

М. Г. Ахмадиев, Ф. Ф. Шакиров, И. Г. Шайхиев,
Г. А. Минлигулова, Л. М. Назипова

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: щелочные сточные воды, модельные стоки, интерполяционные полиномы.

Исследована возможность очистки сточных вод, содержащих ионы никеля и меди смешением щелочными стоками нефтехимических производств. Проведена математическая обработка результатов экспериментальных исследований с помощью интерполяционных полиномов, установлена функциональная зависимость изменения физико-химических показателей процессов очистки модельных сточных вод.

Keywords: alkaline waste waters, modeling waste waters, interpolation polynomials.

The possibility of refining of waste waters containing ions of nickel and copper with the use alkaline petrochemical waste waters was investigated. The mathematical treatment of results of experimental researches with the use interpolation polynomials was carried out, functional dependence of changing physicochemical indexes of the waste waters purification process was determined.

Проблема загрязнения водных ресурсов является актуальной в связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на окружающую среду. Высокая загрязненность водных объектов токсичными веществами требует принятия незамедлительных мер по снижению экологического риска.

Научно-технические мероприятия охраны водных ресурсов должны быть реализованы, во-первых, с использованием бессточных технологий с полным рециклом воды, во-вторых – эффективной локальной очисткой сточных вод (далее СВ) в местах их возникновения. Существующие в настоящее время методы, обеспечивающие эффективную очистку стоков с дальнейшим извлечением из шлама ценных компонентов, требуют сложного аппаратного оформления и являются дорогостоящими [1-3].

Однако экономическое состояние многих предприятий ограничивает ресурсные возможности по реализации природоохранной деятельности, в том числе и в плане очистки СВ. В связи с вышеизложенным, в настоящее время большое внимание уделяется внедрению высокоэффективных методов очистки, не требующих больших вложений финансовых средств и не оказывающих негативного влияния на окружающую природную среду. Особый интерес представляет использование в качестве реагентов вторичных материальных ресурсов. В качестве последних весьма перспективно использование отходов промышленных и сельскохозяйственных производств, в связи их низкой себестоимостью. Весьма интересным видится использование для очистки СВ какого-либо производства стоками других производств [4,5]. В этом случае поллютанты, которые содержатся в сточной жидкости, являются химическими реагентами для удаления или нейтрализации вредных примесей в другом стоке. В этом случае процессы очистки СВ различными химическими и физико-химическими способами заменяются простым смешением двух стоков в определенных пропорциях. При смешении последних в зависимости от состава поллютантов могут протекать реакции нейтрализации, окисления, восстановления, комплексообразования, проходить процессы коагу-

ляции, флокуляции, хемосорбции с выделением продуктов взаимодействия примесей чаще всего в виде твердой дисперсной фазы.

Известно, что данные технические решения способствуют экономии реагентов, что весьма актуально, интенсифицируют очистку стоков с выделением, в частности, химических веществ, которые можно рекуперировать.

В данной работе исследовалась возможность очистки СВ, содержащих ионы тяжелых металлов (ИТМ), в частности, ионы никеля и меди щелочными стоками ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (ЩСВСК) и ОАО «Нижнекамскнефтехим» (ЩСВНХ). С применением теории интерполирования проведена математическая обработка результатов исследований. Исходя из результатов экспериментальных исследований, составлены аналитические выражения, устанавливающие связь между объемом добавленных щелочных СВ и полученными значениями физико-химических показателей.

В последнее время существенное развитие получили методы математического моделирования. Данное обстоятельство связано с интенсивным применением информационных технологий и вычислительной техники. Использование математических моделей при расчёте процессов и аппаратов технологий даёт возможность значительно сократить время исследования процесса.

Для успешного использования математической модели необходимо, чтобы модель достаточно верно описывала качественно и количественно свойства объекта моделирования. Для проверки адекватности математической модели реальному процессу нужно сравнить результаты измерения реального процесса с результатами предсказания модели в идентичных условиях (при определённых значениях входных и управляющих параметров). Такая проверка позволяет оценить точность математической модели и, следовательно, возможность её применения для решения различных задач.

При изучении различных физических явлений и проведении технологических экспериментов

часто наблюдается функциональная зависимость между величинами, описывающими количественную сторону данного явления или эксперимента. Результаты этих экспериментов обычно представляются графически, т.е. в виде некоторых линий, указывающих связь между этими величинами. Чтобы показать эту зависимость, иногда приходится проводить огромное количество экспериментов. Для этого требуется достаточно много времени и большое количество реагентов. В этой связи встаёт вопрос: как установить зависимости или связь между экспериментальными величинами, имея минимальное количество исходных данных?

В данной работе для математической обработки результатов экспериментальных исследований, следуя работе [6], использовалась теория интерполирования функций [7], которая заключается в следующем.

Пусть на основании эксперимента значениям $x_1, \dots, x_n$ соответствуют значения $y_1, \dots, y_n$. Необходимо установить, по возможности более простую, зависимость между этими величинами. С этой целью вводим интерполяционный полином Лагранжа, приближённо выражающий эту зависимость:

$$L_n(x) = \sum_{i=1}^n y_i \cdot \Phi_i(x),$$

$$\text{где } \Phi_i(x) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j},$$

причём, $\Phi_i(x_j) = 0$ при $j \neq i$, $\Phi_i(x_i) = 1$.

В качестве исходной сточной воды исследовались никельсодержащий (НСС) и медьсодержащий (МСС) модельные стоки с содержанием названных ионов 100 мг/л. Рассмотрим процесс очистки для никельсодержащего модельного стока. Объем приливаемых щелочных стоков к модельным составляет 100:(0,25-10) мл. Результаты экспериментальных исследований приводим в графическом виде и с помощью аналитических выражений.

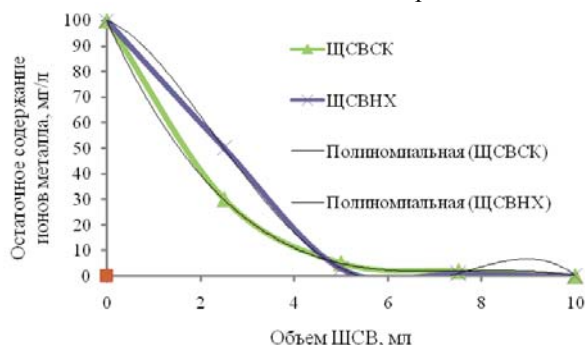


Рис. 1 – Изменение содержания ионов металла в зависимости от дозировки щелочных стоков

Графики, приведенные на рис. 1 показывают, что с увеличением количества щелочных стоков концентрация ионов никеля понижается. Данное обстоятельство свидетельствует об очищении модельных сточных вод за счет образования сульфидов и гидроксидов металлов. Подтверждением увеличения сульфид-ионов служит

рис. 2, отражающий увеличение содержания сульфид-ионов с увеличением количества ЩСВ.

Далее приводим аналитические выражения, описывающие изменение содержания ионов никеля в зависимости от дозировки щелочных стоков для ЩСВСК и ЩСВНХ, соответственно:

$$L(x) = 0,002x^4 - 0,278x^3 + 5,594x^2 - 40,27x + 100 \quad (1)$$

$$L(x) = -0,091x^4 + 1,816x^3 - 9,389x^2 - 6,453x + 100 \quad (2)$$

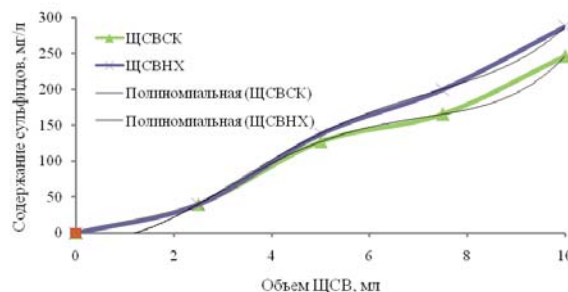


Рис. 2 – Изменение содержания сульфидов в зависимости от дозировки щелочных стоков

Аналитические выражения, описывающие изменение содержания сульфид-ионов в зависимости от дозировки щелочных стоков для ЩСВСК и ЩСВНХ, соответственно, записываются в виде:

$$L(x) = 0,2x^4 - 4,032x^3 + 25,22x^2 - 25x \quad (3)$$

$$L(x) = 0,165x^4 - 3,479x^3 + 23,51x^2 - 23,61x \quad (4)$$

Как видно из зависимостей изменения значений показателя pH смесевых фильтратов, приведенных на рис. 3, значение последних с увеличением дозировок приливаемых ЩСВ повышается, что вполне закономерно. Отмечено, что при добавлении к модельному НСС ЩСВНХ в максимальной дозировке (10 мл) приводит к достижению значений pH=12,54, превышающих исходное значение pH ЩСВНХ (pH=11,95). По всей видимости, в данном случае имеет место образование дополнительного количества NaOH в результате замещения иона Na^+ в феноляте натрия, присутствующих в сточной жидкости, на ионы Ni^{2+} .

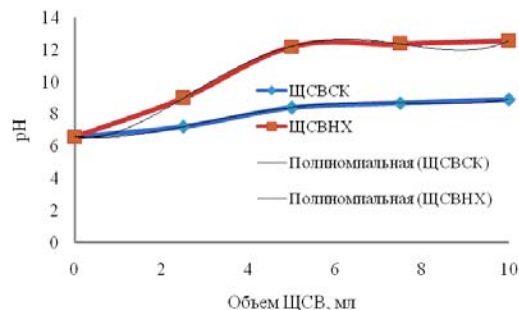


Рис. 3 – Изменение значения показателя pH в зависимости от дозировки щелочных стоков

Далее приводим аналитические выражения, описывающие изменение значения показателя pH в зависимости от дозировки щелочных стоков для ЩСВСК и ЩСВНХ, соответственно:

$$L(x) = 0,002x^4 - 0,053x^3 + 0,337x^2 - 0,306x + 6,6 \quad (5)$$

$$L(x) = 0,007x^4 - 0,153x^3 + 0,888x^2 - 0,419x + 6,6 \quad (6)$$

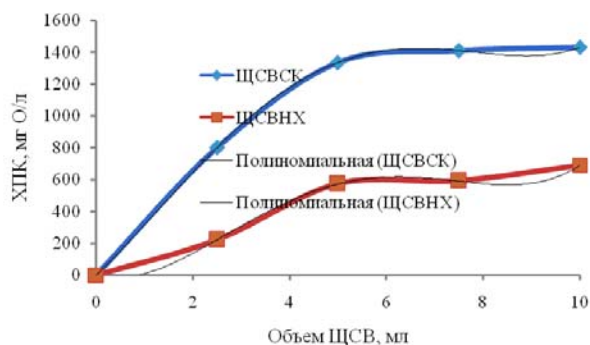


Рис. 4 – Изменение значения показателя ХПК в зависимости от дозировки щелочных стоков

Как видно из рис. 4 значений показателя ХПК с увеличением дозировок приливаемых ЩСВ повышаются, что вполне закономерно. Наибольшие значения исследуемого параметра имеют смешевые фильтраты, полученные при добавлении к исходному НСС щелочных стоков производства тиоколов на ОАО «КЗСК». Данное обстоятельство объясняется тем, что указанные ЩСВ имеют высокие первоначальные значения ХПК.

Далее записываем аналитические выражения, описывающие изменение значения показателя ХПК в зависимости от дозировки щелочных стоков для ЩСВСК и ЩСВНХ, соответственно:

$$L(x) = 0,641x^4 - 11,70x^3 + 38,49x^2 + 286,8x \quad (7)$$

$$L(x) = 0,942x^4 - 19,10x^3 + 112,6x^2 - 88,85x \quad (8)$$

Рассмотрим процесс очистки для медьсодержащего модельного стока. Результаты экспериментальных исследований приводим в виде таблицы и аналитических выражений, описывающих изменение физико-химических показателей фильтрата после смешения модельного медьсодержащего стока с щелочными стоками.

Таблица 1 – Физико-химические показатели фильтрата после смешения ЩСВСК

Показатели	Объем ЩСВСК, мл				
	0	0,25	0,5	5	10
Содержание ионов Cu^{2+} , мг/л	100	89,2	68,9	1	0,1
Содержание сульфид ионов, мг/л	0	0	14,34	138	286,8
pH	5,15	555	5,72	7,2	8,1
ХПК, мг О ₂ /л	0	78,09	151	1354	1698

Далее приводим аналитические выражения, описывающие изменение физико-химических показателей фильтрата. Аналитические выражения, описывающие изменение содержания ионов меди в зависимости от дозировки щелочных стоков для ЩСВСК и ЩСВНХ, соответственно:

$$L(x) = 0,162x^4 - 2,849x^3 + 13,48x^2 - 22,77x + 100(9)$$

$$L(x) = 0,052x^4 - 0,771x^3 + 2,648x^2 - 11,82x + 100(10)$$

Таблица 2 – Физико-химические показатели фильтрата ЩСВНХ

Показатели мг/л	Объем ЩСВНХ, мл				
	0	0,25	0,5	5	10
Содержание ионов Cu^{2+} , мг/л	100	77	43,5	1	0,2
Содержание сульфид ионов, мг/л	0	0	11,24	162,7	259,2
pH	5,15	6,1	6,7	11,2	12,5
ХПК, мг О ₂ /л	0	81,7	172,6	670,2	799

Аналитические выражения, описывающие изменение содержания сульфид-ионов в зависимости от дозировки щелочных стоков для ЩСВСК и ЩСВНХ, соответственно:

$$L(x) = -0,191x^4 + 3,879x^3 - 19,59x^2 + 27,71x \quad (11)$$

$$L(x) = -0,345x^4 + 6,562x^3 - 33,19x^2 + 47,36x \quad (12)$$

Аналитические выражения, описывающие изменение значения pH в зависимости от дозировки щелочных стоков для ЩСВСК и ЩСВНХ, соответственно:

$$L(x) = -0,003x^4 + 0,071x^3 - 0,392x^2 + 0,753x + 5,15(13)$$

$$L(x) = -0,012x^4 + 0,226x^3 - 1,200x^2 + 2,151x + 5,15(14)$$

Аналитические выражения, описывающие изменение значения ХПК в зависимости от дозировки щелочных стоков соответственно для ЩСВСК и ЩСВНХ, соответственно:

$$L(x) = -3,334x^4 + 62,12x^3 - 320,4x^2 + 496,2x \quad (15)$$

$$L(x) = -1,251x^4 + 23,00x^3 - 117,0x^2 + 201,1x \quad (16)$$

В данной работе проведена математическая обработка результатов экспериментальных исследований процесса очистки модельных никельсодержащих и медьсодержащих СВ смешением с щелочными стоками нефтехимических производств и установлена функциональная зависимость, описывающая изменение физико-химических показателей процесса очистки. В частности, построены аналитические выражения, аппроксимирующие результаты экспериментов и позволяющие получить интересующие нас данные, не проводя множество экспериментов, что имеет большое значение при построении математических моделей различных химических и технологических процессов.

Полученные в работе результаты экспериментальных исследований показывают возможность очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием щелочных стоков нефтехимического производства, а построенные аналитические выражения дают четкое представление о ходе процесса очистки

(величина достоверности аппроксимации равна 0,99).

Литература

1. А.А. Алферова, А.П. Нечаев, *Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов*. М.: Стройиздат, 2007. 356 с.
2. А.И. Жуков, И.Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер, *Методы очистки производственных сточных вод*, М.: Стройиздат, 2007. 214 с.
3. Пятая сессия Международной школы повышения квалификации 11–16 октября 1999 года в НИФХИ им. Л.Я. Карпова, *Очистка гальванических сточных вод*. М., 1999, С. 34-37.
4. И. Г. Шайхиев, Г.А. Минлигулова, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 166-171, (2011).
5. И. Г. Шайхиев, Г.А. Минлигулова, *Вестник Казанского технологического университета*, 12, 118-122, (2011).
6. М. Г. Ахмадиев, Ф. Ф. Шакиров, И. Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 217-222, (2011).
7. Н.С. Бахвалов, Н.П. Жидков, Г.М. Кобельков, *Численные методы*, М.: Наука, 1987. 356 с.

© **М. Г. Ахмадиев** – к.ф.-м.н., доцент кафедры высшей математики КНИТУ, **Ф. Ф. Шакиров** – к.т.н., ассистент кафедры инженерной экологии того же вуза, **И. Г. Шайхиев** – д.т.н., заведующий кафедрой инженерной экологии того же вуза, ildars@inbox.ru, **Г. А. Минлигулова** – аспирант кафедры инженерной экологии того же вуза, **Л. М. Назипова** – студент кафедры инженерной экологии того же вуза.