

УДК 66.011

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА РЕАГЕНТНЫМ МЕТОДОМ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

© 2011 г.

В.И. Лоскутов, Д.В. Залевский

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет

lvi@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2012

Рассматривается математическая модель очистки сточных вод гальванического производства реagentным методом. По экспериментальным данным проверяется адекватность математической модели. Осуществляется численный эксперимент.

Ключевые слова: сточные воды гальванического производства, шестивалентный хром, математическая модель, численный эксперимент.

Процессы нанесения гальванических покрытий находят широкое применение в современной промышленности. Покрытия наносятся в агрессивных и, как правило, чрезвычайно опасных для человека и окружающей среды условиях. Источником опасности является электролит, имеющий в своем составе токсичные вещества, тяжелые металлы и т.п. Следствием этого является запрет на сброс сточных вод гальванического производства не только в водоемы, но и в городскую канализацию. Сточные воды гальванического производства принято разделять на кислотно-щелочные и сточные воды, содержащие тяжелые металлы. Среди последних отдельно выделяют сточные воды, содержащие соединения шестивалентного хрома [1].

Для очистки сточных вод с содержанием шестивалентного хрома широкое распространение получил reagentный метод очистки. На распространение метода повлияли несколько причин [2]:

1. природа процесса очистки родственна основным технологическим процессам гальванического производства, что позволяет использовать одну и ту же лабораторную базу и технических специалистов;
2. низкие затраты электроэнергии, которая фактически расходуется только на работу насосов;
3. достижение ПКД по шестивалентному хрому после очистки.

Сущность метода заключается в переводе токсичных и опасных соединений шестивалентного хрома в менее опасные соединения трехвалентного хрома и дальнейший перевод в нерастворимые гидроксиды с выделением по-

следних в осадок. Технологическая схема движения очистки хромосодержащих сточных вод приведена на рис. 1.

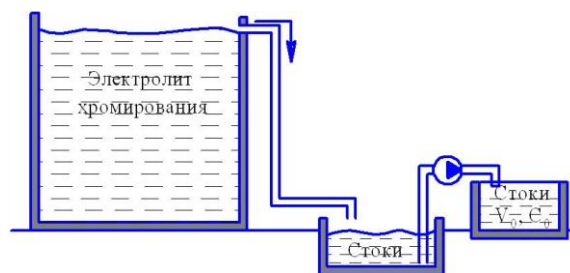


Рис. 1. Технологическая схема движения стоков

Сточные воды накапливаются в специальном приемке, куда самотеком поступают из ванн хромирования, а также из промывочных ванн после операции хромирования.

Соединения Cr^{3+} весьма стабильны. Катион Cr^{3+} в водных растворах существует только в виде кинетически инертного аквокомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Химия Cr^{3+} в водных растворах определяется очень малой скоростью обмена молекул воды в этом комплексе на другие лиганды. В щелочных растворах Cr^{6+} существует в форме окрашенного в желтый цвет тетраэдрического хромат-иона CrO_4^{2-} . По мере понижения значения pH растворы становятся оранжевыми вследствие образования бихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Это превращение включает стадии протонирования хромат-иона с образованием HCrO_4^- и последующей димеризации. Все соединения Cr^{6+} являются довольно сильными окислителями.

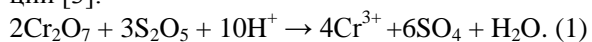
В качестве reagentов-восстановителей

наибольшее применение получили натриевые соли сернистой кислоты – сульфит (Na_2SO_3), бисульфит (NaHSO_3), пиросульфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), а также дионид натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) к сточным водам в виде 10%-ных водных растворов. Доза восстановления зависит от исходной концентрации Cr^{6+} в сточной воде и величины pH. Скорость и полнота реакции восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} в большей степени зависят от величины pH реакционной смеси. Наибольшая скорость восстановления достигается в кислотной среде при $\text{pH}=2.5-3$, что обычно требует дополнительного подкисления сточных вод 10-15% раствором серной кислоты (возможно использование растворов других минеральных кислот) [3].

Степень автоматизации производственных комплексов очистки сточных вод от шестивалентного хрома реагентным методом, как правило, невысока и ограничивается невозможностью прямого измерения основных свойств раствора, находящегося в реакторе: концентрации шестивалентного хрома и концентрации подаваемого реагента. Это происходит по ряду причин. Во-первых, процесс сложно идентифицируем, то есть очень сложно определить концентрацию шестивалентного хрома в реакционной емкости ввиду отсутствия прямых методов измерения этой концентрации. Во-вторых, поскольку этот процесс обладает высокой коррозионной активностью вследствие наличия паров кислот, щелочей и т.п., то измерительные приборы достаточно быстро выходят из строя. К тому же номенклатура приборов в химически стойком исполнении не столь широка и значительно увеличивает стоимость производства, кроме того, появляются новые отрицательные явления (электромагнитные помехи), что также накладывает ограничения на используемые приборы.

С целью повышения автоматизации производственных комплексов сточных вод в настоящей работе предлагается идентификация технологического процесса осаждения шестивалентного хрома и построение математической модели процесса осаждения, а также проверка её адекватности.

Рассмотрим процесс восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} , который происходит по следующей реакции [3]:



Первоначально, обозначим концентрации элементов следующим образом:

- C_1 – концентрация Cr_2O_7 ,
- C_2 – концентрация S_2O_5 ,

- C_3 – концентрация Cr^{3+} ,
- C_4 – концентрация SO_4 ,
- C_5 – концентрация H_2O ,
- C_6 – концентрация H^+ .

В рассматриваемой технологии осаждения отсутствует гидродинамический режим. Следовательно, математическая модель описывает только кинетику химических реакций. Принимается допущение о равномерности концентрации всех веществ в каждой точке объема. При наличии интенсивного перемешивания допущение может быть применено.

При разработке математической модели данного процесса будем использовать модель идеального смешения:

$$\begin{cases} \frac{dM(\tau)}{d\tau} = m_{\text{ex}}(\tau) - m_{\text{вых}}(\tau), \\ \frac{d(M(\tau) \cdot C_{\text{вых}}(\tau))}{d\tau} = m_{\text{ex}}(\tau)C_{\text{ex}}(\tau) - m_{\text{вых}}(\tau)C_{\text{вых}}(\tau), \end{cases} \quad (2)$$

где M – масса среды в аппарате; $m_{\text{вх}}$, $m_{\text{вых}}$ – массовый расход, соответственно, на входе и выходе аппарата; $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$ – концентрация, соответственно, на входе и выходе аппарата, τ – время.

Важный частный случай: $m_{\text{вх}}=m_{\text{вых}}=m$. Тогда $\frac{dM(\tau)}{d\tau} = 0$, откуда $M = \text{const}$ и, следовательно:

$$\frac{d(C_{\text{вых}}(\tau))}{d\tau} = \frac{1}{\tau_s}(C_{\text{ex}}(\tau) - C_{\text{вых}}(\tau)), \quad (3)$$

где $\tau_s = M/m$ – среднее время пребывания среды в аппарате.

Так как в объекте протекают химические реакции, то необходимо использовать уравнения формальной кинетики, которые в общем случае имеют вид:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = k(T)S_i C_1^{\alpha_1} C_2^{\alpha_2} \dots C_n^{\alpha_n}, \quad (4)$$

где C_i – концентрация i -го вещества, участвующего в химической реакции; $k(T)$ – константа скорости реакции; T – абсолютная температура; α_i – порядок реакции по i -му веществу; S_i – стехиометрический коэффициент для i -го вещества.

Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-E/(RT)\right),$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная.

Исходя из уравнений (1), (2), (4) получаем следующую систему:

$$\begin{cases} dC_1 / dt = -k_1 s_1 C_1 C_2, \\ dC_2 / dt = -k_1 s_2 C_1 C_2, \\ dC_3 / dt = k_1 s_3 C_1 C_2 - k_1 (C_{03} - C_3)^2, \\ dC_4 / dt = k_1 s_4 C_1 C_2 - k_1 (C_{04} - C_4)^2, \\ dC_5 / dt = k_1 s_5 C_1 C_2 - k_1 C_4 C_5 C_6, \\ dC_6 / dt = -k_1 s_6 C_1 C_2. \end{cases} \quad (5)$$

Выражения $(C_{03}-C_3)$ и $(C_{04}-C_4)$ в системе уравнений (5) говорят о том, что происходит осаждение веществ Cr^{3+} и SO_4 соответственно.

Дополнительно в системе уравнений (5) введены следующие обозначения:

k_1 – скорость протекания химической реакции (константа скорости реакции),

$s_1 \dots s_6$ – дополнительные (стехиометрические) коэффициенты, получаемые из уравнения восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} .

При этом имеют место следующие краевые (начальные) условия

$$C_1(t_0) = C_{10},$$

$$C_2(t_0) = C_{20},$$

$$C_3(t_0) = C_{30}.$$

где C_{10}, C_{20}, C_{30} – первоначально заданные концентрации веществ Cr_2O_7, S_2O_5 и H^+ соответственно. Коэффициенты задаются согласно экспериментальным данным. Подставим значения стехиометрических коэффициентов $s_1 \dots s_6$ в полученную систему уравнений и рассмотрим возможные варианты её решения.

Получаем систему, заданную в общем виде (с учетом дополнительных коэффициентов):

$$\begin{cases} dC_1 / dt = -2k_1 C_1 C_2, \\ dC_2 / dt = -3k_1 C_1 C_2, \\ dC_3 / dt = 4k_1 C_1 C_2 - k_1 (C_{03} - C_3)^2, \\ dC_4 / dt = 6k_1 C_1 C_2 - k_1 (C_{04} - C_4)^2, \\ dC_5 / dt = k_1 C_1 C_2 - k_1 C_4 C_5 C_6, \\ dC_6 / dt = -10k_1 C_1 C_2, \end{cases} \quad (6)$$

и учитываем дополнительные условия $C_1(t_0) = C_{10}, C_2(t_0) = C_{20}, C_3(t_0) = C_{30}$.

Полученная математическая модель (6) решалась методом Рунге–Кутты, начальные условия для концентраций взяты из экспериментов.

Приближенное значение в каждой последующей точке вычисляется по итерационной формуле:

$$y_{n+1} = y_n + h(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) / 6$$

где h – величина шага сетки по x , и вычисление нового значения проходит в четыре стадии:

$$k_1 = f(x_n, y_n),$$

$$k_2 = f(x_n + h/2, y_n + hk_1/2),$$

$$k_3 = f(x_n + h/2, y_n + hk_2/2),$$

$$k_4 = f(x_n + h, y_n + hk_3).$$

Этот метод имеет четвёртый порядок точности, т.е. суммарная ошибка на конечном интервале интегрирования имеет порядок $O(h^4)$ (ошибка на каждом шаге порядка $O(h^5)$).

Для проверки точности математической модели был проведен ряд опытов (80 опытов). Исходными данными для опытов были как чистые растворы с содержанием шестивалентного хрома, так и растворы, полученные с эксплуатируемых промышленных объектов; данные по значениям концентраций некоторых из них (6 случайным образом выбранных опытов) представлены в таблице 1:

В таблице 1 имеют место следующие обозначения: экс. – экспериментально полученные значения концентраций, ан. – аналитически рассчитанные значения концентраций.

Экспериментально было получено значение константы скорости химической реакции, т.е. величины, характеризующей интенсивность химической реакции $k_1 = 5.78949$.

Определим погрешности измерений для полученных опытов.

Таблица 1

Сравнение опытных данных и данных, полученных из решения мат. модели

Концентрации, мг/л	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6
$C_1 [Cr_2O_7]$ (экс.)	15,11	22,2	37,1	30,47	17,12	30,5
$C_1 [Cr_2O_7]$ (ан.)	17,39	25,98	32,18	34,66	19,01	34,88
$C_2 [S_2O_3]$ (экс.)	98,98	100,66	99,64	97,68	105,65	95,68
$C_2 [S_2O_3]$ (ан.)	94,99	93,16	91,77	90,51	110,77	90,53
$C_3 [Cr^{3+}]$ (экс.)	0	0	0	0	0	0
$C_3 [Cr^{3+}]$ (ан.)	0,0008	0	0,0002	0,006	0,0000001	0
$C_4 [SO_4]$ (экс.)	42,53	55,48	99,14	75,54	40,45	79,46
$C_4 [SO_4]$ (ан.)	39,53	58,48	94,88	81,54	44,57	81,61
$C_5 [H_2O]$ (экс.)	3,26	3,82	5,05	7,54	4,39	6,55
$C_5 [H_2O]$ (ан.)	1,26	1,82	3,05	2,54	1,39	2,55
$C_6 [H^+]$ (экс.)	3,07 pH	2,99 pH	2,5 pH	2,55 pH	2,5 pH	2,59 pH
$C_6 [H^+]$ (ан.)	2,3 pH	2,7 pH	2,78 pH	2,9 pH	2,37 pH	3,7 pH

Абсолютная погрешность (абсолютная величина разности между истинным значением величины и ее приближенным значением) для величины C_1 будет равна 0 ± 1.0204 мг/л (при величине коэффициента Стьюдента 2.000 для числа степеней свободы 80 и доверительной вероятности 0.95).

Теперь рассчитаем величину относительной погрешности (погрешность измерения, выраженная отношением абсолютной погрешности измерения к действительному или измеренному значению измеряемой величины) для величины C_1 . Относительная погрешность будет равна 0.22252 или 22.25%.

Исходя из полученных результатов (полученных значений погрешностей), делаем вывод, что необходимо повысить точность математической модели.

Для этого введем теоретические (поправочные) коэффициенты в систему уравнений. В этом случае математическая модель становится экспериментально-аналитической. Получим следующее:

$$\begin{cases} dC_1 / dt = -2l_1 k_1 C_1 C_2, \\ dC_2 / dt = -k_1 l_2 C_1 C_2, \\ dC_3 / dt = 4k_1 l_3 C_1 C_2 - k_1 l_4 (C_{03} - C_3)^2, \\ dC_4 / dt = 6k_1 l_5 C_1 C_2 - k_1 l_6 (C_{04} - C_4)^2, \\ dC_5 / dt = k_1 l_7 C_1 C_2 - k_1 l_8 C_4 C_5 C_6, \\ dC_6 / dt = -10k_1 l_9 C_1 C_2, \end{cases} \quad (7)$$

где l_1, \dots, l_9 – поправочные коэффициенты, которые позволяют решить полученную систему более точно. Для нахождения поправочных коэффициентов достаточно решить задачу многомерной оптимизации, т.е. найти такие значения коэффициентов l_1, \dots, l_9 , чтобы система уравнений (7) имела решения, и при этом значение концентрации $C_1 \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Вместе с

этим имеют место следующие начальные условия:

$$C_1(t_0) = C_{10}, C_2(t_0) = C_{20}, C_3(t_0) = C_{30}.$$

Проведем решение системы уравнений (7) методом Рунге–Кутты, начальные условия для концентраций возьмем из экспериментальных данных и определим значения неизвестных коэффициентов l_1, \dots, l_9 . При этом значения коэффициентов будем искать поисковым алгоритмом для достижения максимальной точности математической модели.

Данные по значениям концентраций представлены в таблице 2, также показаны экспериментальные (экс.) и аналитически рассчитанные (ан.) значения концентраций, полученные в другой серии опытов на том же объекте.

Определим погрешности измерений для полученных опытов.

Абсолютная погрешность для величины C_1 будет равна 0 ± 7.29575 мг/л (при величине коэффициента Стьюдента 2.000 для числа степеней свободы 80 и доверительной вероятности 0.95).

Теперь рассчитаем величину относительной погрешности для величины C_1 . Относительная погрешность будет равна 0.092846 или 9.28%.

Исходя из полученных результатов (полученных значений погрешностей), делаем вывод, что полученная система полностью удовлетворяет заданным критериям погрешностей.

По полученным в ходе проведения эксперимента данным построим графики изменения концентраций веществ Cr_2O_7 , S_2O_5 и Cr^{3+} , сравним их с теоретически полученными значениями.

На рис. 2а показан график изменения концентрации вещества C_1 (Cr_2O_7), где C_0 – начальная концентрация вещества, 1 – теоретически полученный график, 2 – график, полученный экспериментальными методами.

Таблица 2

Концентрации, мг/л	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6
C_1 [Cr_2O_7] (экс.)	45,6	19,0	26,94	17,47	30,47	37,06
C_1 [Cr_2O_7] (ан.)	45,6	19,39	26,98	17,89	30,94	36,85
C_2 [S_2O_3] (экс.)	55,18	93,96	58,98	60,98	98,68	82,98
C_2 [S_2O_3] (ан.)	54,15	93,7	58,01	60,28	97,05	79,79
C_3 [Cr^{3+}] (экс.)	0	0	0	0	0	0
C_3 [Cr^{3+}] (ан.)	0	0	0	0	0	0
C_4 [SO_4] (экс.)	0	0	0	0	0	0
C_4 [SO_4] (ан.)	0	0	0	0	0	0
C_5 [H_2O] (экс.)	0,59	1,67	0,35	0,023	1,84	2,26
C_5 [H_2O] (ан.)	0,69	1,94	0,45	0,039	1,21	1,98
C_6 [H^+] (экс.)	3,48 pH	3,19 pH	3,7 pH	4,89 pH	2,99 pH	2,9 pH
C_6 [H^+] (ан.)	2,86 pH	2,8 pH	2,85 pH	2,75 pH	2,7 pH	2,37 pH

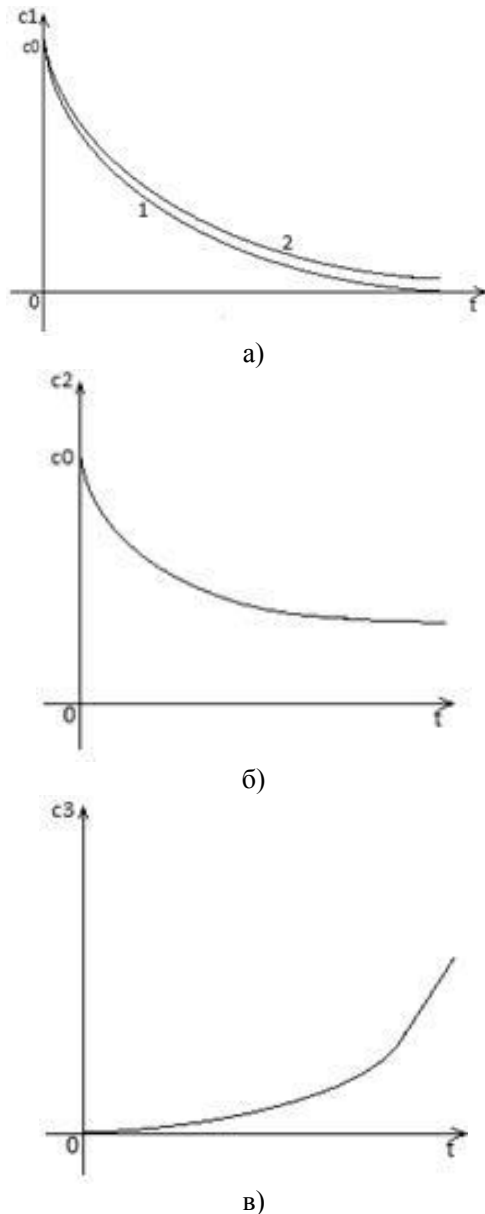


Рис. 2. Изменение концентраций во времени:
 а – зависимость $C_1(t)$ (Cr_2O_7),
 б – зависимость вещества $C_2(t)$ (S_2O_5),
 в – зависимость $C_3(t)$ (Cr^{3+}).

График изменения концентрации вещества C_2 (S_2O_5) показан на рис. 2б, C_0 – начальная концентрация вещества S_2O_5 . График изменения вещества C_3 (Cr^{3+}) показан на рис. 2в.

Для изучения объекта проведен вычислительный эксперимент. Цель эксперимента:

- 1) изучить изменение концентраций в различных точках реактора;
- 2) оценить качество решения задачи оптимизации.

Для решения поставленной задачи был выбран метод конечных разностей или метод сеток. Метод конечных разностей включает в себя три этапа:

- разбиение объема сеткой;

- аппроксимация уравнений (7) разностными уравнениями;
- решение полученной системы линейных уравнений.

Разобьем пространство ванны сеткой, равномерной по координатам x , y и z , при этом будем считать, что реактор имеет прямоугольную. Дискреты по каждой координате будут равны:

$$\begin{aligned} x_i &= ih_x, \quad i=0,1,\dots,n_1, \\ x_j &= jh_y, \quad j=0,1,\dots,n_2, \\ z_k &= kh_z, \quad k=0,1,\dots,n_3, \end{aligned}$$

где $h_x=h_y=h_z=\text{const}$, – шаг сетки по координатам x , y , z ; n_1 , n_2 , n_3 – соответственно, количество интервалов разбиения по координатам x , y и z .

Разностные соотношения, соответствующие (7), имеют вид:

– правая часть интерполяционного уравнения

$$\begin{aligned} & \frac{C_{i+1,j,k}^m - 2 \cdot C_{i,j,k}^m + C_{i-1,j,k}^m}{h_x^2} + \\ & + \frac{C_{i,j+1,k}^m - 2 \cdot C_{i,j,k}^m + C_{i,j-1,k}^m}{h_y^2} + \\ & + \frac{C_{i,j,k+1}^m - 2 \cdot C_{i,j,k}^m + C_{i,j,k-1}^m}{h_z^2}, \end{aligned} \quad (8.1)$$

– левая часть интерполяционного уравнения

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j,k}^{m+1} - C_{i,j,k}^m}{\tau}. \quad (8.2)$$

Начальные и граничные условия, после вычисления этих значений в граничных узлах, принимают вид:

$$C_{i,j,k}^0 = C_{i,j,k}^{in}, \quad C_{i,j,k}^0 = a,$$

$$C_{i,j,k}^m|_S = 0, \quad C_{i,j,k}^m|_{S_{ван}} = 0,$$

$$\left. \frac{C_u^m - C_{u-1}^m}{h_n} \right|_S = 0,$$

$$\left. \frac{C_u^m - C_{u-1}^m}{h_n} \right|_{S_{ван}} = 0,$$

где C_n – значение концентрации; C_{n-1} – концентрация соседнего в направлении нормали узла сетки; h_n – шаг сетки в направлении нормали.

Исходные данные: значения концентраций C_1 , C_2 изменялись в диапазоне от 0 до C_{max} , где C_{max} – концентрация исходного вещества в чистом электролите. Результаты эксперимента проверялись по имеющимся экспериментальным данным (рис. 3).

Относительная погрешность полученных данных составила 0.09812 или 9.81%. Максимальное отклонение значений концентраций в контрольных узлах сетки составила 11.06%.

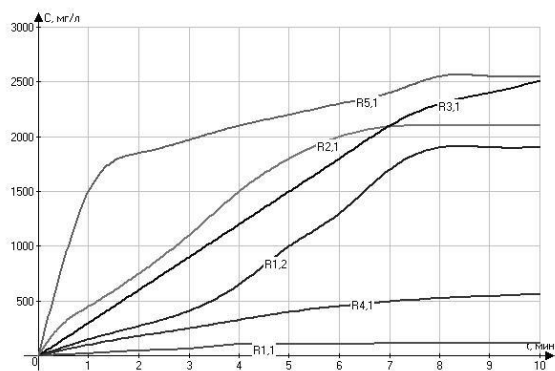


Рис. 3. Результаты вычислительного эксперимента для экспериментальных данных таблицы 2. C – концентрация трехвалентного хрома.

Для проведения вычислительного эксперимента использовались вычислительные средства ЭВМ, оснащенной графической картой ATI Radeon 7770 (512 вычислительных модулей). Разработана программа с использованием инструкций OpenCL. Оценка степени распараллеливания программы осуществлялась на основе закона Амдала. Для этого вычислительный эксперимент был повторен на графической карте с 256 вычислителями. Ускорение составило 8.2, что (согласно закону Амдала) соответствует степени распараллеливания в 78%.

В настоящей работе был рассмотрен актуальный на сегодняшний момент процесс реагентной очистки сточных вод от шестивалентного хрома. Была построена математическая

модель процесса восстановления шестивалентного хрома пиросульфитом натрия, произведена проверка точности математической модели и осуществлен теоретический расчет необходимых концентраций и расчет погрешностей, позволяющих оценить точность и правильность построения математической модели.

Как следует из результатов проведенных опытов, полученные экспериментально графики изменения концентраций основных веществ полностью совпадают с теоретическими, погрешность всех измерений составляет менее 10%, что говорит о достаточной точности построенной математической модели.

Полученную математическую модель возможно использовать для существующих SCADA-систем для определения оптимальных параметров процесса.

Список литературы

1. Кудрявцев В.Н. Тезисы докладов на международной научно-практической конференции ООО «Гранит-М» г.Тамбов. 2011.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус. 1998.
3. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома, М.: Наука. 1979.
4. Гергель В.П., Стронгин Р.Г. Опыт Нижегородского университета по подготовке специалистов в области суперкомпьютерных технологий // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 3-1. С. 191–199.

IDENTIFYING THE PRECIPITATION PROCESS OF HEXAVALENT CHROMIUM BY THE REAGENT METHOD IN THE ELECTROPLATING WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGY

V.I. Loskutov, D.V. Zalevski

A mathematical model of the electroplating production wastewater treatment by the reagent method is considered. The adequacy of the mathematical model is verified by experimental data. A numerical experiment is conducted.

Keywords: electroplating production wastewater, hexavalent chromium, mathematical model, numerical experiment