

А.І. ТРИКІЛО, к.т.н., доцент
 Д.О. СЛАТОНЦЕВ, аспірант,
 Дніпродзержинський державний технічний університет, м. Кам'янське

Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 1

У статті викладено методику побудови рівнянь регресії для визначення ефективності очистки, а також концентрації смолистих речовин у фенольній воді після флотаційної очистки із застосуванням бентонітової глини з додавкою катіонного флокулянту. Встановлено, що значимими параметрами цих рівнянь є: доза бентонітової глини, флокулянту та початковий вміст смолистих речовин.

Постановка проблеми

Для забезпечення безперебійної та ефективної роботи установки БХО (біохімоочистки) на коксохімічних заводах (КХЗ) встановлено нормативний вміст смолистих речовин у фенольних стічних водах після стадії механічної очистки – не більше 25 мг/дм³. Проведення процесу флотації води дозволяє знизити вміст смолистих речовин тільки до 40 мг/дм³, тому для досягнення необхідного ступеня очистки технологією передбачено застосування в якості реагенту ферум (II) сульфату, добавка 30-70 мг/дм³ якого збільшує ступінь очистки до 20-35 мг/дм³ [1]. Проте, застосування цього реагенту пов'язане із певними труднощами: значна вартість, обмеженість строку зберігання і активізація процесів корозії апаратури зумовлюють необхідність пошуку реагентів, позбавлених цих недоліків.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Можливою альтернативою традиційним коагулянтам для очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин є природні мінеральні сорбенти (цеоліти, глини і т.п.). Серед природних сорбентів особливий інтерес представляє використання матеріалів на основі глинистих мінералів, на кшталт бентонітової глини. Володіючи високими сорбційними і катіонообмінними властивостями, бентонітові глини і сорбенти на їх основі є набагато менш коштовними, ніж традиційні коагулянти [2-4]. Лабораторними випробуваннями показано доцільність застосування бентонітових глин з додавкою флокулянту для глибокого видалення смолистих речовин, зважаючи на відмінні коагуляційні та адсорбційні властивості останніх [5]. Дані щодо спроб моделювання процесу флотаційної очистки фенольних стічних вод у вітчизняній літературі відсутні.

Формулювання мети дослідження

Створити математичну модель процесу реагентної флотації фенольних стічних вод шляхом математичної обробки експериментальних даних, виявити параметри впливу, котрі визначають ефективність очистки води, а також їх оптимальні значення при яких досягається найвищий ступінь очистки стоків від смолистих речовин.

Виклад основного матеріалу

Нами проведено серію експериментів для встановлення закономірностей реагентної флотації із застосуванням натрієвої бентонітової глини з додавкою флокулянта – катіонного поліакриламіді CW 3279.

Умови проведення експерименту були наступними. У десять паралельно встановлених лабораторних флотаторів помістили по 1 дм³ фенольної води при температурі 45, 50, 55 °С. У кожен з флотаторів додавали різні дози натрієвої бентонітової глини (від 50 до

200 мг/дм³) та флокулянту (від 2 до 6 мг/дм³). Водневий показник коригували додаванням натрій гідроксиду в межах 7,5-8,5. Температуру стічної води підтримували на рівні 45-55 °С. Початковий вміст смолистих речовин становив 100, 200 і 500 мг/дм³. Таким чином, умови проведення експерименту були аналогічні до тих, які підтримуються на більшості українських КХЗ.

За наявності широкого діапазону варіювання досліджуваних параметрів при очищенні фенольних стоків доцільно застосувати методику планування експериментів для вирішення поставленого завдання із необхідною точністю [6]. В якості факторів, від яких залежить ступінь очистки (залишкова концентрація смолистих речовин Y , мг/дм³) обрано наступні: x_1 – температура фенольної стічної води, °С; x_2 – рН фенольної стічної води; x_3 – доза флокулянту, мг/дм³; x_4 – доза бентонітової глини, мг/дм³; x_5 – початкова концентрація смолистих речовин, мг/дм³. Основний рівень, інтервали варіювання та границі області плану експерименту приведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Натуральні значення факторів

Рівні факторів	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
$+a = +2$	55	8,5	6	200	500
$+1$	52,5	8,25	5	162,5	400
Центр – z^0_j	50	8,0	4	125	300
-1	47,5	7,75	3	87,5	200
$-a = -2$	45	7,5	2	50	100
Крок – Δz_j	2,5	0,25	1	37,5	100

Для виявлення взаємозв'язку різних параметрів досліджуваного процесу очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин проведено математичну обробку отриманих експериментальних даних. Результати серії лабораторних експериментів зведені в одну базу даних. Через велику кількість дослідних даних з метою спрощення подальших розрахунків, вихідний параметр Y було прологарифмовано. В результаті математичної обробки експериментальних даних [7], нами визначено коефіцієнти парної кореляції і рівняння регресії для всього масиву досліджуваних змінних; отримано графіки залежностей вихідного параметру від вхідних у формі 3D графіків або поверхонь відгуку.

Коефіцієнти парної кореляції наведені в таблиці 2 дозволяють визначити значимі параметри впливу на процес. Це доза бентонітової глини, флокулянту та початковий вміст смолистих речовин, причому зі збільшенням перших двох із них вміст смолистих речовин в очищеній воді зменшується, а при збільшенні останнього – зростає.

Таблиця 2. Коефіцієнти парної кореляції

Відмічені кореляції значимі на рівні $p < 0,05000$					
	x1	x2	x3	x4	x5
Y_0	-0,0234	0,0318	-0,261081	-0,325900	0,60729

Рівняння регресії для визначення залишкової концентрації смолистих речовин (\ln_{Y0p}) в очищеній воді має наступний вигляд:

$$\ln_{Y0p} = -29,7349 + 10,2937 \cdot x_2 - 4,0493 \cdot x_3 - 0,0239 \cdot x_4 + 0,0069 \cdot x_5 - 0,7059 \cdot x_2^2 + 0,2793 \cdot x_3^2 + 0,2212 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,0027 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0,0001 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (1)$$

Середня відносна похибка рівняння становить 8,2 % із стандартним відхиленням 5,7 %.

З метою наочного представлення отриманих експериментальних даних та визначення інтервалів оптимальних значень (при яких досягається найвищий ступінь очистки), для значимих параметрів нами побудовані поверхні відгуку, котрі представлені на рисунках 1-3.

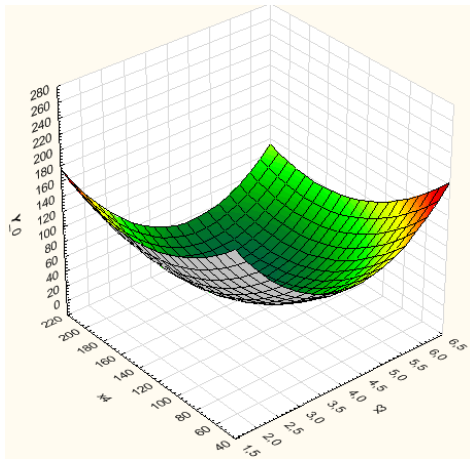


Рис. 1. Поверхня відгуку для вихідних змінних x3 і x4 ($Y_0 = 444,3951 - 128,875 \cdot x_3 - 1,7629 \cdot x_4 + 15,3565 \cdot x_3^2 - 0,0477 \cdot x_3 \cdot x_4 + 0,0061 \cdot x_4^2$)

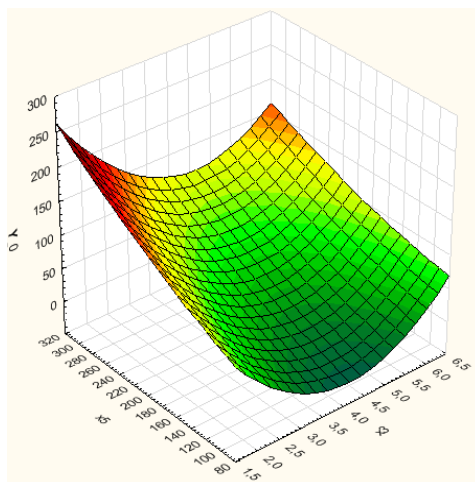


Рис. 2. Поверхня відгуку для вихідних змінних x3 і x5 ($Y_0 = 200,4753 - 121,8148 \cdot x_3 + 0,5019 \cdot x_5 + 15,3565 \cdot x_3^2 - 0,0651 \cdot x_3 \cdot x_5 + 0,0008 \cdot x_5^2$)

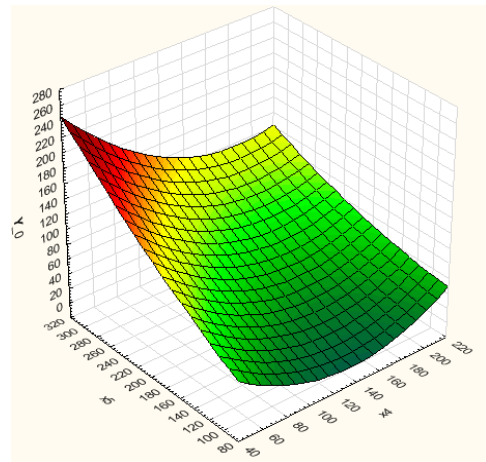


Рис. 3. Поверхня відгуку для вихідних змінних x4 і x5 ($Y_0 = 64,4969 - 1,427 \cdot x_4 + 0,506 \cdot x_5 + 0,0061 \cdot x_4^2 - 0,0026 \cdot x_4 \cdot x_5 + 0,0008 \cdot x_5^2$)

З рисунку 1 видно, що найвищий ступінь очистки фенольних вод від смолистих речовин досягається при дозі бентонітової глини 120-140 мг/дм³ і флокулянту – 3,5-4,0 мг/дм³, а нормативний вміст забезпечується вже при дозах 100 та 4 мг/дм³, відповідно. Тому з економічних міркувань останні значення вважатимемо оптимальними дозами реагентів.

Подібна просторова орієнтація поверхонь на рисунках 2 і 3 вказує на прямо пропорційну залежність між вихідним і залишковим вмістом смолистих речовин, а також підтверджує висунуте раніше припущення щодо величин оптимальних доз реагентів.

Вилучення паралельних дослідів дозволило звести результати первинних 324 експериментів у вигляді масиви даних, в межах якого було здійснено поділ на дев'ять діапазонів (Д) відповідно до відношення x_4/x_3 , як це зображено у табл. 3.

Таблиця 3. Діапазони значимих параметрів та результатів експериментів

№	x3	x4	x5	Y0	O%	x4/x3	Д
1	6,0	50,0	100,0	40,0	16,7	8,3	1
2	6,0	50,0	196,4	128,5	37,6	8,3	
3	6,0	50,0	300,0	250,0	60,0	8,3	
4	4,0	50,0	100,0	39,0	19,7	12,5	2
5	4,0	50,0	196,4	121,6	41,4	12,5	
6	4,0	50,0	300,0	241,0	70,0	12,5	3
7	6,0	100,0	100,0	11,0	32,7	16,7	
8	6,0	100,0	196,4	66,8	67,1	16,7	
9	6,0	100,0	300,0	202,0	89,3	16,7	4
10	2,0	50,0	100,0	9,0	15,0	25,0	
11	4,0	99,4	198,8	76,1	62,8	25,0	5
12	6,0	150,0	300,0	255,0	92,0	25,0	
13	6,0	200,0	100,0	10,0	20,0	33,3	6
14	6,0	200,0	196,4	60,9	69,8	33,3	
15	6,0	200,0	300,0	240,0	91,7	33,3	
16	4,0	150,0	100,0	9,0	90,0	37,5	7
17	4,0	150,0	196,4	16,9	91,2	37,5	
18	4,0	150,0	300,0	25,0	92,3	37,5	7
19	2,0	100,0	100,0	9,0	18,3	50,0	
20	3,0	149,1	198,2	73,9	63,4	50,0	
21	4,0	200,0	300,0	245,0	93,0	50,0	

22	2,0	150,0	100,0	36,0	20,7	75,0	8
23	2,0	150,0	196,4	115,7	43,7	75,0	
24	2,0	150,0	300,0	238,0	64,0	75,0	
25	2,0	200,0	100,0	33,0	20,0	100,0	
26	2,0	200,0	196,4	112,7	45,3	100,0	9
27	2,0	200,0	300,0	240,0	67,0	100,0	

За даними табл. 3 були побудовані графіки залежності вилучених в результаті очистки смолистих речовин від відношення бентоніту до флокулянту, які зображені на рис. 4.

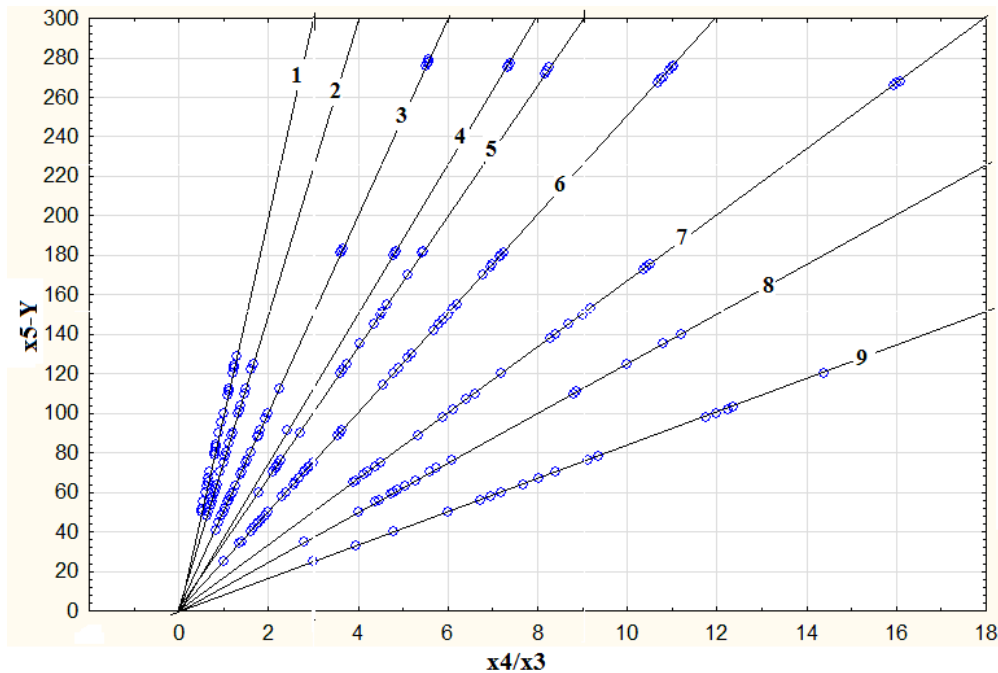


Рис. 4. Графік залежності вилучених в результаті очистки смолистих речовин від відношення доз бентоніту і флокулянту

Для кожного діапазону були виведені рівняння прямих типу:

$$Y_i = k_i \cdot x_4 / x_3,$$

де Y_i – кількість вилучених смолистих речовин ($x_5 - Y$), мг/дм³;
 x_4/x_3 – співвідношення дози бентоніту до дози флокулянту;

k_i – безрозмірний коефіцієнт, рівний для кожного з діапазонів: $k_1 - 100$; $k_2 - 75$; $k_3 - 50$; $k_4 - 37,5$; $k_5 - 33,33$; $k_6 - 25$; $k_7 - 16,67$; $k_8 - 12,5$; $k_9 - 8,33$.

Згідно з рис. 4, задавшись потрібним ступенем вилучення смолистих речовин ($x_5 - Y$) і провівши лінію до перетину з будь-якою прямою, за її номером можна знайти співвідношення x_4/x_3 за табл. 3, а з нього і числове значення дози реагенту.

В промислових умовах важливо наряду з досягненням нормованих показників очищення одночасно досягти економії високоартісних ресурсів (наприклад, середня ціна флокулянтів ~200 грн/дм³, бентоніту – 29 грн/кг). Тому дозу флокулянту доцільно підібрати якомога меншу.

Ступінь очищення $O(\%) = (x_5 - Y) \cdot 100 / x_5$, котра визначається рівнянням регресії:

$$O(\%) = -83,84003 + 59,57407 \cdot x_3 + 0,76365 \cdot x_4 - 0,12003 \cdot x_5 - 7,04437 \cdot x_3^2 - 0,00282 \cdot x_4^2 + 0,02079 \cdot x_3 \cdot x_4 + 0,00032 \cdot x_4 \cdot x_5 \quad (2)$$

Середня відносна похибка рівняння становить 22,3 % із стандартним відхиленням 26,1 %.

Як бачимо, на величину ступеня очищення, як і залишкового вмісту смолистих речовин, впливають ті самі параметри: x_3 , x_4 , x_5 .

Враховуючи, що значимими параметрами визнано x_3 , x_4 , x_5 , ми побудували поверхню відгуку (рис. 5), котра ілюструє сумісний вплив відношення перших двох з них і останнього на величину O (%).

Аналіз рис. 5 показав, що співвідношення дози бентоніту до дози флокулянту рівне 50:1 забезпечує максимально можливий ступінь очистки стоків від смолистих речовин в усьому діапазоні досліджуваних концентрацій. В той же час, необхідна ГДК досягається при відношеннях менших за 50:1 – шукані дози реагентів слід визначати виходячи із значення початкової концентрації смолистих речовин.

У міжшарових проміжках монтморилоніту (який є основою структури бентонітових глин) адсорбуються не тільки полярні речовини з молекулами звичайних розмірів, але й макромолекули – поліоксиетилен, полівініловий спирт, білки та ін. При змочуванні монтморилоніту з Na^+ , K^+ і Li^+ -катоінами в обмінному комплексі водою від самовільно диспергується до елементарних пакетів товщиною 0,94 нм. Відстані між пакетами в залежності від концентрації дисперсії можуть становити 3-13 нм. Таким чином, більша частина геометричної поверхні мінералу стає фактично зовнішньою поверхнею,

легкодоступною для адсорбованих з водних розчинів молекул. Ось чому натрієвий монтморилоніт є ефективним сорбентом для очистки стічних вод від розчинених органічних речовин [8]. Сили, котрі утримували молекули смолистих речовин на поверхні бентоніту мали, імовірно, Ван-дер-Ваальсову природу. У той же час флокулянт, який додавався нами до системи вже після диспергування бентоніту виконував роль з'єднуючого агенту для названих пакетів, додатково збільшуючи зовнішню поверхню натрієвої бентонітової глини. На основі візуального спостереження за процесом, висунуте припущення, що мало місце утворення агломератів – часточок «бентоніт-ланцюжки флокулянту», котрі ефективно зв'язували і адсорбували молекули не тільки смолисті, а й інші зважені забруднюючі речовини (часточки коксу, напівкоксу, пічної кладки і т.п.). Передбачуваний хід процесу очистки зображено на рис. 6.

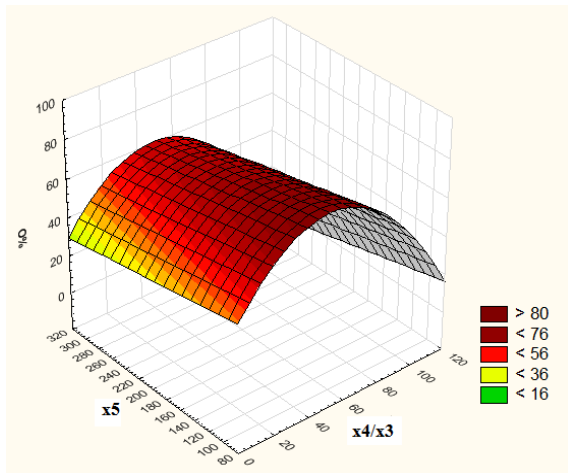


Рис.5. Поверхня відгуку для вихідних змінних x_4/x_3 і x_5
 $(O\% = 52,7371 + 1,347 \cdot (x_4/x_3) - 0,0733 \cdot x_5 - 0,0132 \cdot (x_4/x_3)^2 - 0,0002 \cdot (x_4/x_3) \cdot x_5 + 2,1605 \cdot 10^{-6} \cdot x_5)$

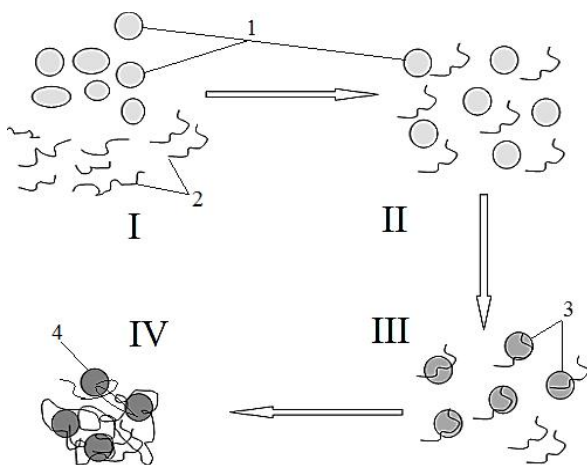


Рис.6. Механізм очистки фенольних стоків із застосуванням бентонітової глини з додаванням флокулянту: 1 – часточки бентоніту; 2 – ланцюжки флокулянту; 3 – часточки бентоніту з адсорбованими смолистими речовинами; 4 – агломерат типу «бентоніт-ланцюжки флокулянту»

Сукупна дія вказаних забруднень зумовлювала специфічне темно-коричневе забарвлення фенольних стоків яке при поєднанні оптимальних доз бентоніту і флокулянту, як видно з рис. 7, майже повністю зникало.



Рис.7. Вигляд фенольної води до (зліва) та після (справа) очистки

Висновки та перспективи подальших досліджень

1. На основі експериментальних даних одержано рівняння регресії другого порядку, котре дозволяє визначити залишкову концентрацію смолистих речовин залежно від доз флокулянту та бентоніту і початкового вмісту смолистих речовин.

2. Виведені рівняння регресії адекватно описують результати експериментів, середня відносна похибка рівнянь та їх стандартне відхилення лежать у прийнятних для хімічної технології межах.

3. Оптимальна економічно доцільна доза флокулянту згідно з першою моделлю становить 4 мг/дм^3 , бентонітової глини – 100 мг/дм^3 .

4. Згідно з другою моделлю, максимальний ступінь вилучення смолистих речовин досягається при співвідношенні дози бентоніту до дози флокулянту 50:1, незалежно від значення початкового вмісту цих речовин у стічній воді.

5. Результати роботи дозволяють рекомендувати натрієву бентонітову глину з додавкою катіонного флокулянту CW 3279 для забезпечення ефективної очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин.

6. В майбутньому планується проведення досліджень щодо подальшого вивчення механізму процесу адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною.

ЛІТЕРАТУРА

- Кагасов В. М. Очистка сточных вод коксохимических предприятий: монография / В. М. Кагасов, Е. К. Дербышева. — Екатеринбург: «Полиграфист», 2003. — 189 с.
- Мальований М. С. Перспективність використання природних сорбентів для забезпечення екологічної безпеки водно-ресурсного потенціалу держави / М. С. Мальований, І. М. Петрушка, Н. Ю. Малик, К. І. Петрушка // Науковий вісник НЛТУ України. — 2013. — Вип. 23(4). — С. 68-75.
- Петрушка І. М. Роль природних сорбентів в забезпеченні екологічної безпеки водних ресурсів / І. М. Петрушка, М. С. Мальований // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. — 2013. — Вип. 43, Т. 1. — С. 191-195.

4. Ганзюк А. Я. Застосування мінеральних адсорбентів у процесах очищення, розділення та кондиціонування газових і рідких середовищ / А. Я. Ганзюк, С. А. Карван, Г. М. Дейчук // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2016. – № 2. – С. 266-269.
5. I. Klymenko Developing of effective treatment technology of the phenolic wastewater / I. Klymenko, D. Yelatontsev, A. Ivanchenko, O. Dupenko, N. Voloshyn // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. — 2016. — Vol. 3, No 10(81). — P. 29-34. doi: 10.15587/1729-4061.2016.72410
6. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимен- та в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. / С. Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Высш. шк., 1985. — 327 с.
7. Вуколов Э. А. Основы статистического анализа: практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL / Э. А. Вуколов. — М. : Форум: ИНФРА-М, 2013. — 463 с.
8. Климова Г. М. Исследование адсорбции поливинилового спирта на монтмориллоните / Г. М. Климова, А. А. Панасевич, Ю. И. Тарасевич // Укр. хим. журн. – 1978. – Вып. 44(4). – С. 386-389.

пост. 14.11.2016

С.Г. ДРОНОВ, к.ф.-м.н., доцент
Дніпродзержинський державний технічний університет, м. Кам'янське

Сплайн-метод приближенного разв'язку дифференциальных уравнений з разрывными коэффициентами

В работе наведено алгоритм поиска приближенного разв'язку краевой задачи для обычных линейных дифференциальных уравнений второго порядка с разрывными коэффициентами в виде кубического сплайна по неравномерной сетке, який асимптотично співпадає з інтерполяційним сплайном від точного разв'язку задачі. Особливістю є те, що алгоритм гарантує існування приближенного разв'язку та можливість управління ним для досягнення потрібної мети.

Розглядається крайова задача для линейного дифференциального уравнения второго порядка

$$y'' + p(x)y' + q(x)y = f(x), \quad (1)$$

$$y(a) = A, \quad y(b) = B. \quad (2)$$

Відомо, що приближенный разв'язок у вигляді кубического сплайна методом сплайн-колокації або разнице-выми схемами дає похибку $O(h^2)$, де h — найбільший крок розбиття відрізка $[a, b]$ (див. [1]), причому ця точність досягається як по рівномірній сітці вузлів, так і по нерівномірній.

До достоїнств схем, які будуються на основі кубічних сплайнів, можна відзначити відносно обчислювальну простоту тому, що знаходження коефіцієнтів сплайнів зводиться до розв'язання систем лінійних рівнянь з трьохдіагональними матрицями коефіцієнтів, що дозволяє застосовувати метод звичайної прогонки.

Схеми, які мають похибку $O(h^n)$ ($n = 3, 4$) для кубічних сплайнів називають схемами підвищеної точності. Питаннями одержання таких схем присвячено багато робіт. Наприклад, ці питання розглядалися Мирошниченко В.Л. [3]. Відомі сплайн-колокаційні схеми підвищеної точності, як правило (див. напр. [1], Гл. 10), потребують спеціального вибору вузлів сплайну і вузлів колокації або зводяться до систем, матриці коефіцієнтів яких мають більше трьох діагоналей з ненульовими коефіцієнтами.

Лигуном А.О. та Дроновим С.Г. [4], Дроновим С.Г. [5]—[6] для достатньо гладких коефіцієнтів рівняння (1) було одержано схеми, які дають приближені разв'язки у вигляді кубічних сплайнів асимптотично співпадаючих з інтерполяційними сплайнами від точних

разв'язків та які дають максимально можливий порядок точності для цього апарату наближення, причому системи рівнянь для знаходження коефіцієнтів наближених разв'язків зберігали трьохдіагональні структури матриць.

Аналогічні схеми для задачі Коші для дифференциального рівняння (1), які дають приближені разв'язки підвищеної точності у вигляді кубічних сплайнів по рівномірній та нерівномірній сіткам вузлів були побудовані Дроновим С.Г. і Худой Ж.В. [7]—[8].

В цьому дослідженні розглядається схема для крайової задачі (1)—(2) з разрывними коефіцієнтами, яка дозволяє одержати приближені разв'язки у вигляді кубического сплайну по майже рівномірному розбиттю і дає максимально можливий порядок точності $O(h^4)$, зберігаючи трьохдіагональність матриць коефіцієнтів.

Позначимо через $L_{\infty}^r[a; b]$, $C_{\infty}^r[a; b]$ ($r = 0; 1; 2; \dots$) множини функцій, визначених на відрізку $[a; b]$, у яких похідна порядку ν $f^{(\nu)}(x)$ ($f^{(0)}(x) = f(x)$) належить відповідному простору $L_{\infty}[a; b]$ або $C_{\infty}[a; b]$.

Нехай ΔN — розбиття відрізка $[a; b]$ точками

$$a = x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_{N-1} < x_N = b$$

і позначимо $h_i = x_i - x_{i-1}$ ($i = 1; 2; \dots; N$) такі, що виконуються умови $h_{i+1} = h_i + O(h^2)$ і $h = \max h_i$ ($i = 1; 2; \dots; N$).

Зрозуміло, що при таких умовах сітка розбиття може дуже сильно відрізнитися від рівномірної і в багатьох питаннях теорії наближення ця умова виконується для асимптотично оптимальних сіток вузлів.