

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ОЧИЩЕННЯ ЦИРКУЛЮЮЧОЇ ВОДИ ВІД ЦІАНІД-ІОНІВ

Василенко І.А.¹, Скиба М.І.¹, Чупринов Є.В.²

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

InnaV@i.ua, margaritaskiba88@gmail.com

²Криворізький металургійний інститут

Національної металургійної академії України

вул. Степана Теліги, 5, 50006, м. Кривий Ріг, Дніпропетровська обл.

itchupa@gmail.com

У статті розглянуто актуальне екологічне питання – забруднення атмосферного повітря та водних об'єктів великих промислових центрів від коксохімічних виробництв, що зосереджені у східній частині України. Підприємства чинять негативний вплив не лише у зоні свого розташування, але і розповсюджують забруднення на прилеглі території – забруднені викиди у повітрі розносяться на відстань 20–25 км. Дніпропетровська область є промисловим центром України, тому питання забруднення атмосферного повітря та водних об'єктів постає особливо гостро. При охолодженні коксового газу у градирнях з нього вимивається багато отруйних речовин, наприклад, феноли, аміак, сірководень, синильна кислота, ціаніди та родоніти. Вони накопичуються в оборотній воді, яка циркулює між кінцевим газовим холодильником і градирнею. Загальне водоспоживання коксохімічного підприємства сягає близько 700 млн м³ води. При цьому, близько 10% недостатньо очищених стічних вод викидаються у водойми. Тому, перелічені небезпечні речовини потрапляють і у водне середовище також. Для вирішення проблеми запропоновано застосувати методи математичного моделювання для очищення циркулюючої води від ціанід-іонів, що дозволяють підібрати ефективний і економічно вигідний режим очищення. Запропоновано використовувати розроблений програмний продукт для підбору ефективного і економічно вигідного режиму очищення стічних вод. Для використання програми не потрібно мати спеціальні знання, досить бути впевненим користувачем ПК. Тому її можна використовувати на підприємстві (з метою прогнозування процесів очищення), у дослідній лабораторії (з метою проведення аналізу процесів та удосконалення математичних і практичних результатів), під час навчальних занять (з метою наглядної демонстрації перебігу процесу та виконання науково-дослідних робіт на основі математичного розрахунку). Передбачається, що дослідження, які були проведені, потребують подальшого розвитку. Необхідно звернути увагу на інші, не менш небезпечні складові, цих технологічних вод і виконати для них подібні розрахунки. *Ключові слова:* коксохімічне підприємство, забруднення, атмосферне повітря, стічні води, охолоджуюча вода, ціанід-іони, математичні моделювання.

Mathematical model of purification of circulating water from ion cyanide. Vasylenko I.A., Skiba M.I., Chyprinov E.V.

The article deals with the actual environmental issue – pollution of atmospheric air and water objects of large industrial centers from coke plants located in the eastern part of Ukraine. Enterprises have a negative impact not only in the area of their location, but also spread pollution on the adjacent territory – polluted emissions in the air are spread over a distance of 20–25 km. Dnipropetrovsk region is an industrial center of Ukraine, therefore the issue of air pollution and water bodies pollution is particularly acute. When cooling the coke oven gas in the towers it is washed away by a lot of poisonous substances, for example, phenol, ammonia, hydrogen sulfide, hydrocyanic acid, cyanides and rhodonites. They accumulate in the reversible water circulating between the end gas fridge and the cooling tower. The total water consumption of the coke plant reaches about 700 million cubic meters of water. At the same time, about 10% of insufficiently treated sewage is thrown into reservoirs. Therefore, the listed hazardous substances fall into the aquatic environment as well. To solve the problem, it is suggested to apply methods of mathematical modeling for cleaning of circulating water from cyanide ions, which allow to choose an effective and economically advantageous treatment regime. It is proposed to use the developed software product for selection of effective and economically advantageous treatment of sewage treatment. You do not need to have special knowledge to use the program; it's enough to be sure of a PC user. Therefore, it can be used at the enterprise (in order to predict purification processes), in a research laboratory (for the purpose of analysis of processes and improvement of mathematical and practical results), during training sessions (in order to clearly demonstrate the process and implementation of research work on the basis of mathematical calculation). It is anticipated that the studies that have been carried out need further development. It is necessary to pay attention to other, not less dangerous components, these technological waters and to perform similar calculations for them. *Key words:* coke production, pollution, atmospheric air, wastewater, cooling waters cyanide ions math modeling.

Постановка проблеми. Захист навколишнього природного середовища є актуальним питанням сьогодення, особливо у східній Україні, де працює найбільша кількість промислових підприємств. Дніпропетровська область є промисловим центром України, тому питання забруднення атмосферного

повітря та водних об'єктів постає особливо гостро. Наприклад, з 33 підприємств України, що викидають найбільшу кількість забруднюючих речовин у повітря – 7 розташовані у Дніпропетровській області. Стосовно викидів стічних вод – 9 з 33 найбільш небезпечних підприємств локалізовані в області.

Як відомо, сама людина страждає від техногенного навантаження на навколишнє середовище, це – послаблення здоров'я, знищення врожаїв, швидкий знос техніки і конструкцій.

Найбільша кількість відходів припадає на коксохімічне виробництво. Коксохімічна промисловість є однією з основних галузей гірничо-металургійного комплексу України і призначена забезпечувати доменне виробництво необхідною кількістю коксу, а також продукцією для хімічної галузі, кольорової металургії тощо. В Дніпропетровській області працюють 4 коксохімічні виробництва:

1. Дніпрококс (м. Дніпро).
2. Криворізький коксохімічний завод (м. Кривий Ріг).
3. Дніпровський коксохімічний завод (м. Кам'янське).
4. Южкокс (м. Кам'янське).

Підприємства чинять негативний вплив не лише у зоні свого розташування, але і розповсюджують забруднення на прилеглі території, наприклад забруднені викиди у повітрі розносяться на відстань 20–25 км [1].

Актуальність дослідження. Одним із головних джерел викидів у повітря великого промислового міста специфічних забруднювачів на коксохімічному заводі є градирні кінцевого охолодження коксового газу. З ними надходить біля 80% викидів цехів вловлювання підприємства. Перш за все це зумовлено ефектом вимивання з газу отруйних речовин, таких як: феноли, аміак, сірководень, синильна кислота, ціаніди та родоніти. Згадані компоненти коксового газу накопичуються в оборотній воді, яка циркулює між кінцевим газовим холодильником і градирнею. У градирні, шляхом продування повітрям, охолоджується забруднена вода кінцевого газового холодильника. При цьому з неї десорбується значна частина речовин, розчинених у воді. Вищезгадані отруйні речовини разом з повітрям надходять у навколишнє середовище, забруднюючи його. Загальне водоспоживання коксохімічного підприємства сягає близько 700 млн м³ води. При цьому, близько 10% недостатньо очищених стічних вод викидаються у водойми [2]. Тому, перелічені небезпечні речовини потрапляють і у водне середовище.

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями полягає у розробленні математичної моделі очищення циркулюючої води від ціанід-іонів, що дозволить підібрати ефективний і економічно вигідний режим очищення, а також більш ефективно здійснювати дослідження для удосконалення системи очищення води від небезпечних речовин.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Метод очищення води кінцевого охолодження коксового газу від ціаністого водню електрохімічним способом через зв'язування ціанід іонів у нерозчинний комплекс є ефективним процесом очищення. Сам

метод вимагає підтримання параметрів для одержання необхідного ступеня очищення циркулюючої води від ціаністого водню. Деякі параметри цієї води можуть змінюватись, що призведе до не ефективного очищення або до марного витрачання реагентів та ресурсів.

При електрохімічному способі очищення створюється можливість утилізації однорідних осадів, а також можливість автоматизації виробничих процесів при істотному спрощенні технологічної схеми. Зміна параметрів процесу призводить до необхідності створення моделі процесу очищення електрохімічним способом [3].

Перевагами методу очищення циркулюючої води, зв'язуванням ціанід іонів у нерозчинний комплекс з залізом є доступність і відносна дешевизна реагентів (можливе використання відходу травильного виробництва – сірчанокислого заліза з яскраво вираженими властивостями до коагулювання), позитивний вплив, при певних концентраціях реагентів, на біохімічне окислення фенолів і родоніту [4].

Ціанід-іони в оборотній воді можна зв'язати іонами заліза, що вносяться при електрохімічному розчиненні сталевго анода (метод електрокоагулювання). При електрокоагулюванні вирішуються одночасно два завдання – отримання та дозування коагулянту. Основна проблема – пошук оптимальних умов рівномірного розчинення металу. У процесі оброблення води на катодах можуть утворюватися відкладення карбонатів кальцію і гідроксиду магнію, а на анодах – окисні плівки. Це призводить до підвищення напруги, зниження виходу заліза (згідно струму) і до зниження ефективності очищення. Спеціальні механічні пристрої або прийоми для боротьби з цим побічним процесом значно ускладнюють конструкцію апарата [5].

Економіка процесу значною мірою визначається витратою електроенергії. Відносно низька електропровідність виробничих стоків коксохімічного виробництва викликає необхідність підтримувати досить високу напругу на електродах (до 50 В). Фактичні витрати електроенергії будуть вищими у результаті супутніх електрохімічних реакцій з деякими речовинами в оборотній воді. При електрофлотації рН розчину практично не змінюється [5]. У слаболужному середовищі і при іонізуванні заліза у двох- і тривалентній формі склад продуктів реакції з ціанід-іоном різноманітний і непостійний. Можна прийняти, що в основному це розчинні та нерозчинні комплексні солі (у співвідношенні 1:1) $Fe_2[Fe(CN)_6]$ і $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, а також ціаніди заліза(II) $Fe(CN)_2$, осаді гідроксиду заліза(III). Повнота зв'язування ціанід-іона у комплексні солі у цій області рН невисока (50%). Зазначені технологічні недоліки методу оброблення сірчанокислим залізом(II) в основному притаманні і методу електрохімічного оброблення [3]. Зрештою цей метод дає змогу не лише ефективно здійснювати очищення

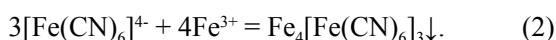
але і полегшує процес видалення кінцевого продукту очищення з реактору.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Для систематизації та аналізу методів очищення, а також, параметрів процесу була розроблена комп'ютерна програма. Метою її розроблення є побудова кінетичної моделі послідовно-паралельної хімічної взаємодії з наступним використанням її в моделі хімічного реактора.

Новизна. Розробка простого інструменту для аналізування процесів очищення стічних вод від ціанід-іонів у промисловості та у рамках дослідної лабораторії з метою визначення оптимальних умов перебігу процесу, який повинен відрізнятися ефективністю, економічністю та екологічністю.

Методологічне або загальнонаукове значення. Здійснити відповідні розрахунки за допомогою математичної моделі і надати рекомендації щодо її застосування на реальних промислових або дослідних об'єктах.

Викладення основного матеріалу. В основу програми покладене моделювання хіміко-технологічного процесу оснований на послідовно-паралельних реакціях. Механізм хімічної взаємодії ціанід-іонів з катіонами заліза представлений наступними рівняннями:



Програма виконана для спрощення аналізу впливу зміни параметрів процесу, знаходження оптимального режиму для існуючих параметрів потоку води кінцевого охолодження коксового газу [3]. З урахуванням можливих змін показників циркуляційної води були обрані такі вхідні данні:

- кількість дослідів, які буде моделювати програма;
- кількість циклів очищення води у реакторі;
- період очищення води у реакторі (час який певна кількість циркулюючої води буде знаходитись у реакторі);
- початкова концентрація компонента у циркулюючій воді;
- сила струму на електролізерах ректора;
- реакційний об'єм реактора (разом з періодом очищення води у реакторі складає об'ємну витрату циркулюючої води);
- ступінь відкритості схеми (частка потоку очищеної рідини, що повертається у цикл).

Головним елементом програми є алгоритм рішення диференційного рівняння. Для рішення диференційного рівняння був обраний метод Рунге-Кутта. Таким чином для отримання ступеню перетворення початкової речовини у кінцевий продукт проведено диференціювання виразу згідно кількості циклів очищення води на період очищення води у реакторі:

$$\frac{dX_{AOO}^R}{d\tau} = \frac{k_1}{f_2(X_{AOO}^R)} \frac{v_A}{v_R} \left\{ \psi_1 \frac{I}{V Z_B F} \tau - \frac{C_{AO}}{v_A} [v_B^I X_{AOO}^R v_B^{II} f_1] \right\}^*$$

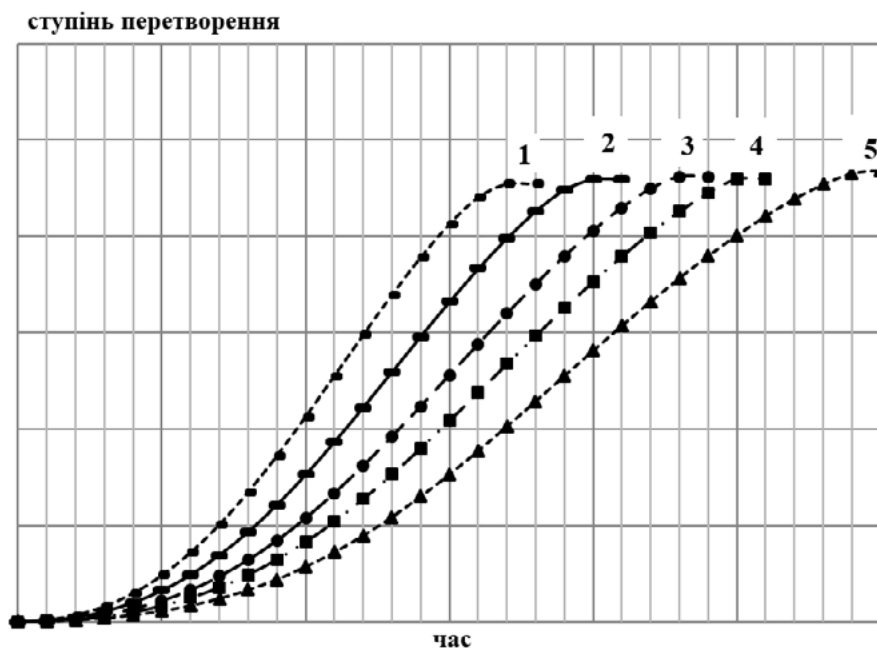


Рис. 1. Залежність ступені перетворення продуктів реакції очищення циркуляційної води у кінцевий продукт очищення $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ від часу при різних значеннях сили струму (I) та об'єму (V): 1 – $I = 6 \text{ A}$, $V = 1 \text{ м}^3$; 2 – $I = 6 \text{ A}$, $V = 1,5 \text{ м}^3$; 3 – $I = 4 \text{ A}$, $V = 1,5 \text{ м}^3$; 4 – $I = 2 \text{ A}$, $V = 1 \text{ м}^3$; 5 – $I = 2 \text{ A}$, $V = 1,5 \text{ м}^3$

$$\cdot \left\{ (1 - X_{A_{\text{CO}}}^R) - \frac{k_2 v_R}{k_1 v_A} \left[(\xi X_{A_{\text{CO}}}^R - \xi X_{A_{\text{CO}}}^S) + (X_{A_{\text{CO}}}^R - X_{A_{\text{CO}}}^S) \right] \right\}. \quad (3)$$

де k_1 – константа швидкості реакції одержання проміжного продукту; k_2 – константа швидкості реакції отримання кінцевого продукту; v_R – стехіометричний коефіцієнт; v_A – стехіометричний коефіцієнт; v_B^I – стехіометричний коефіцієнт; v_B^{II} – стехіометричний коефіцієнт; z_B – валентність речовини Fe^{2+} ; F – Число Фарадея, $9,648456 \cdot 10^4$ А с/моль; X_A^R – початкова ступінь перетворення $\text{CN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; C_{A0} – початкова концентрація компоненту CN^- ; τ – період очищення води; ξ – частка потоку очищеної рідини, що повертається у цикл; I – початкова або поточна сила струму у реакторі для даного експерименту; V – початковий або поточний об'єм реактора для даного експерименту; X_A^S – масив вихідних даних, що містить отримані показники ступенів перетворення речовини CN^- у речовину $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; ψ_1 – вихід згідно струму ($0 \leq \psi_1 \leq 1$).

Дані розрахунків виводяться у вигляді графічних залежностей і масиву даних. Графічні залежності описують ступінь перетворення продуктів реакції очищення циркуляційної води у кінцевий продукт очищення на певному проміжку часу (рис. 1). Ступінь перетворення згодом виходить на постійне значення. Це підтверджує і фізичний зміст процесу.

Коли у реакційному об'ємі збільшується кількість проміжного продукту реакція з утворенням кінцевого продукту очищення починає перебігати з постійним показником ступеню перетворення. Наглядно демонструють вплив зміни сили струму

у відношенні до реакційного об'єму. Отримавши набір комбінацій значень можна стверджувати, що при підвищенні сили струму в реакторі ступінь перетворення початкового реагенту (ціанід іонів) у кінцевий продукт підвищується.

Так як сила струму є суттєвим економічним показником її підвищення призведе до значного збільшення витрат на електроенергію. Реакційний об'єм є показником потужності однієї установки очищення. Тому саме комбінування цих показників відповідно певної ситуації призведе до підтримання продуктивності очищення і до економії матеріальних ресурсів.

Головні висновки. Таким чином, розроблений програмний продукт дозволяє підібрати ефективний і економічно вигідний режим очищення стічних вод. Для використання програми не потрібно мати спеціальні знання, досить бути впевненим користувачем ПК. Тому її можна використовувати на підприємстві (з метою прогнозування процесів очищення), у дослідній лабораторії (з метою проведення аналізу процесів та удосконаленні математичних і практичних результатів), під час навчальних занять (з метою наглядної демонстрації перебігу процесу та виконання науково-дослідних робіт на основі математичного розрахунку).

Перспективи використання результатів досліджень. Дослідження, що були проведені, потребують подальшого розвитку, в першу чергу, необхідно звернути увагу на інші, не менш небезпечні складові, цих технологічних вод і виконати для них подібні розрахунки.

Література

1. Старовойт А.Г. Природоохранная работа коксохимических предприятий Украины. *Природоохранные технологии и оборудование*, 2014. № 4. С. 47–51.
2. Екологічно безпечна технологія кінцевого охолодження коксового газу. Кірсанова Т.А., Нагорна С.Ю., Нагорний Ю.С. URL: http://www.rusnauka.com/14_NPRT_2010/Chimia/66041.doc.htm.
3. Вловлювання хімічних продуктів коксування. Навчальний посібник. Ч1. Донецьк: Східний видавничий дім, 2002. 228 с.
4. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. М. : Металлургия, 1982. 360 с.
5. Белов К.Л. Улавливание химических продуктов коксования. М. : Металлургиздат, 1998. 308 с.