

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭМИССИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЦЕЛЯХ РАСШИРЕНИЯ МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

К.Г. Пугин, В.К. Пугина

ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
РФ, г. Пермь, Комсомольский пр., 29
E-mail: 123zzz@rambler.ru

Использование отходов производства взамен природного сырья при получении строительных материалов и конструкций может привести к загрязнению опасными химическими веществами, которые входят в эти отходы, объектов окружающей среды. В настоящее время оценка такого воздействия проводится в лаборатории без учета изменения воздействия внешней окружающей среды при их использовании и занимает продолжительное время. В статье рассмотрена возможность использования математического моделирования для получения данных по содержанию тяжелых металлов в водных средах на примере ванадия. В качестве модельных объектов рассмотрены цементобетоны, размещенные в нейтральной и кислой водной среде.

Ключевые слова: эмиссия тяжелых металлов, математическое моделирование, охрана окружающей среды, строительные материалы, отходы производства.

Введение. В настоящее время при производстве строительных материалов и конструкций отходы производства рассматриваются как полноценное сырье взамен природного [1, 2]. Использование вторичных ресурсов в строительной отрасли позволяет снизить техногенную нагрузку на окружающую среду и население благодаря снижению массы неутилизируемых в окружающей среде отходов и за счет сокращения потребления объемов природных ресурсов.

Из практики известно, что строительные материалы, полученные с использованием отходов производства, размещенных (эксплуатирующихся) в агрессивной жидкой среде эмитируют загрязняющие вещества, такие как тяжелые металлы, входящие в их состав [3, 4]. Выполненные нами ранее исследования [5–8] позволили установить, что эмиссия тяжелых металлов возрастает как при изменении кислотности окружающей среды, так и при механическом воздействии, циклах замораживания и другого рода воздействиях, связанных с нарушениями поверхности материалов и конструкций в целом.

Одним из инструментов позволяющим проводить оценку техногенного воздействия на природную окружающую

среду может быть математическое моделирование состояния физических объектов и систем, технологических процессов, природных явлений.

Моделирование требует идентификации входных параметров, проводимой на основе данных экспериментальных исследований. В качестве примера были выбраны образцы цементобетона, полученные на основе шлакового щебня, в состав которого входил ванадий. Соединения ванадия характеризуются высоким токсическим эффектом воздействия на природную окружающую среду, а также на здоровье населения. Соединения ванадия способны вызывать острую интоксикацию, поражение дыхательной, сердечно-сосудистой систем, печени и почек, развитие пневмонии, бронхита, катара верхних дыхательных путей, конъюнктивита, диареи, экземы, головных болей, учащения сердцебиения и др.

Материалы и методы. Основой математической модели послужили проведенные ранее экспериментальные исследования по определению эмиссионной активности ванадия из цементобетонов на шлаковом щебне и шлакового щебня, полученного из доменного шлака. В качестве водных сред были использованы водные растворы с $pH = 7$ (дистиллиро-

ванная вода) и $pH = 4,8$ (аммонийно-ацетатный буфер). Данные по эмиссии ванадия представлены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрации ванадия в жидкой среде, мг/дм³

Экстракция, сутки	Образец			
	Шлаковый щебень в дистиллированной воде	Цементобетон на шлаковом щебне в дистиллированной воде	Шлаковый щебень в ацетатно-аммонийном буфере	Цементобетон на шлаковом щебне в ацетатно-аммонийном буфере
	1	2	3	4
0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0,303	0,045	0,903	0,605
3	0,511	0,065	1,181	0,825
5	0,500	0,094	1,457	0,841
7	0,416	0,083	1,588	0,845
10	0,086	0,081	1,54	1,171
20	0,073	0,075	1,183	1,164
30	0,035	0,04	0,935	0,857

Усредненный химический состав отвальных доменных шлаков, использованных в экспериментах представлен основными оксидами, %: MgO – 8,4–10,1; CaO – 21,5–38,2; SiO₂ – 25,0–37,0; Al₂O₃ – 14,4–16,0; TiO₂ – 7,1–9,7; MnO – 1,4–2,0; FeO – 1,9–3,5; V₂O₅ – 0,1–0,32; S – 1,0–1,5.

Для моделирования была использована теория массообмена [9–12].

Были приняты ряд допущений:

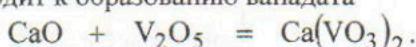
1. В пределах рассматриваемого промежутка времени концентрации C_{Ca}^S кальция и C_V^S ванадия в цементобетонной основе постоянны.

2. Скорость изменения концентрации C_V ванадия в жидкой фазе пропорциональна с коэффициентом пропорциональности k_V разности концентраций ($C_V^S - C_V$).

3. Скорость изменения концентрации C_{Ca} кальция в жидкой фазе пропорциональна с коэффициентом пропорциональности k_{Ca} разности концентраций ($C_{Ca}^S - C_{Ca}$).

4. Скорость изменения pH жидкости пропорциональна с коэффициентом пропорциональности k_{pH} содержанию концентрации C_{Ca} кальция.

5. Взаимодействие CaO и V₂O₅ приводит к образованию ванадата



Соотношение молярных масс кальция и ванадия определяется выражением $40,078_{Ca} + 2 \cdot 50,94_V = (40,078 + 2 \cdot 50,94)_{CaV_2}$. Доля кальция в общей массе нерастворимого соединения ванадата кальция равна

$$\alpha = 40,078 / 141,958 = 0,28232;$$

доля ванадия в общей массе ванадата равна

$$\beta = 1 - \alpha = 101,88 / 141,958 = 0,71768.$$

6. Скорость изменения концентрации C_{CaV} ванадата кальция в жидкой фазе пропорциональна с коэффициентом пропорциональности k_{CaV} значению концентрации C_{Ca}^S кальция (в случае, если концентрация кальция ниже допустимого значения) или значению концентрации C_V^S ванадия (в случае, если концентрация ванадия ниже допустимого значения).

7. Скорость поступления ванадия из цементобетонной основы в жидкую фазу растет с ростом показателя pH жидкости и снижается благодаря образованию нерастворимого соединения $Ca(VO_3)_2$, блокирующего поры в бетоне.

Принята концентрация ванадия в цементобетоне $C_V^S = 0,92 \text{ кг}/\text{м}^3$, концентрация свободного кальция в межпоровом пространстве цементобетона $C_{Ca}^S = 1,29 \text{ кг}/\text{м}^3$ (начало этапа разложения высокососновных соединений цементобетона). Начальные значения искомых величин: $C_V = C_{Ca} = C_{CaV} = 0,0 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Результаты исследования. На основе представленных выше допущений было составлены дифференциальные уравнения эволюции концентраций ванадия, кальция и ванадата кальция, а также показателя кислотности pH в жидкости:

$$\frac{dC_V}{dt} = k_V(C_V^S - C_V) - \begin{cases} k_{CaV}\beta C_{Ca}/\alpha, & C_{Ca} < \alpha C_V/\beta \\ k_{CaV}C_V, & C_{Ca} \geq \alpha C_V/\beta \end{cases}$$

$$\frac{dC_{Ca}}{dt} = k_{Ca}(C_{Ca}^S - C_{Ca}) - \begin{cases} k_{CaV}C_{Ca}, & C_{Ca} < \alpha C_V/\beta \\ k_{CaV}\alpha C_V/\beta, & C_{Ca} \geq \alpha C_V/\beta \end{cases}$$

$$\frac{dC_{CaV}}{dt} = \begin{cases} k_{CaV}C_{Ca}/\alpha, & C_{Ca} < \alpha C_V/\beta \\ k_{CaV}\alpha C_V/\beta, & C_{Ca} \geq \alpha C_V/\beta \end{cases}$$

$$\frac{d}{dt} pH = k_{Ph} C_{Ca}$$

В представленной модели коэффициенты k_V и k_{Ca} , в свою очередь, зависят от показателя pH кислотности среды и концентрации C_{Ca} кальция в жидкости,

$$k_V = \overline{k_V} e^{f_V(pH-7,0)-g_V C_{Ca}},$$

$$k_{Ca} = \overline{k_{Ca}} e^{f_{Ca}(pH-7,0)-g_{Ca} C_{Ca}}$$

для удовлетворительного описания явлений, наблюдавшихся в экспериментах. Параметры f_V и f_{Ca} позволяют регулировать увеличение скорости эмиссии ванадия и кальция из бетона при повышении кислотности жидкости; параметры g_V и g_{Ca} влияют на снижение скорости эмиссии ванадия и кальция из бетона при повышении концентрации C_{Ca} кальция в жидкости; $\overline{k_V}$ и $\overline{k_{Ca}}$ – коэффициенты пропорциональности.

Для численного решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений использован метод Рунге-Кутты четвертого порядка.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные значения концентрации ванадия в жидкости, и зависимости, полученные математическим путем от времени t

(сутки) концентрации C_V ванадия ($\text{кг}/\text{м}^3$) в жидкости как результат численного решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений для эвристически найденных параметров математической модели (обозначены индексом «1») и определенных решением соответствующих оптимизационных задач (обозначены индексом «2»).

Разработанная математическая модель была положена в основу разработки программного комплекса «Вычислительное моделирование концентрации ТМ, эмитируемых строительными материалами на основе отходов промышленности, в жидких средах», который был зарегистрирован ФГУ ФИПС за № 2015610613.

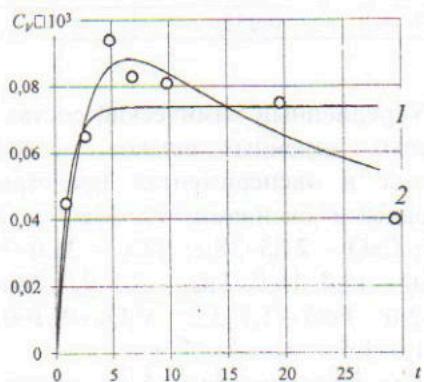


Рис. 1. Экспериментальные (O) и модельные (1 и 2) концентрации C_V ванадия в дистиллированной воде для бетона на шлаковом щебне

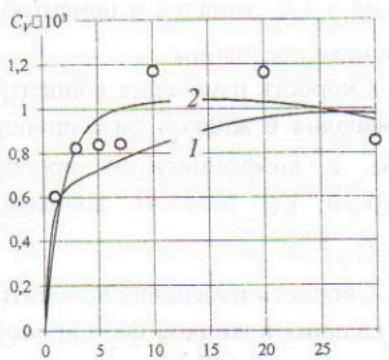


Рис. 2. Экспериментальные (O) и модельные (1 и 2) концентрации C_V ванадия в ацетатно-аммонийном буфере для бетона на шлаковом щебне

Программный комплекс обеспечивает выполнение следующих функций: подготовку исходных данных; модификацию исходных данных; выполнение вычислительных работ для моделирова-

ния эволюции концентрации тяжелых металлов в жидкости; отображение в графической форме цифровой информации, полученной в результате вычислительного эксперимента; сохранение результатов вычислительного эксперимента в файле на магнитном носителе; считывание результатов вычислительного эксперимента из файла на магнитном носителе.

Тип ЭВМ: IBM PC, язык программирования Си++, возможно использование на операционной системе Windows XP и выше.

Для вычисления концентрации ТМ в водной среде в заданный промежуток времени необходимо задать начальные условия для расчета – содержание ТМ в водной среде. Начальное окно работы комплекса представлено на рис. 3

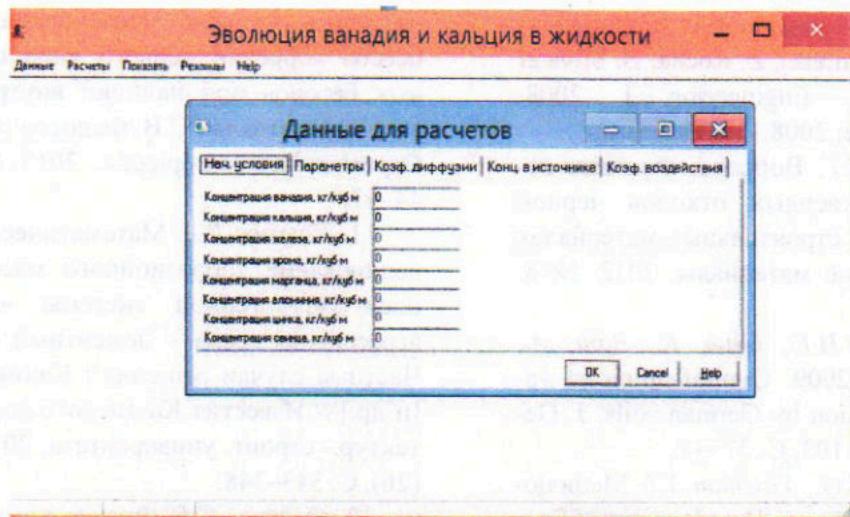


Рис. 3. Начальное окно работы программного комплекса

Выводы. Предлагаемая детерминированная математическая модель эмиссии тяжелых металлов из строительных конструкций на примере цементобетона, полученного на основе отходов производства в водную среду, позволяет разработать инструментарий для решения задачи количественного прогнозирования формирования техногенной нагрузки на объекты окружающей среды с учетом изменения характеристик окружающей среды и условий использования.

Оценка воздействия, позволяет еще на этапе проектирования произвести моделирование воздействия при включении в состав строительных конструкций отходов производства. В связи с тем, что на эмиссионную активность загрязняющих веществ большое влияние оказывают условия эксплуатации строительных конструкций, при этом возможно как ее снижение, так и увеличение. Это позволяет расширить номенклатуру отходов

вовлекаемых в технологии производства строительных конструкций ранее не используемых вследствие общепринятых представлений о значительном воздействии на природную окружающую среду. Расширение возможно за счет использование строительных материалов в условиях при которых снижается эмиссия загрязняющих материалов. К ним можно отнести повышение pH среды размещения строительных конструкций, гидрофобизация.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пугин К.Г., Вайсман Я.И., Волков Г.Н., Мальцев А.В. Оценка негативного воздействия на окружающую среду строительных материалов содержащих отходы черной металлургии // Современные проблемы науки и образования (электронный журнал). 2012. № 2. С. 257.

2. Пугин К.Г. Снижение экологической нагрузки сталеплавильного производства за счет использования мелкодисперсных железосодержащих отходов в металлургии // Научные исследования и инновации. 2010. Т. 4. № 3. С. 64–71.
3. Пугин К.Г. Тяжелые металлы в отходах черной металлургии // Молодой ученый. 2010. № 5. Т. 1. С. 135–139.
4. Quintelas C. Removal of Cd(II), Cr(VI), Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported on kaolin // C. Quintelas, Z. Rocha, B. Silva et al. // Chem. Engineering J. 2008. doi:10.1016/j.cej.2008.11.025
5. Пугин К.Г. Вопросы экологии использования твердых отходов черной металлургии в строительных материалах // Строительные материалы. 2012. № 8. С. 54–56.
6. Gabler, H.E., Gluh, K., Bahr, A., Utermann, J., 2009. Quantification of vanadium adsorption by German soils. J. Geochim. Explor. 103, C. 37–44.
7. Pugin K.G., Vaisman Y.I. Methodological Approaches to Development of Ecologically Safe Usage Technologies of Ferrous Industry // Solid Waste Resource Potential World Applied Sciences Journal 22 (Special Issue on Techniques and Technologies). Berlin: Springer, 2013. P. 28–33.
8. Пугин К.Г., Мальцев А.В. Исследование возможности переработки металлургических шлаков в Пермском крае путем производства тротуарной плитки // Фундаментальные исследования. 2013. № 1. С. 419–421.
9. Федосов С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетонов первого вида (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов [и др.] // Строительные материалы. 2007. № 5. С. 70–71.
10. Федосов С.В. Теоретические и экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов при наличии внутреннего источника массы / С.В. Федосов [и др.] // Строительные материалы. 2013. № 6. С. 44–47.
11. Каюмов Р.А. Математическое моделирование коррозионного массопереноса гетерогенной системы «жидкая агрессивная среда – цементный бетон». Частные случаи решения / Каюмов Р.А. [и др.] // Известия Казанского гос. архитектурно-строительного университета. 2013. № 4 (26). С. 343–348.
12. Федосов С.В. Физико-химические основы жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строительство и реконструкция. 2010. № 4 (30). С. 74–77.

MATHEMATICAL MODELING OF POLLUTANT EMISSIONS FOR THE EXPANSION OF METHODS OF DISPOSAL OF INDUSTRIAL WASTE

K.G. Pugin, V.K. Pugina

Perm National Research Polytechnic University,
Russian Federation, Perm, Komsomol Av., 29

The use of waste products in substitution of natural raw materials in the preparation of construction materials and structures may lead to contamination of hazardous chemicals that are included in this waste, environmental objects. Currently, evaluation of such exposure is carried out in the laboratory without considering changes in the external environmental influences during their use and takes a long time. The article discusses the possibility of the use of mathematical modeling to obtain data on the content of heavy metals in aquatic environments on the example of vanadium. As the model objects considered cement placed in neutral and acidic aqueous media.

Keywords: emissions of heavy metals, mathematical modeling, environmental protection, building materials, waste production.