan B., Lahav O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description // Chemosphere. – 2007. – Vol.68. – No. 11. – P.2080-2084.
4. Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium / A. Gunnars, S. Blomqvist, P. Johansson, C. Andersson // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2002. – Vol.66. – No.5. – P.745-758.
5. Yavorskiy V., Kalymon Ya., Rubai O. Kinetics of ferrum(II) ions oxidation by air oxygen in water in horizontal absorber with bucket-like dispersers // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – Vol.9. – No. 4. – P.503-507.
6. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. – Москва: Стройиздат, 1975. – 176 с.
7. Principles of water treatment / K. Howe, D. Hand, J. Crittenden et al. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. – 674 p.
8. Дзюбо В. В., Алферова Л. И. Изучение кинетических параметров процесса аэрации-дегазации подземных вод // Вести Томского гос. арх.-стр. ун-та. – Томск, 2002. – № 1 (6). – С.171-181.
9. Yavorskiy V., Helesh A. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – Vol.9. – No. 4. – P.471-478.
10. Теоретичний аналіз хемосорбції сульфур(IV) оксиду. Обґрунтування вибору ефективного масообмінного апарата / Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Яворський І.Є., Ка-

лимон Я.А. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2016. – Т. 1. – № 6(79). – С.32-40.

11. Семенюшин Д.І., Ларук М.М. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навч. пос. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015. – 148 с.

12. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 656 с.

13. Соколов В.Н., Доманський І.В. Газожидкостные реакторы. – Л: Машиностроение, 1976. – 216 с.

Надійшла до редакції 11.05.2018

INVESTIGATION OF THE ABSORPTION PROCESS OF AIR OXYGEN IN A DEVICE WITH A CONTINUOUS BUBBLING LAYER

Ya.A. Kalymon, Z.O. Znak, A.B. Helesh, L.V. Savchuk
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

The paper presents the results of theoretical and experimental studies on the determination of kinetic characteristics of the absorption process of air oxygen by water in a bubbling mode. As a result of theoretical studies it is shown that the resistance of the mass transfer from the liquid phase exceeds the resistance of the gas phase $(2.53...3.42) \cdot 10^6$ times in a bubbling mode. Therefore, the absorption factor (i.e. mass transfer coefficient) of the oxygen from the gas phase to the liquid phase is equal to the mass transfer coefficient from the liquid phase. With a decrease in the diameter of bubbles from 0.008 m to 0.002 m, the mass transfer rate increases 2.0 times. At low concentrations of oxygen in water ($\leq 0.1 \text{ mol/m}^3$), the rate of absorption increases with increasing the temperature and it decreases at higher concentrations (more than 0.1 mol/m^3). It is experimentally determined that the dependences of some kinetic quantities (coefficients of mass output and mass transfer, absorption rates etc.) on the technological parameters correlate with those calculated by criterion equations, but their values are 16...30 times smaller. For slightly acidic waters ($\text{pH} \leq 5.5$), the rate of the absorption of air oxygen by water in a bubbling mode is higher than the rate of oxidation of Fe^{2+} ions; therefore, a simple apparatus with a continuous bubbling layer and an average diameter of bubbles of $\leq 0.003 \text{ m}$ would be effective to remove iron from water. The degree and rate of absorption of oxygen increase in direct proportion to the increase in bubbling height. The findings are of practical importance because they can be used to develop economically feasible methods for the treatment of natural and waste waters, in particular for the removal of iron compounds.

Keywords: mass transfer; absorption of oxygen; bubbling mode; coefficient of mass output; absorption rate; removal of iron.

REFERENCES

1. Yavorskiy V.T., Savchuk L.V., Rubai O.I. Perspektyvni napriamky ochyshchenn'ya sverdlovynnykh vod vid spoluk ferumu [Promising directions of purification of well water from iron compounds]. *Visnyk Natsional'nogo Universytetu «L'vivs'ka Politekhnikha»*. *Khimiya, Tekhnologiya Rechovyn ta i'kh Zastosuvann'ya*, 2011, no. 700, pp. 50-54. (in Ukrainian).

2. Yavorskiy V., Kalymon Y., Rubai O. A study of the effect of iron (III) compounds on oxidation of iron (II) ions by atmospheric oxygen. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, vol. 3, no. 4/6 (76), pp. 13-17.

3. Morgan B., Lahav O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O_2 in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, 2007, vol. 68, pp. 2080-2084.

4. Gunnars A., Blomqvist S., Johansson P., Andersson C. Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, vol. 66, pp. 745-758.

5. Yavorskiy V., Kalymon Ya., Rubai O. Kinetics of ferrum(II) ions oxidation by air oxygen in water in horizontal absorber with bucket-like dispersers. *Chemistry & Chemical Technology*, 2015, vol. 9, pp. 503-507.

6. Zolotova E.F., Ass G.Yu., *Ochistka vody ot zheleza, margantsa, flora i serovodoroda* [Purification of water from iron, manganese, fluorine and hydrogen sulphide]. Stroizdat Publishers, Moscow, 1975. 176 p. (in Russian).

7. Howe K.J., Hand D.W., Crittenden J.C., Trussell R.R., Tchobanoglous G., *Principles of water treatment*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012. 674 p.

8. Dzubov V.V., Alferova L.I. Izuchenie kineticheskikh parametrov protsessa aeratsii- degazatsii podzemnykh vod [Study of the kinetic parameters of the aeration-degassing of groundwater]. *Vesti Tomskogo Gos. Arh.-Str. Un-ta*, 2002, no. 1 (6), pp. 50-54. (in Russian).

9. Yavorskiy V., Helesh A. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system. *Chemistry & Chemical Technology*, 2015, vol. 9, pp. 471-478.

10. Yavorskiy V., Helesh A., Yavorskiy I., Kalymon Y. A theoretical analysis of chemisorption of sulfur (IV) oxide. Rationale for the choice of an efficient mass-exchange apparatus. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, vol. 1, no. 6 (79), pp. 32-40.

11. Semenushyn D.I., Laruk M.M., *Analitychna khimiya ta instrumentalni metody analizu* [Analytical chemistry and instrumental methods of analysis]. L'vivs'ka Politekhnikha Publishers, Lviv, 2015. 148 p. (in Ukrainian).

12. Ramm V.M., *Absorbtsiya gazov* [Absorption of gases]. Khimiya, Moscow, 1976. 656 p. (in Russian).

13. Sokolov V.N., Domans'kii I.V., *Gasozhidkostnye reaktory* [Gas-liquid reactors]. Mashinostroenie Publishers, Leningrad, 1976. 216 p. (in Russian).