

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

УСЕРБАЕВА Б.А.³, ТЛЕУОВА С.Т.¹, ТЛЕУОВ А.С.¹,
ТАУБАЕВА А.С.¹, УЛБЕКОВА М.М.¹

¹Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

³Южно-Казахстанский педагогический университет

Аннотация: В статье приведены результаты экспериментальных исследований и математическое описание процесса сорбционной очистки сточных вод производства фосфора и нефтепереработки от минеральных примесей и нефтепродуктов. Экспериментальные исследования сорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов и минеральных составляющих проводили на лабораторной установке с программным контролированием расхода исследуемой жидкости 1-4 л/мин, в температурном интервале 20-70°C.

Для разработки математической модели использовали графические зависимости экспериментальных и теоретических данных, отражающих отклонения показателей степени извлечения углеводов от сточных вод при адсорбции. Вычисленный критерий Фишера меньше найденного табличного значения, что характеризует адекватность полученных зависимостей.

Анализ трехмерных графических данных очистки сточных вод фосфорного производства от содержания примесей P_2O_5 , CaO и Al_2O_3 показал, что максимальное значение степени очистки более 60%, достигается при pH 4,4-4,6.

Полученные данные экспериментальных исследований сорбционной очистки сточных вод переработки нефти от нефтепродуктовых примесей наиболее эффективно проводить при температуре 40°C и расходе исследуемой жидкости 2,5-3 л/мин, обеспечивающей степень извлечения до 99,5%.

Ключевые слова: фосфор, бентониты, сорбенты, математическое описание, сточные воды, степень очистки

ХИМИЯЛЫҚ ӨНДІРІСТЕРІНІҢ АҒЫНДЫ СУЛАРЫН СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАРТУ ПРОЦЕСІНІҢ МАТЕМАТИКАЛЫҚ СИПАТТАМАСЫ

Аңдатпа: Мақалада тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері фосфор және мұнай өңдеу өндірісінің ағынды суларын минералды қоспалар мен мұнай өнімдерінен сорбциялық тазарту процесінің математикалық өрнектеуі келтірілген. Ағынды суларды мұнай өнімдері мен минералды компоненттерден сорбциялық тазартуды тәжірибе жүзінде зерттеулерде сұйықтықтың шығынын 1-4 л/мин, 20-70°C температуралық арақашықтықта бағдарламалық бақылаумен зертханалық қондырғыда жүргізілді.

Математикалық модельді жасау үшін адсорбция кезінде ағынды сулардан көмірсутектерді алу деңгейінің көрсеткіштерінің ауытқуын көрсететін тәжірибелік және теориялық мәліметтердің графикалық тәуелділігі қолданылды. Фишер критерийі арқылы алынған тәжірибелік тәуелділіктердің сипаттамасы кестелік мәнімен салыстыру бойынша тәуелділіктер адекватты екені айқындалды.

Фосфор өндірісінің ағынды суларын P_2O_5 , CaO және Al_2O_3 қоспаларынан тазартудың үш өлшемді графикалық деректерін талдау тазарту дәрежесінің максималды мәні pH 4,4-4,6 кезінде 60%-дан

асатындығын көрсетті. Мұнай өнімдері қоспаларынан мұнай өңдеудің ағынды суларын сорбциялық тазартудан алынған тәжірибелік зерттеулер деректері 40°C температурада және 99,5%-ға дейін алу дәрежесін қамтамасыз ететін, зерттелетін сұйықтықтардың шығыны 2,5-3 л/мин болған кезде анағұрлым тиімді екені анықталды.

Түйінді сөздер: фосфор, бентонит, сорбенттер, математикалық өрнектеу, ағынды сулар, тазарту дәрежесі

MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE PROCESS OF SORPTION TREATMENT OF WASTE WATER OF CHEMICAL PRODUCTIONS

Annotation: The article presents the results of experimental studies and a mathematical description of the process of sorption treatment of wastewater from phosphorus production and oil refining from mineral impurities and petroleum products. Experimental studies of sorption treatment of waste water from petroleum products and mineral components were carried out on a laboratory installation with program control of the flow rate of the test liquid 1-4 l/min, in the temperature range of 20-70°C.

To develop a mathematical model, we used graphical dependences of experimental and theoretical data that reflect deviations in the degree of recovery of hydrocarbons from wastewater during adsorption. The calculated Fisher criterion is less than the found table value, which characterizes the adequacy of the obtained dependencies.

The analysis of three-dimensional graphic data of wastewater treatment of phosphorus production from the content of impurities P_2O_5 , CaO and Al_2O_3 showed that the maximum value of the degree of purification of more than 60% is achieved at a pH of 4.4-4.6.

The obtained data of experimental studies of sorption treatment of oil refining wastewater from oil product impurities are most effectively carried out at a temperature of 40 °C and the flow rate of the test liquid is 2.5-3 l/min, which provides a recovery rate of up to 99.5%.

Key words: phosphorus, bentonites, sorbents, mathematical description, waste water, degree of purification

Рациональное использование водных ресурсов – одно из важнейших направлений в области охраны окружающей среды и оздоровления экологической обстановки в регионе. Быстрорастущая потребность в воде и ограниченность ее запасов, связанная с удорожанием процессов водоподготовки, приводит к необходимости создания новых технологий очистки промышленных сточных вод [1,2].

Производственные сточные воды имеют сложный состав и всегда содержат в своем составе по отдельности или в комплексе различные ядовитые и токсичные вещества. Сброс таких сточных вод в открытые водоемы или городские канализационные сети без соответствующей очистки чревата большими осложнениями.

Сорбционное извлечение токсичных веществ из сточных вод получило достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. Сорбенты на основе природных минералов поглощают из водных растворов токсичные вещества практически до любых остаточных концентраций.

При адсорбции из растворов наряду с поглощением нейтральных молекул может происходить адсорбция ионов, содержащихся в растворе. При этом ион, заряженный положительно, адсорбируется преимущественно на сорбентах с отрицательно заряженной поверхностью, и наоборот. Эти процессы обычно сопровождаются явлением обмена ионами между адсорбентом и раствором – так называемой ионообменной адсорбцией [2-4].

Чаще всего сорбционными методами производится доочистка загрязненных сточных вод.

Сорбция в динамических условиях осуществляется в адсорберах различной конструкции. Очистка воды на гранулированных сорбентах ведется в аппаратах с плотным, взрыхленным, движущимся и псевдосжиженным слоем.

Для практического использования сорбентов в процессах очистки воды важной характеристикой является степень извлечения адсорбтива.

Лабораторные исследования по сорбционной очистке сточных вод НДФЗ, ТОО «Казфосфат» и ТОО «ПетроКазахстанОйлПродуктс» с использованием модифицированной бентонитовой глины были проведены на лабораторной установке с программным регулированием технологических параметров. Зависимость степени сорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов и минеральных составляющих проводили при расходе исследуемой жидкости 1-4 л/мин в температурном интервале 20-40°C, которые представлены в таблице 1, 2.

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что сорбент наиболее эффективно извлекает нефтепродукты в широком диапазоне концентраций при температуре 40°C. Так, при исходной концентрации

250 мл/л степень извлечения нефтепродуктов 99,5 и 98,5%.

Результаты очистки сточных вод от нефтепродуктов в динамических условиях представлены в таблице 3, где α – степень извлечения нефтепродуктов, V – линейная скорость фильтрации, m – содержание алюмосиликатов в сорбентах.

Из данных таблицы 3 следует, что в активированном бентоните максимальная степень выделения нефтепродуктов наблюдается при $m=80$ мг/г.

Таким образом, при содержании алюмосиликатных соединений в активированном бентоните 80 мг/г сорбент обладает лучшими сорбционными показателями.

На основании экспериментальных данных (табл.4) может быть построена кривая, отражающая зависимость степени извлечения углеводородов из сточных вод от времени адсорбции [4-6].

Для описания кривых использовано уравнение:

$$y = Cxy^{kx} \quad (1)$$

Если зависимость основана на экспериментальных данных, то применимо следующее уравнение:

$$\alpha = \alpha_0 + Cme^{km} \quad (2)$$

где m – расчетное содержание алюмосиликатов;

α – степень извлечения нефтепродуктов;

Таблица 1 – Зависимость степени извлечения (α) нефтепродуктов от исходной концентрации нефтепродуктов при температуре 20°C

| | | | | | | |
|--------------|------|-------|------|-------|-------|--------|
| Сисх, мл/л | 25 | 50 | 100 | 250 | 300 | 350 |
| C, мл/л | 0,35 | 0,91 | 1,90 | 13,67 | 23,37 | 112,00 |
| α , % | 98,6 | 98,18 | 98,1 | 98,53 | 95,33 | 88,8 |

Таблица 2 – Зависимость степени извлечения (α) нефтепродуктов от исходной концентрации при температуре 40°C

| | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Сисх, мл/л | 25 | 50 | 100 | 250 | 500 | 1000 |
| C, мл/л | 0,083 | 0,167 | 0,333 | 0,35 | 0,48 | 3,27 |
| α , % | 98,9 | 99,1 | 99,3 | 99,5 | 98,3 | 97,6 |

Таблица 3 – Сорбционные свойства активированного алюмосиликатного материала в зависимости от содержания нефтепродуктов

| m, мг/г | Динамическая емкость | α , % | V, мин |
|---------|----------------------|--------------|--------|
| 10 | 140 | 94,5 | 0,25 |
| 20 | 160 | 97,2 | 0,20 |
| 40 | 180 | 99,01 | 0,18 |
| 60 | 246 | 98,7 | 0,17 |
| 80 | 277 | 99,5 | 0,23 |
| 120 | 220 | 97,8 | 0,31 |
| 260 | 212 | 95,3 | 0,24 |
| 400 | - | 96,4 | 0,15 |

α_0 – степень извлечения для исходного бентонита ($\alpha_0=93\%$).

Производная от уравнения (2):

$$\alpha = C e^{km} + C k m e^{km} = C e^{km} (1 + km) \quad (3)$$

при $m=80$ получим:

$$(1+km)=0; \quad k = -1/m = -1/80 = -0,025$$

$$\text{При } \alpha = 95, m=80, C = 0,091$$

$$\alpha = 93 + 0,09 m e^{-1-0,025m}$$

Сравнительные результаты экспериментальных данных с расчетными заключениями показали об адекватности полученной математической зависимости (таблица 4).

Адекватность полученной зависимости проверялась по критерию Фишера. На рисунке 1 представлен график полученной теоретической и экспериментальной зависимости степени очистки от времени сорбции.

Из рисунка 1 следует, что экспериментальные значения степени выделения нефтепродуктов из сточных вод в зависимости от содержания в них примесей имеют значительные отличия. Так при увеличении количества примесей в интервале 40-50 мл/л мак-

симальная степень выделения достигается – 98,3% при температуре 40°C и продолжительности 60 секунд.

Трехмерные графические зависимости очистки сточных вод фосфорного производства от двух независимых факторов – рН и продолжительности, а также от переменных показателей – содержания примесей P_2O_5 , CaO и Al_2O_3 приведены на рисунках 2-5.

Анализ полученных графических изменений показал, что степень очистки от P_2O_5 достигает максимального значения при рН 4,4-4,6 соответствует более 60%.

Содержание оксида кальция после сорбционной очистки зависит от рН и массы образовавшегося осадка. При этом общее содержание оксида алюминия и оксида кальция зависит от массы образовавшегося осадка и рН исследуемого раствора после сорбционной очистки.

Результаты проведенных исследований очистки промышленных сточных вод ЖФ ТОО «Казфосфат» НДФЗ с применением сорбентов на основе бентонитовой глины с до-

Таблица 4 – Сравнительные экспериментальные и теоретические показатели сорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов

| t, c | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\alpha_{\text{оп}}$, % | 64,3 | 84,9 | 86,5 | 91,1 | 98,9 | 98,2 | 97,2 | 95,3 | 94,9 |
| $\alpha_{\text{теор}}$, % | 65,1 | 85,2 | 87,3 | 92,6 | 98,2 | 97 | 96,1 | 93,2 | 93,7 |
| $\Delta \alpha$ | 0,9 | 0,7 | 0,8 | 1,5 | 0,7 | 1 | 1,1 | 2,1 | 1,2 |
| $\Delta \alpha^2$ | 0,81 | 0,49 | 0,64 | 2,25 | 0,49 | 1 | 1,21 | 4,41 | 1,44 |

бавкой 40% нефтешлама, при этом в условиях сорбционной очистки исследуемых сточных вод при температурах 50-60°C расходе исследуемой жидкости 2-4 л/мин а также рН 2-4,5 показали, что степень очистки достигает 86-92%.

Анализ полученных результатов показал, что при рН =2,0-4,5 содержания основных компонентов (кроме Fe₂O₃) составляет от 0,5 до 2,2 г/л, что соответствует допустимой норме концентрации.

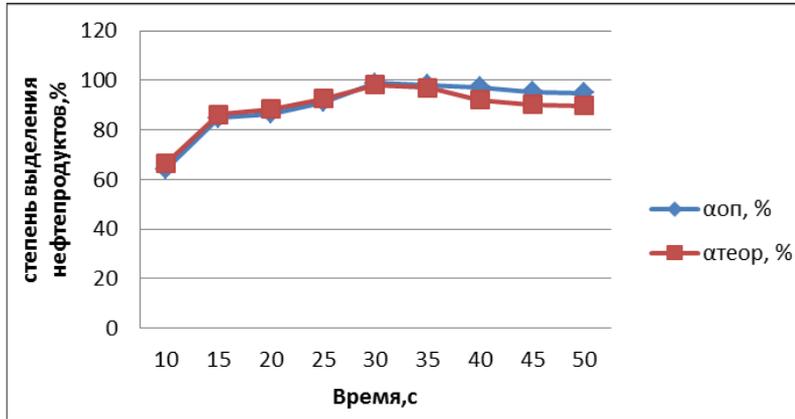


Рис. 1 – Зависимость степени выделения нефтепродуктов

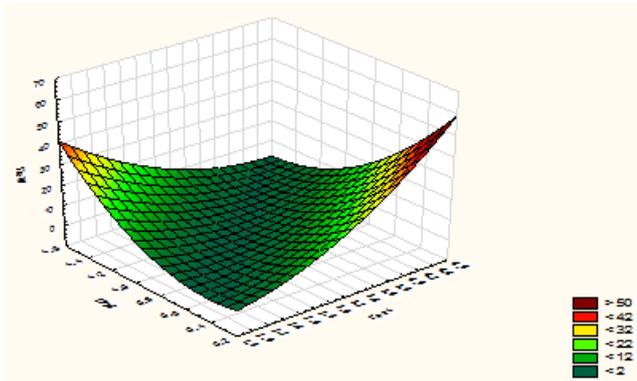


Рис. 2 – Объемное изображение поверхностей для P₂O₅, рН раствора и остаточной массы

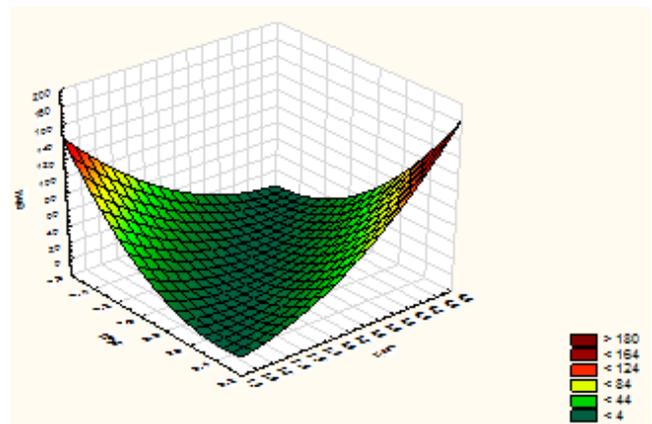


Рис. 3 – Объемное изображение поверхностей для CaO, рН и остаточной массы

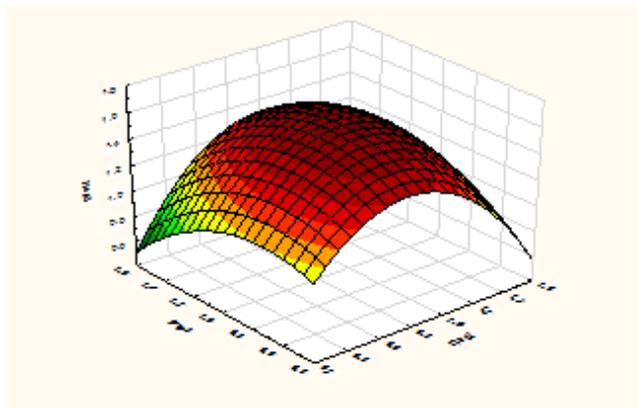


Рис. 4 – Объемное изображение поверхностей для Al₂O₃, CaO и остаточной массы

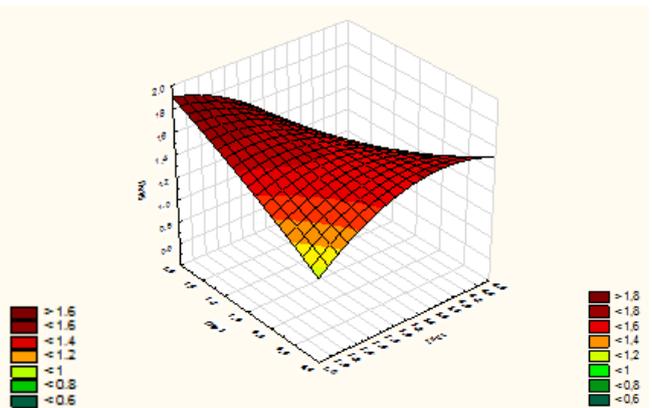


Рис. 5 – Объемное изображение поверхностей для Al₂O₃, CaO и рН раствора

Вывод

На основе выполненных экспериментальных исследований сорбционной очистки сточных вод химических производств установлена возможность использования сорбентов на основе модифицированной бентонитовой глины с добавкой нефтяного шлама в количестве 30-40% от соответствующей массы смеси.

Математическое описание процесса сорбционной очистки сточных вод химических производств выполнены по экспериментальным и теоретическим данным с установлением адекватности зависимостей по критерию Фишера. При этом возможность со-

рбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов и минеральных составляющих обеспечивается при расходе исследуемой жидкости 1-4 л/мин в температурном интервале 20-40°C.

Трехмерные графические зависимости очистки сточных вод фосфорного производства показали, что степень очистки от P_2O_5 достигает максимального значения при pH 4,6 соответствует 60%. При этом общее содержание оксида алюминия и оксида кальция достигает соответственно 1,86 и 1,6 при pH исследуемого раствора 4,6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров А.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод сочетанием экстракционных и адсорбционных методов: Автореф. дис... канд. техн. наук. – Иваново, 2008. – 16 с.
2. Xiaobing L., Chunjuan Z., Jiongtian L. Adsorption of oil from wastewater by coal: characteristics and mechanism // Mining Science and Technology. – 2010. – V. 20. – P. 778-781.
3. Tleuov A.S., Tleuova S.T., Arystanova S.D., Altybayev Zh.M., Suigenbayeva A.Zh. Oriental journal of chemistry. Coden: ojcheg. 2016, vol. 32, (5) pg. 2577-2584.
4. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: Учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
5. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: Учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
6. Исмаилов Б.Р. Химиялық технология үрдістерінің математикалық моделдеу негіздері. ОҚМУ, 2016. Оқу құралы, 168 п.