

Толстопалова Н.М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

МОДЕЛЮВАННЯ ФЛОТАЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ХРОМУ (III)

Охорона поверхневих і підземних вод від забруднення стічними водами є невідкладним завданням сьогодення. Важкі метали (до яких відноситься і хром) є небезпечним джерелом забруднення навколишнього середовища. Стічні води шкіряної промисловості містять значну кількість сполук хрому. Вміст іонів хрому (III) у стоках шкіряних виробництв може досягати 3000 мг/дм³ та більше. Враховуючи токсичність даного металу, стоки, що містять його сполуки, підлягають обов'язковій очистці перед їх скиданням у природні водойми. Тому очищення стічних вод від сполук хрому є складним, але водночас важливим науково-технічним та екологічним завданням. Стічні води шкіряних підприємств представляють складні багатокомпонентні системи, однак традиційні методи їх очищення не можуть забезпечити достатню повноту видалення домішок шкідливих речовин.

Метою цієї роботи було дослідження процесу вилучення іонів тривалентного хрому з імітатів стічних вод шкіряного виробництва та побудова математичної моделі, яка описує зміну ступеня видалення іонів хрому з часом в залежності від кількості дози поверхнево активної речовини (ПАР) та флокулянту.

На основі аналізу літературних джерел щодо методів видалення іонів хрому зі стічних вод шкіряних заводів обґрунтовано метод пінної флоатації. В результаті експериментальних досліджень виявлено, що на ступінь видалення хрому суттєво впливають кількості ПАР (сульфонолу) та флокулянту (поліакриламід).

Здійснено моделювання процесу флоатації. Отримана модель є рівнянням першого порядку, що описує зміну ступеня вилучення хрому зі стічної води залежно від дозування реагентів та тривалості процесу. Розраховано коефіцієнти кореляції для визначення тісноти зв'язку між об'ємами ПАР та флокулянту, які додавались. Отримано значення 0,72 та 0,89 відповідно, що свідчить про тісний зв'язок між досліджуваними параметрами та ступенем вилучення іонів хрому. Характеристики моделі (відношення $F = 7,0$; кореляційне відношення $r = 0,92$; стандартне відхилення $\sigma = 8,6 \cdot 10^{-2}$), свідчать про високий ступінь адекватності моделі.

Ця модель може бути використана у подальшому для оптимізації процесу вилучення та прогнозування перебігу флоатаційного очищення стічних вод від іонів хрому (III).

Ключові слова: стічні води, хром, флоатація, флоатошлам, поліакриламід, сульфонол, флокуляція.

Постановка проблеми. В даний час важливим завданням у напрямку охорони поверхневих і підземних вод від забруднення стоковими водами є ефективне очищення промислових стічних вод від вмісту в них токсичних речовин.

Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища. У поверхневі природні водойми (моря, озера, річки, водосховища) з промисловими стічними водами надходить значна кількість іонів важких металів, які стають істотною перешкодою в життєдіяльності мікробіонтів. Стічні води шкіряної промисловості містять велику кількість розчинних і нерозчинних сполук, мають неприємний запах, темний колір, піняться і є токсичними. Ступінь забруднення і кількість стічних вод, які утворюються в процесі переробки шкіряної і хутрової сировини, залежать від видів шкіри та хутра, які виробляють, технології виробництва і, перш за

все, підготовчих процесів і дублення. Вміст іонів хрому (III) у стоках шкіряних виробництв може досягати 3000 мг/дм³ та більше [1]. Враховуючи токсичність даного металу, стоки, що містять його сполуки, підлягають обов'язковій очистці перед їх викидом у природні водойми.

Стічні води шкіряно-хутрових підприємств представляють складні багатокомпонентні системи, однак традиційні методи їх очищення не можуть забезпечити достатню повноту видалення домішок шкідливих речовин та одночасне концентрування речовин для їх повторного використання. Отже, вилучення сполук хрому являє собою складне, але водночас важливе науково-технічне та екологічне завдання.

За ступенем забрудненості стічні води від дубільних процесів є висококонцентрованими і токсичними. Їх склад залежить від виду дублення, типу застосовуваних дубителів.

Основним реагентом процесу хромового дублення є солі хрому (III). У процесі дублення неможливо досягти повного вилучення Cr^{3+} . Вилучається близько 70–80% хрому. Решта невикористаного хрому залишається у відпрацьованих розчинах. Стічні води від хромового дублення містять велику кількість сполук хрому (III) – до $4,5 \text{ г/дм}^3$ Cr_2O_3 , що становить 95–99% його загального вмісту в стічних водах. Солі хрому (III) є токсичними речовинами і тому присутність їх у стічних водах небажана.

У зв'язку з цим, актуальною проблемою шкіряного виробництва є очищення стічних вод від іонів тривалентного хрому.

Метою цієї роботи було дослідження процесу вилучення іонів тривалентного хрому зі імітатів стічних вод шкіряного виробництва та побудова математичної моделі, яка описує зміну ступеня видалення іонів хрому з часом в залежності від кількості ПАР та флокулянту.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблема очищення виробничих стічних вод від сполук важких металів є однією з найбільш важливих і складних. Незважаючи на величезну кількість вітчизняних та зарубіжних розробок, цю проблему не можна вважати вирішеною. Відомо, що попадання важких металів зі стічними водами у водоймища призводить до накопичення даних сполук в організмі гідробіонтів, рослинної маси, що в подальшому може призводити до загибелі водних організмів, пригнічення рослинності, зниження біорізноманіття водойм, міграції іонів металів по харчових ланцюгах.

Останніми роками для очищення стічних вод від іонів хрому активно досліджували біологічні методи. Ці процеси демонструють [2–4] високу ефективність у видаленні органічних забруднювачів, але їх ефективність у обробці важких металів і стійких сполук обмежена [5–7].

Анаеробна обробка, така як реактор з анаеробним покриттям мулу з висхідним потоком (UASB), привернула увагу завдяки своєму потенціалу відновлення енергії шляхом виробництва біогазу. Однак його застосування до очищення стічних вод шкіряного виробництва з високими концентраціями токсичних сполук залишається складною [8].

Процеси окиснення, включаючи процеси Фентона, фото-Фентона, озонування і фотокаталітичні процеси, показали багатообіцяючі результати в деградації стійких органічних сполук і зменшенні вмісту важких металів. Незважаючи на те, що ці методи забезпечують вищу ефективність

обробки, вони часто пов'язані з високими експлуатаційними витратами та споживанням енергії [9].

Адсорбція набула популярності завдяки своїй простоті та ефективності видалення забруднюючих речовин. Останні досягнення цього методу включають розробку нових адсорбентів, таких як біовугілля, нові типи активованого вугілля та металоорганічні каркаси з покращеною адсорбційною здатністю та селективністю для цільових забруднень [10–12].

Мембранні технології, такі як ультрафільтрація, нанофільтрація та зворотний осмос, продемонстрували великий потенціал для очищення стічних вод шкіряних заводів. Однак явище фойлінгу та високі експлуатаційні витрати залишаються головними проблемами, які необхідно вирішити [13].

Електрохімічні методи ефективні у видаленні хрому, особливо в поєднанні з іншими методами обробки. Однак вирішення таких проблем, як споживання енергії та управління утвореними побічними продуктами, має вирішальне значення для успішного впровадження електрохімічних методів видалення хрому. Дослідження та розробки електродних матеріалів, оптимізація процесів та енергоефективність можуть ще більше підвищити впровадження електрохімічних методів для видалення хрому зі стічних вод [14].

Флотація може бути ефективною для видалення хрому зі стічних вод, особливо в поєднанні з іншими процесами очищення, такими як коагуляція або осадження. Однак належна оптимізація та контроль умов процесу, а також управління та утилізація утвореного шламу є вирішальними для успішного впровадження процесів флотації для видалення хрому [15].

Комбінацію різних методів було запропоновано для подолання обмежень окремих процесів обробки. Останні дослідження були зосереджені на об'єднанні фізико-хімічних, біологічних і окисних методів для досягнення більш ефективних, стійких і економічно ефективних рішень для очищення стічних вод шкіряних виробництв [11].

Незважаючи на значні успіхи в обробці стічних вод шкіряних заводів, залишається ряд проблем, включаючи розробку економічно ефективних і стійких рішень для очищення, утилізації шламів, а також необхідність нормативних актів і політики для забезпечення належного очищення стічних вод шкіряних заводів. Підсумовуючи, можна сказати, що за останні п'ять років відбувся значний прогрес у обробці стічних вод шкіряних заводів. Були досліджені та оптимізовані різні

фізико-хімічні, біологічні та прогресивні процеси окиснення, а комплексні системи очищення стали раціональним підходом до подолання обмежень окремих методів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Априорний аналіз факторів та чинників, які впливають на процес вилучення хрому здійснювався за літературними джерелами. Встановлено, що найбільший вплив на ступінь видалення хрому мають рН, кількість флокулянта та ПАР. Ці фактори були відібрані для подальшого дослідження. Варіювання зазначених параметрів здійснювалось у межах, зазначених в таблиці 1.

Моделювання процесу флотації проводилося у скляному циліндрі об'ємом 750 см³. Концентрація іонів хрому у модельних розчинах становила 100 мг/дм³. Дану концентрацію обрано як усереднену, враховуючи високу концентрацію хрому у дубильних розчинах та низьку у промивних водах.

Установка складається із скляного циліндра – ємності для проведення експерименту, фільтра Шотта пористістю 16 мкм – диспергатора повітря і повітряного компресора. У циліндр заливали модельний розчин, розчин гідроксиду натрію 0,1 М та визначену за планом експерименту дозу розчинів поліакриламідів з концентрацією 10⁻⁴ % та сульфонулу концентрації 0,1 %.

Після додавання усіх реагентів розчин ретельно перемішували і залишали у спокої на 5 хвилин для формування флокул гідроксиду хрому. Коли флокули були сформовані, вмикали подачу повітря з компресора. Від початку подачі повітря через проміжки у 3, 6, 9 та 30 хвилин, із середнього шару води відбирали проби для аналізу на вміст хрому фотометричним методом з дифенілкарбазидом за довжини хвилі 546 нм та товщини поглинального шару 5 см [16].

Кількість дослідів розрахована як число всіх комбінацій із n різних факторів по m за формулою:

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

Спочатку було проведено серію дослідів для уточнення значень параметрів та відпрацювання методики експерименту. За результатами попереднього експерименту встановлено, що досліді

доцільно проводити при рН 9. Тому гідроксид натрію додавали до досягнення рН 9.

Якщо перераховувати дози реагентів на концентрації, то вміст сульфонулу коливається в межах від 7,8·10⁻⁵ до 1,55·10⁻⁴ моль/дм³. Доза поліакриламідів від 6,74 до 27,14 мг/дм³.

Проведені експерименти показали, що дози поверхнево-активної речовини та флокулянту значно впливають на ефективність видалення іонів хрому з часом. Коли дозу поверхнево-активної речовини підтримували на рівні 20 см³, швидкість видалення хрому збільшувалася зі збільшенням дози флокулянта. Пікову швидкість видалення спостерігали при дозуванні флокулянту 15 см³, з ефективністю видалення хрому 40,1%, 65,6%, 69,9% і 81,7% через 3, 6, 9 і 30 хвилин відповідно. Однак, при дозуванні флокулянта 20 см³ ефективність видалення дещо знизилася порівняно з дозуванням 15 см³, що свідчить про оптимальне дозування флокулянта для цього рівня поверхнево-активної речовини.

Збільшення дози поверхнево-активної речовини до 30 см³ також посилює видалення хрому. Тут найвища швидкість видалення була досягнута з дозуванням флокулянту 15 см³, що дало ефективність видалення 88,9%, 89,3%, 91,3% і 91,6% за чотири відповідні інтервали часу.

З дозуванням поверхнево-активної речовини 40 см³ ефективність видалення при дозі флокулянту 15 см³ була найвищою. Проте цікава тенденція спостерігалася при дозуванні флокулянту 10 см³, де ефективність видалення була порівнянна з дозуванням 15 см³, що вказує на можливі оптимальні діапазони дозування поверхнево-активної речовини та флокулянту.

Слід зазначити, що за всіх умов ефективність видалення хрому зростала з часом, що вказує на залежність від часу характеру процесу флотації.

Для побудови математичної моделі, на першому етапі обробки отриманих даних було проведено відбракування результатів, які містять грубі похибки. Перевірка здійснювалась із застосуванням правила трьох сігм. Отже, для подальших розрахунків використовувались дані, які підпорядковуються нормальному закону розподілу, оскільки для кожної експериментальної точки абсолютна величина її

Таблиця 1

Параметри плану експерименту

Параметр	Позначення	Одиниці вимірювання	x_{\min}	x_{\max}
рН розчину	рН	од. рН	8	10
Об'єм ПАР	$V_{\text{ПАР}}$	см ³	20	40
Об'єм флокулянта	$V_{\text{флок}}$	см ³	5	20

відхилення від математичного сподівання не перевершує потроєного стандартного відхилення [17].

На наступному етапі обробки експериментальних даних вивчено залежності між такими параметрами, як об'єм флокулянту, об'єм ПАР, та ступенем вилучення хрому. Для виявлення та оцінки зв'язку між цими параметрами проведено кореляційний та регресійний аналізи: побудовані діаграми розсіювання та розраховано коефіцієнт вибіркової кореляції для кожної пари досліджуваних параметрів.

З метою перевірки тісноти зв'язку між кількістю флокулянту та ступенем вилучення хрому побудовано діаграму розсіювання, яка представлена на рис. 1, та розраховано коефіцієнт лінійної кореляції. Отримане значення коефіцієнту кореляції $r_{xy} = 0,72$ свідчить про наявність досить тісного зв'язку між об'ємом флокулянту та ступенем вилучення хрому.

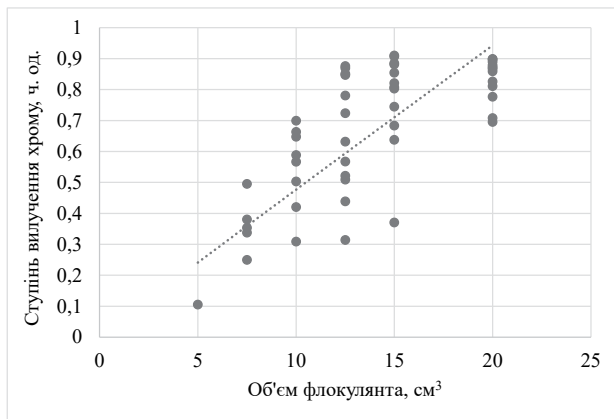


Рис. 1. Ступінь вилучення хрому в залежності від об'єму флокулянту

Узагальнений графік залежності ступеня вилучення іонів хрому від кількості ПАР при різних значеннях об'єму флокулянту надано на рис. 2. Як видно з наведених залежностей, зі збільшенням обсягу ПАР значно покращується якість очищення води від сполук хрому (III).

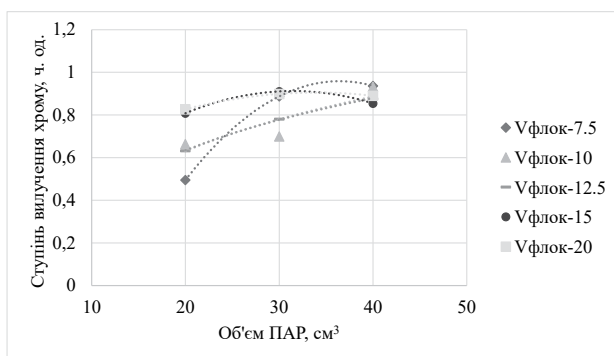


Рис. 2. Ступінь вилучення хрому в залежності від кількості ПАР при різних об'ємах флокулянту

Для оцінки тісноти зв'язку між об'ємом ПАР (x) та ступенем вилучення іонів хрому (y) побудована діаграма розсіювання (рис. 3). Встановлено, що коефіцієнт кореляції для розглянутих параметрів становить 0,89; отже, між цими параметрами наявний тісний кореляційний зв'язок.

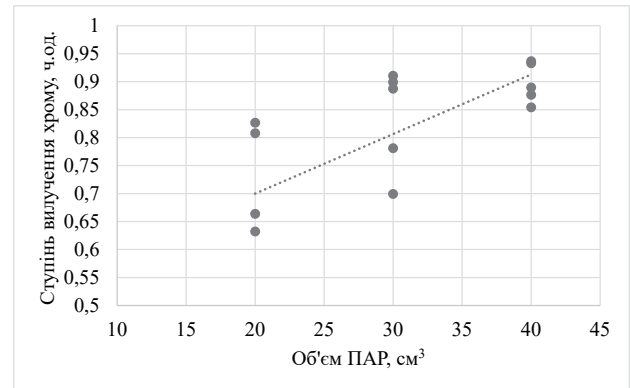


Рис. 3. Ступінь вилучення хрому в залежності від кількості ПАР при різних об'ємах флокулянту

На наступному етапі обробки експериментальних даних проведено параметричну ідентифікацію математичної моделі, яка описує зміну ступеня видалення хрому з часом в залежності від кількості ПАР та флокулянту. Обробку результатів експерименту виконано у програмному середовищі STAR [18]. Дана програма дозволяє отримувати регресійні та динамічні моделі різних порядків. Оскільки дослідження процесу вилучення хрому здійснювалось у динамічному режимі, в якості базової моделі було обрано звичайне диференціальне рівняння. Система STAR дозволяє отримувати коефіцієнти диференціальних рівнянь першого порядку, другого порядку та першого порядку із запізненням. Процедура підготовки та обробки експериментальних даних наведена на рис. 4.

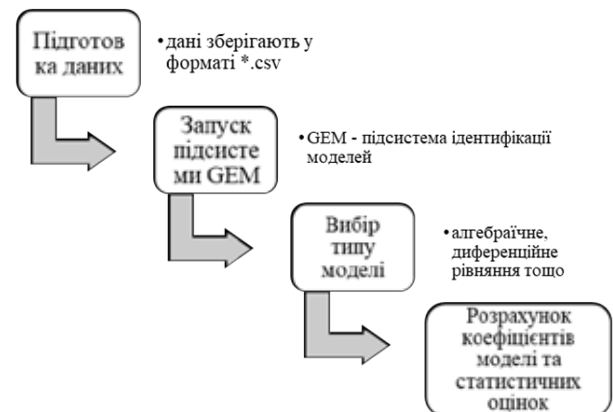


Рис. 4. Процедура отримання математичної моделі у програмному середовищі STAR

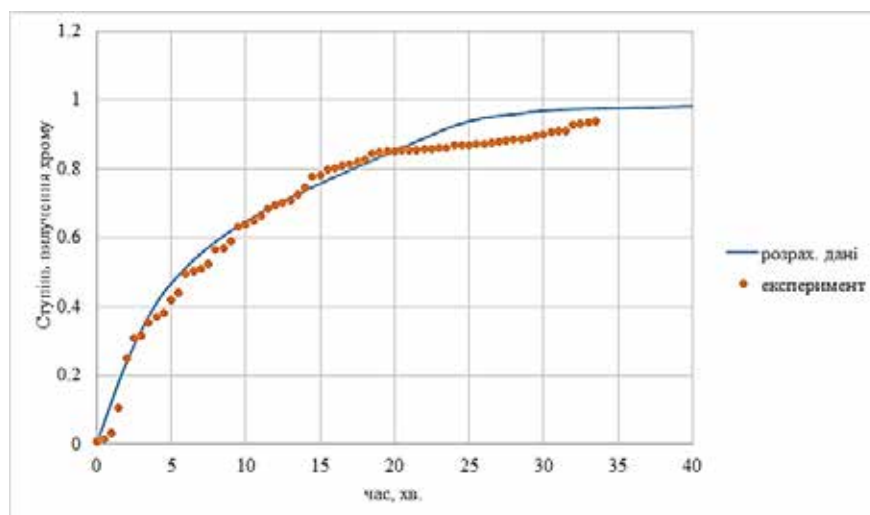


Рис. 5. Експериментальні та розрахункові дані

Попередні розрахунки показали, що рівняння першого порядку виду

$$Tu' + y = k_1x_1 + k_2x_2$$

де x_1 – об'єм ПАР, см^3 ; x_2 – об'єм флокулянта, см^3 . найкращим чином описує процес вилучення іонів хрому з води.

Отже, зміну ступеня видалення забрудника з часом в залежності від кількості ПАР та об'єму флокулянту можна описати звичайним диференціальним рівнянням першого порядку:

$$15,69u' + y = 2,1 \cdot 10^{-2}x_1 + 1,5 \cdot 10^{-2}x_2$$

Характеристики моделі: відношення $F = 7,0$; кореляційне відношення $r = 0,92$; $\sigma = 8,6 \cdot 10^{-2}$.

Для порівняння експериментальних та розрахункових даних виконано розв'язок отриманого звичайного диференціального рівняння в аналітичному вигляді. Результати порівняння представлені на рис. 5.

Стандартне відхилення становить 0,12. Отже, можна зробити висновок, що отримана модель з достатнім ступенем точності описує експериментальні дані.

Висновки. На основі аналізу літературних джерел щодо методів видалення іонів хрому зі стічних вод шкідливих заводів обрано метод пінної флотації. В результаті експериментальних досліджень виявлено, що на ступінь видалення хрому суттєво впливають дози поверхнево активної речовини та флокулянту.

Здійснено моделювання процесу флотації. Отримана модель є рівнянням першого порядку, що описує зміну ступеня вилучення хрому зі стічної води залежно від дозування реагентів та тривалості процесу. Розраховано коефіцієнти кореляції для визначення тісноти зв'язку між об'ємами ПАР та флокулянту, які додавались. Отримано значення 0,72 та 0,89 відповідно, що свідчить про тісний зв'язок між досліджуваними параметрами та ступенем вилучення іонів хрому. Характеристики моделі (відношення $F = 7,0$; кореляційне відношення $r = 0,92$; стандартне відхилення $\sigma = 8,6 \cdot 10^{-2}$), свідчать про високий ступінь адекватності моделі.

Ця модель може бути використана у подальшому для оптимізації процесу вилучення та прогнозування перебігу флотаційного очищення стічних вод від іонів хрому (III).

Список літератури:

1. Сакалова Г.В. Очищення стічних вод від іонів хрому природними сорбентами. Технологічні аспекти. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2018 (267). Т. 2, № 6. С. 109–114.
2. Sharma S. K., Petrusevski B., Amy G. Chromium removal from water: a review. *Journal of water supply: research and technology-aqua*. 2008. Vol. 57, № 8. P. 541–553.
3. Malaviya P., Singh A. Bioremediation of chromium solutions and chromium containing wastewaters. *Critical reviews in microbiology*. 2014. Vol. 42, № 4. P. 607–633
4. Cleanup of Cr (VI)-polluted groundwater using immobilized bacterial consortia via bioreduction mechanisms / W.-H. Lin et al. *Journal of environmental management*. 2023. Vol. 339. 117947.
5. A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater / S. Xia et al. *Critical reviews in environmental science and technology*. 2019. Vol. 49, №. 12. P. 1027–1078.

6. Microorganisms from tannery wastewater: isolation and screening for potential chromium removal / A. H. J. Ake et al. *Environmental technology & innovation*. 2023. 03167.
7. Tannery wastewater treatment: conventional and promising processes, an updated 20-year review / J. Zhao et al. *Journal of leather science and engineering*. 2022. Vol. 4, № 1.
8. Sivagami K., Sakthivel K. P., Nambi I. M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018. Vol. 6, № 3. P. 3656–3663.
9. Development of an integrated treatment strategy for a leather tannery landfill leachate / A. D. Webler et al. *Waste management*. 2019. Vol. 89. P. 114–128.
10. Adsorption of chromium (Cr) from tannery wastewater using low-cost spent tea leaves adsorbent / M. Nur-E-Alam et al. *Applied water science*. 2018. Vol. 8, № 5.
11. Zhao C., Chen W. A review for tannery wastewater treatment: some thoughts under stricter discharge requirements. *Environmental science and pollution research*. 2019. Vol. 26, №25. P. 26102–26111.
12. The role of kaolin and kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment / S. Mustapha et al. *Scientific reports*. 2020. Vol. 10, № 1.
13. Electrochemical methods for water purification, ion separations, and energy conversion / M. A. Alkhadra et al. *Chemical reviews*. 2022.
14. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: a systematic review on progress and perspectives / L. Gurreri et al. *Membranes*. 2020. Vol. 10, № 7. P. 146.
15. Effects of influent physicochemical characteristics on air dissolution, bubble size and rise velocity in dissolved air flotation: a review / N. Rajapakse et al. *Separation and purification technology*. 2022. Vol. 289. 120772.
16. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна.– К.: Либідь, 1996. – 304 с.
17. Методи прикладної математики для вирішення інженерних задач хімічної технології: розрахункова робота [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: О. В. Сангінова, С. Г. Бондаренко, А. М. Шахновський. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,87 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023.
18. Математична обробка експериментальних даних. Посібник для студентів хіміко-технологічного факультету до виконання курсової роботи з дисципліни: «Обчислювальна математика та програмування» / С.В. Брановицька, С.Г. Бондаренко, О.О. Квітка, Р.Б. Медведєв, А.І. Ткачук. – Київ: НТУУ «КПІ», 1997. – 76 с.

Tolstopalova N.M. SIMULATION OF WASTEWATER TREATMENT FROM CHROMIUM (III) IONS BY FLOTATION

Surface and underground water protection from sewage pollution is a demanding task nowadays. Heavy metals (including chromium) are a dangerous source of environmental pollution. Leather industry wastewater contains a significant amount of chromium compounds. The content of chromium (III) ions in the effluents of leather plants can reach 3000 mg/dm³ or more. Given the toxicity of this metal, effluents containing its compounds must be treated before being discharged into natural bodies of water. Therefore, wastewater treatment from chromium compounds is a complex, but at the same time important scientific, technical, and environmental task. Wastewater from leather production plants is a complex multi-component system, however, traditional methods of their treatment cannot ensure sufficient removal degree of harmful substances.

The purpose of this work was to study the process of trivalent chromium ions removal from simulated tannery wastewater and to obtain a mathematical model that describes the change in the chromium ion removal degree over time depending on the amount of surfactant and flocculant dose.

Based on the analysis of literature sources on the methods of chromium ions removal from the wastewater of tanneries, the method of foam flotation was substantiated. As a result of experimental studies, it was found that the degree of chromium removal is significantly influenced by the amount of surfactant (sulfonol) and flocculant (polyacrylamide).

Simulation of the flotation process was carried out. The resulting model is a first-order differential equation that describes the change in the chromium removal degree from wastewater depending on the dosage of reagents and the duration of the process. Correlation coefficients were calculated to determine the closeness of the relationship between the volumes of surfactant and flocculant that were added. Values of 0.72 and 0.89 were obtained, respectively, which indicates a close relationship between the studied parameters and the degree of extraction of chromium ions. The characteristics of the model (ratio $F = 7.0$; correlation ratio $r = 0.92$; standard deviation $\sigma = 8.6 \cdot 10^{-2}$) indicate a high degree of adequacy of the model.

Suggested model can be used to optimize the flotation process and predict the wastewater treatment from chromium (III) ions by flotation method.

Key words: wastewater; chromium, flotation, flotation sludge, polyacrylamide, sulfonol, flocculation.