

УДК 628.3

DOI: 10.31774/2658-7890-2020-4-1-11

**В. А. Супрун, М. А. Ширяева**

Всероссийский научно-исследовательский институт гидротехники и мелиорации имени А. Н. Костякова, Москва, Российская Федерация

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ СМЕСИ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ МАЛОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОД В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

**Цель:** выявление связи сорбции комплексным сорбентом с температурным фактором и ее математическое обоснование. **Материал и методы.** В качестве материала для исследования использовался комплексный сорбент, полученный из смеси перлита и агроионита в пропорции 27:73. Опыт проводился в лабораторных условиях при разных температурах. Через определенные промежутки времени при проведении замеров общей минерализации растворов осуществлялись и замеры параметра температуры. При проведении исследования производили замеры температуры воздуха. Для опыта применялась модельная вода трех уровней засоления: 3,1; 5; 7 г/л. В емкости с модельными растворами по 300 мл помещали навески смеси сорбентов массой 27,5 г. Замеры проводились через 5; 10; 20; 30 мин; 1; 2; 24; 48 ч с помощью кондуктометра HI 8733 производителя Hanna. **Результаты.** В результате исследования получена динамика минерализации модельной воды при действии комплексного сорбента, построена диаграмма разброса, она представляет собой инструмент статистического анализа, с помощью которого выявляется зависимость и характер связи между двумя параметрами процесса. Согласно полученным результатам, можно сделать вывод о том, что в проведенных опытах есть положительная связь. Эффективность процесса зависит от температурных показателей с небольшим отклонением. Так, при средней температуре 26,3 °С показатель общей минерализации ниже, чем при средней температуре 19,8 °С. **Выводы.** С помощью построения диаграммы разброса и матричной диаграммы рассеяния выявлена нелинейная связь сорбции комплексным сорбентом с температурным фактором.

**Ключевые слова:** засоление; очистка дренажно-сбросных вод; адсорбция; ионообменный сорбент; катионит; водные ресурсы; природные сорбенты; минеральные сорбенты.

**V. A. Suprun, M. A. Shiryaeva**

All-Russian Scientific Research Institute of Hydraulic Engineering and Land Reclamation named after A. N. Kostyakov, Moscow, Russian Federation

## **MATHEMATICAL JUSTIFICATION OF NATURAL MINERAL SORBENTS MIXTURE EFFICIENCY FOR LOW MINERALIZED DRAINAGE WATER TREATMENT DEPENDING ON TEMPERATURE**

**Purpose:** to identify the relationship of sorption of a complex sorbent with a temperature factor and its mathematical substantiation. **Material and methods.** As a material for the study, a complex sorbent obtained from a mixture of perlite and agroionite in a ratio of 27:73 was used. The experiment was carried out in laboratory conditions at different temperatures.



At certain intervals, when measuring the total salinity of the solutions, the temperature parameter was also measured. During the study, the air temperature was measured. For the experiment, a model water of three salinity levels: 3.1; 5; 7 g/l was used. The weighed portions of a mixture of sorbents weighing 27.5 g with model solutions, 300 ml each, were placed in a reservoir. Measurements were carried out after 5; 10; 20; 30 min; 1; 2; 24; 48 h using a HI 8733 conductometer from Hanna. **Results.** As a result of the study, the dynamics of the salinity of the model water under the action of a complex sorbent was obtained, a scatter diagram was constructed. It is a statistical analysis tool, with the help of which the dependence and the nature of the relationship between the two process parameters are revealed. According to the results obtained, it can be concluded that there is a positive relationship in the experiments performed. The efficiency of the process depends on temperature readings with a slight deviation. Thus, at an average temperature of 26.3 °C, the total mineralization index is lower than at an average temperature of 19.8 °C. **Conclusions.** By constructing a scatter diagram and a matrix scatter diagram, a nonlinear relationship between sorption by a complex sorbent and the temperature factor was revealed.

**Key words:** salinization; drainage and waste water treatment; adsorption; ion exchange sorbent; cation exchanger; water resources; natural sorbents; mineral sorbents.

**Введение.** Актуальность разработки и применения новых технологий очистки воды сегодня определяется снижением запасов пресной воды и ухудшением ее качества, усиливающимся влиянием на гидросферу как климатических, так и антропогенных факторов. Особенно остро это проявляется в Республике Калмыкии, где практически все природные водные объекты в силу специфики климата имеют повышенную минерализацию воды. Недостаточность качественных водных ресурсов сдерживает в республике развитие растениеводства, особенно рисосеяния. В последнее время площади под посевы риса ежегодно сокращаются. На рисовых оросительных системах формируется не менее 4–5 тыс. м<sup>3</sup>/га дренажно-сбросных вод (далее – ДСВ), которые имеют небольшую минерализацию (от 2 до 7 г/л) и загрязнены биогенными веществами [1]. Эти воды представляют собой отработанный продукт оросительной системы и при возможности их очистки от загрязняющих веществ вполне могут быть повторно использованы на орошение риса. Для последующего использования этой воды на орошение необходима водоподготовка и очистка [2]. Первым этапом разработки технического решения по очистке и обессоливанию ДСВ являются лабораторные исследования для изучения поглощения солей сорбентом [3].

В настоящее время подобрано соотношение в составе смеси природных минеральных сорбентов (агроионита и перлита агротехнического), исходя из показателей эффективности, и выполнено ее математическое обоснование.

Цель исследования – выявление связи сорбции комплексным сорбентом с температурным фактором и ее математическое обоснование.

**Материал и методы исследования.** В качестве материала для исследования использовался комплексный сорбент, полученный из смеси перлита и агроионита в пропорции 27:73.

Перлит – порода вулканического происхождения. Это сыпучий, пористый, рыхлый, легкий материал. Обладает тепло- и звукоизолирующими свойствами, высокой поглотительной способностью, биологически стойкий. Основными компонентами перлита являются:  $\text{SiO}_2$  (65–75 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10–16 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (до 5 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (до 4 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (1–6 %). Структура вспученного перлита определяет его физическую поглотительную способность [4].

Агроионит, разработанный ООО «Технопарк» на основе глауконитовых песков, представляет собой природный минеральный комплекс алюмосиликатов группы глауконитов и глинистых минералов группы монтмориллонитов. Он имеет слоистую структуру и обладает большой удельной поверхностью, хорошими сорбционными, ионообменными и буферными свойствами, сорбированные поллютанты прочно закрепляются и в дальнейшем не поступают в окружающую среду.

Агроионит можно применять в диапазоне pH от 3,5 до 10, т. е. работа сорбента будет эффективна как в кислой среде, так и в щелочной. Сорбент способен поглощать из растворов электролитов (солей, щелочей, кислот) катионы, выделяя в раствор количество других ионов, положительно заряженных. Благодаря плотной структурной сетке с окнами размером от 2 до 5 нм и избирательной сорбции ионов, которые могут пройти в эти окна, получил

название «ионитовое сито» (катионит). Поглощаются только малые ионы, крупные исключаются, диффузия их сквозь структурную сетку сорбента затруднена [5]. Данный сорбент может использоваться для ликвидации загрязнения вод. Механизм сорбции – физико-химическое поглощение.

Опыт проводился в лабораторных условиях при разных температурах. Через определенные промежутки времени при проведении замеров общей минерализации растворов осуществлялись и замеры параметра температуры [6].

Вода, смоделированная для проведения статического анализа, была трех уровней засоления (3,1; 5; 7 г/л) и имела следующий состав:

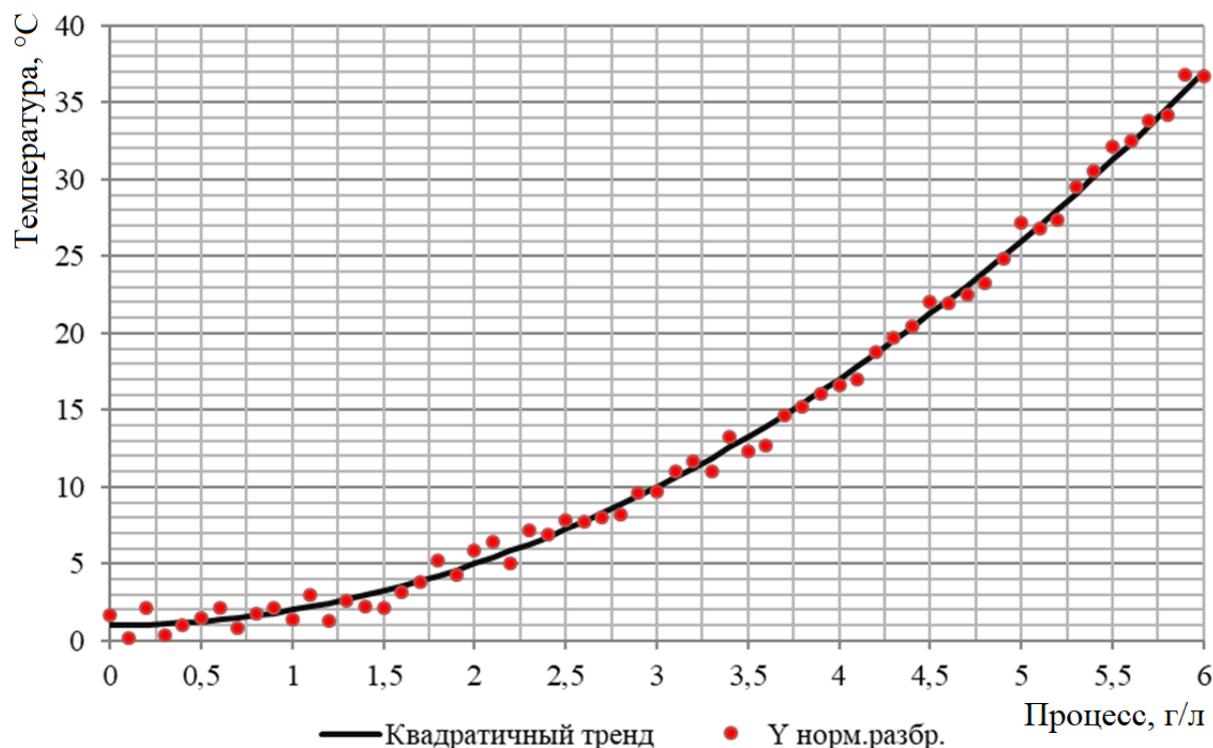
- при общей минерализации 3,1 г/л: NaCl – 1,55 г/л, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1,55 г/л;
- при общей минерализации 5 г/л: NaCl – 2,5 г/л, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,5 г/л;
- при общей минерализации 7 г/л: NaCl – 3,5 г/л, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 3,5 г/л.

Опыт проводился со смесью комплексных сорбентов, а именно агроионита и перлита агротехнического. В емкости с модельными растворами по 300 мл помещали навески смеси сорбентов массой 27,5 г (27,3 % перлита агротехнического, 72,7 % агроионита). Состав периодически перемешивали, пробы фильтровали через бумажный фильтр и в фильтрате определяли остаточные концентрации солей [7]. Замеры проводились через 5; 10; 20; 30 мин; 1; 2; 24; 48 ч с помощью кондуктометра HI 8733 производителя Hanna.

Для выявления достоверности зависимости эффективности сорбционного действия от температурного фактора был использован метод построения матричной диаграммы рассеяния.

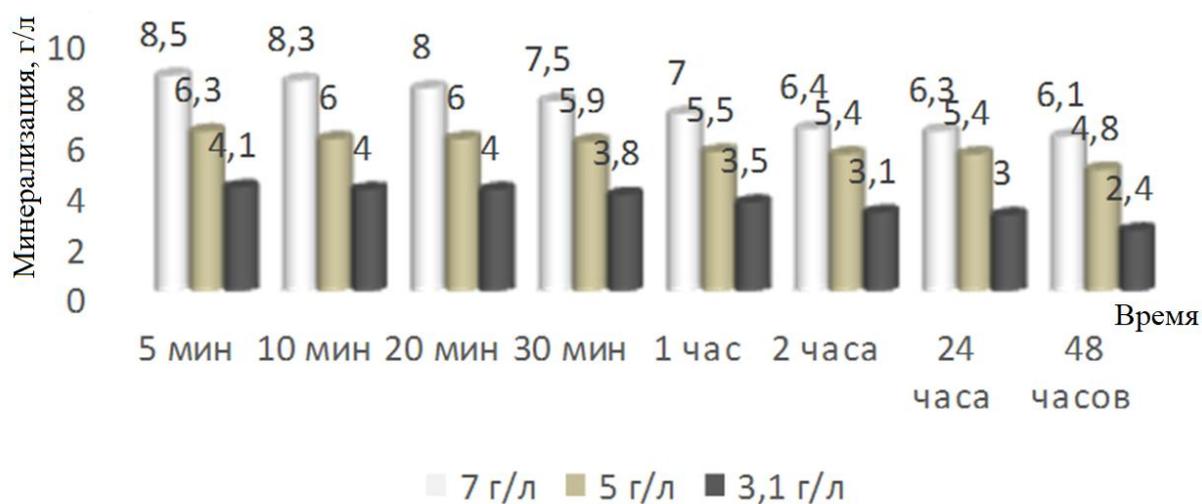
Для начала был сделан прогноз по детерминированной и случайной компонентам. Для выделения тренда был применен способ выравнивания ряда с использованием метода наименьших квадратов. Данный статистический анализ позволяет проверить гипотезы о стационарности дей-

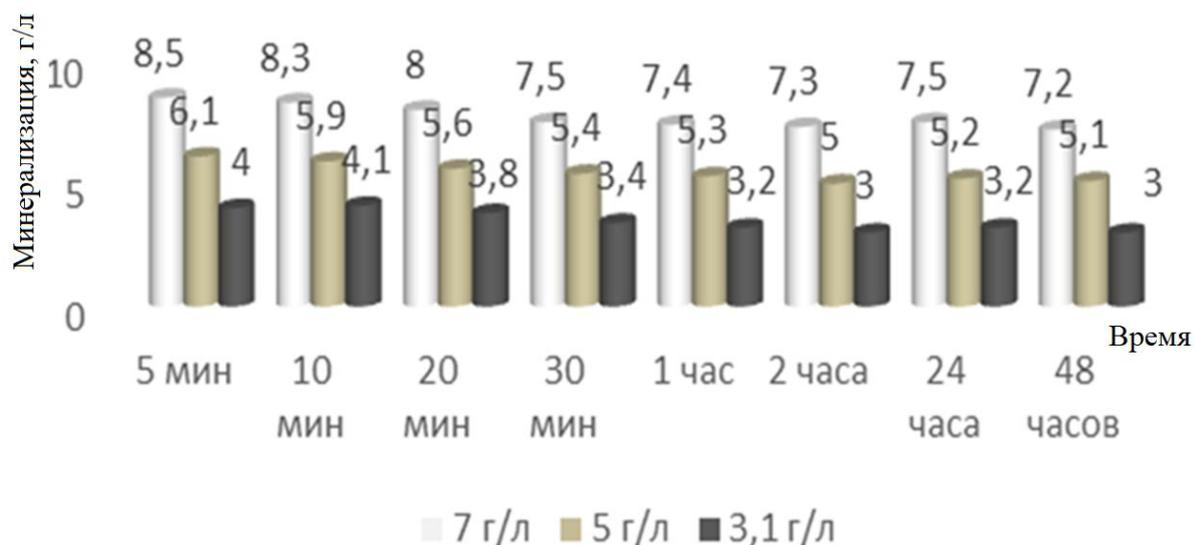
ствующего процесса адсорбции и нормальности распределения случайной величины. Достоверность аппроксимации подтверждена – линия тренда аппроксимирует процесс (рисунок 1) [8].



**Рисунок 1 – Квадратичный тренд ряда данных для проверки эффективности адсорбции комплексного сорбента**

**Результаты и обсуждение.** В результате исследования получена динамика минерализации модельной воды при действии комплексного сорбента (рисунок 2).





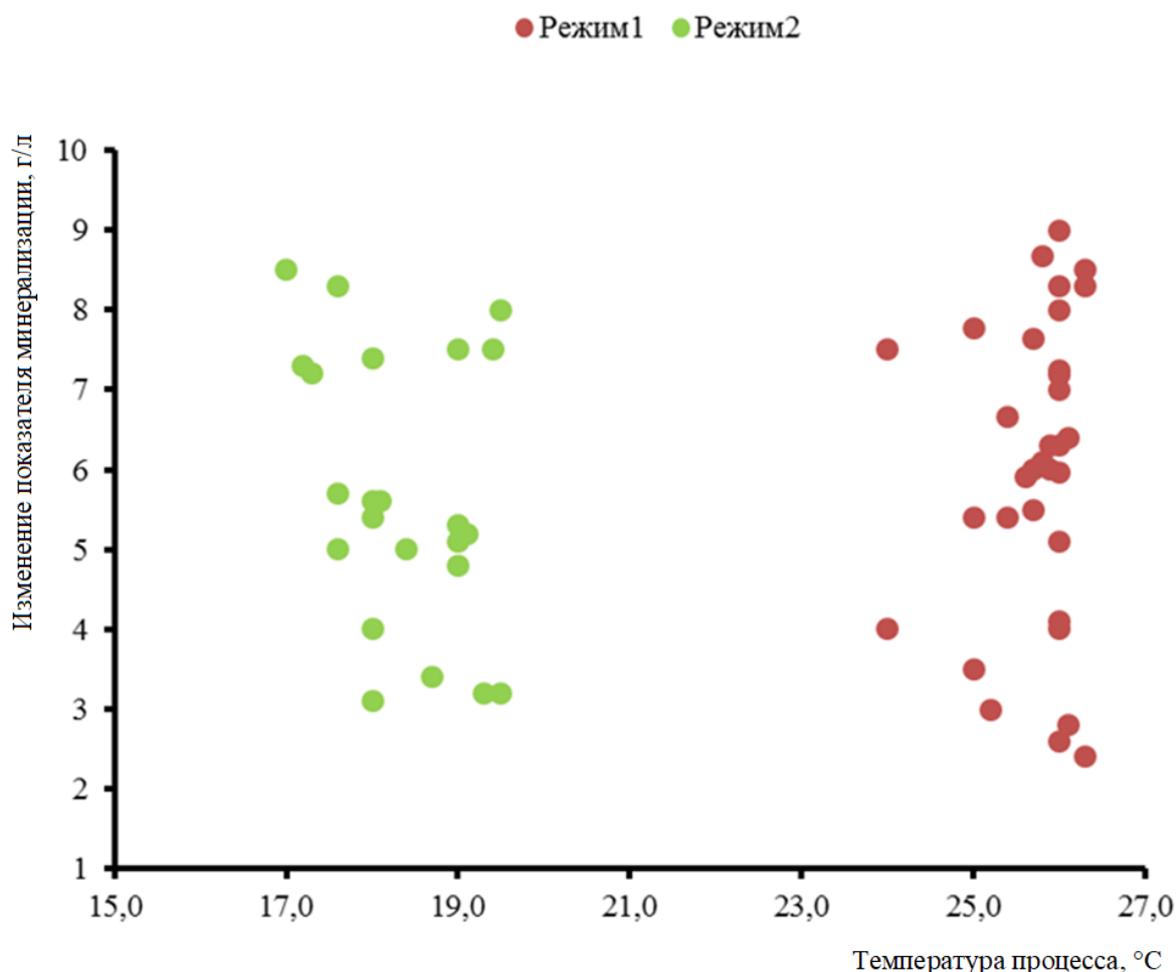
**Рисунок 2 – Динамика минерализации при действии комплексного сорбента (агроионита и перлита) при двух температурных режимах ( $t_{1cp} = 26,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $t_{2cp} = 19,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ )**

Далее была построена диаграмма разброса, она представляет собой инструмент статистического анализа, с помощью которого выявляется зависимость и характер связи между двумя параметрами процесса. Данная диаграмма позволяет определить вид и степень тесноты связи между парами данных.

Диаграмма разброса представляет наблюдаемое явление в пространстве двух измерений. Одна величина рассматривается как причина, которая будет оказывать влияние на другую величину (откладывается по оси X), другая – величина, реагирующая на это влияние (откладывается по оси Y).

В исследовании величина, оказывающая влияние, – температура, реагирующая – процесс адсорбции [9].

На рисунке 3 представлен график изменения процесса адсорбции в корреляции с температурными режимами. Пары значений (процесс адсорбции – температура), относящиеся к первому режиму температуры (режиму 1), обозначены темно-красным цветом, а относящиеся ко второму режиму температуры (режиму 2) – светло-зеленым.



**Рисунок 3 – График изменения процесса адсорбции в корреляции с температурными режимами при проведении лабораторного исследования комплексного сорбента (агроионита и перлита)**

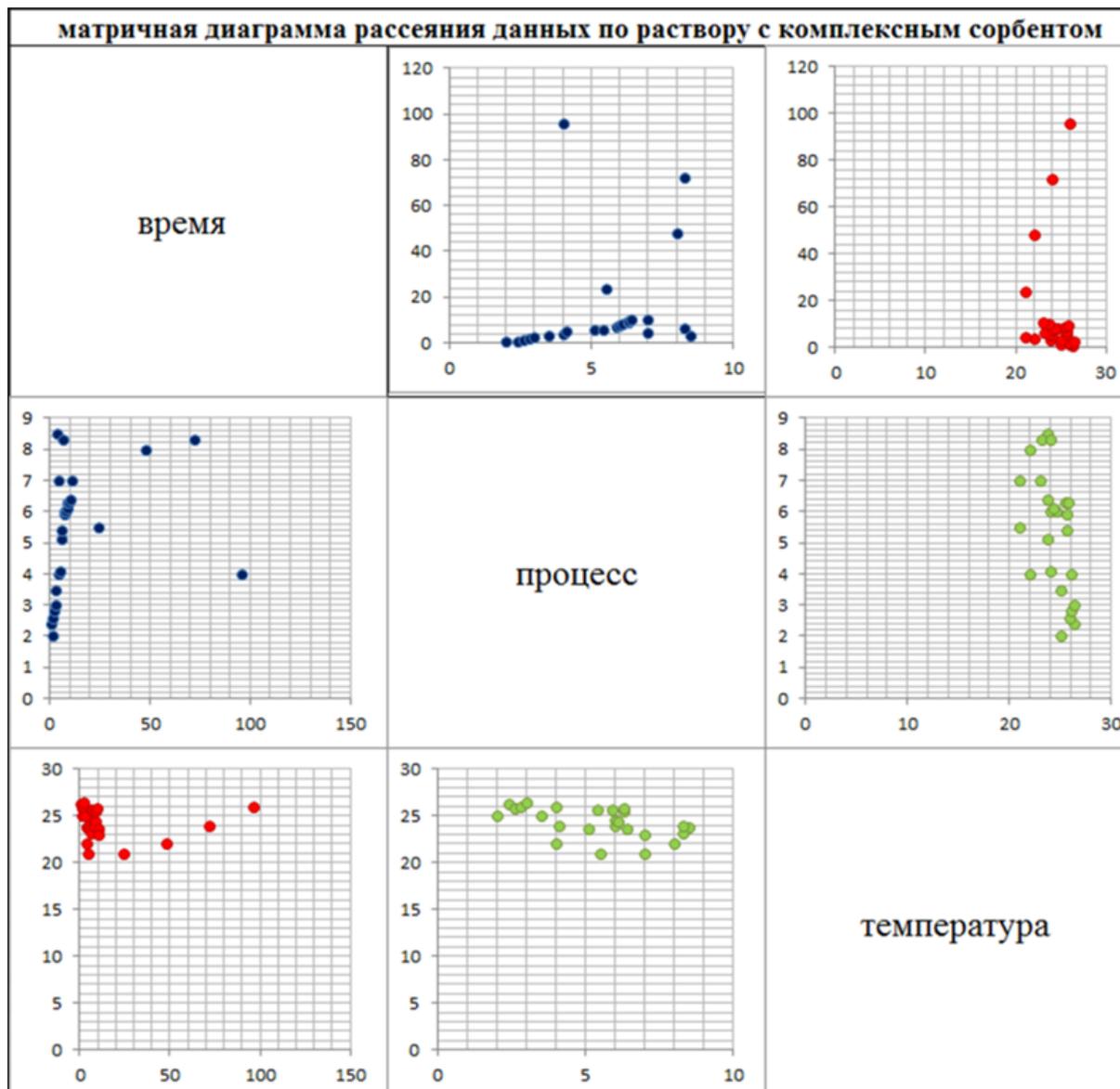
Согласно полученному графику можно сделать вывод о том, что в обоих опытах есть положительная связь. Эффективность процесса, действительно, будет зависеть от температурных показателей с небольшим отклонением. Это подтверждает близкое расположение точек разброса.

Для множественной регрессии при имеющихся параметрах (температура, время, расстояние) строится матричная диаграмма рассеяния.

Чтобы найти количество диаграмм рассеяния для полной матричной диаграммы, необходимо подсчитать число перестановок из  $n$  по 2, где  $n$  – число переменных.

На рисунке 4 показаны взаимосвязи адсорбции: красным – времени и

температуры и обратная ей температуры и времени; синим – времени и эффективности процесса, обратная связь; зеленым – температуры и эффективности процесса сорбции и наоборот.



**Рисунок 4 – Матричная диаграмма**

По матричной диаграмме (рисунок 4) прямые и обратные связи различны, что свидетельствует о слабой положительной (прямой) корреляции параметров. Расположение кластера точек разброса определяет вид корреляции для процесса эффективности действия сорбента во времени и температурном режиме. Исходя из данных диаграммы, можно сделать вывод, что существует нелинейная связь. В нашем случае нелинейная связь пока-

зывает, что равномерное изменение параметра времени соответствует неравномерным изменениям параметров эффективности процесса. Выделяющиеся из кластера точки показывают, что в процессе адсорбции происходят некоторые отклонения. С наибольшей вероятностью в нашем опыте это отдача сорбентом ионов, которые влияют на повышение минерализации в растворе [10].

**Выводы.** Таким образом, с помощью построения диаграммы разброса и матричной диаграммы рассеяния была выявлена нелинейная связь сорбции комплексным сорбентом с температурным фактором.

Подобрать основной и дополнительный сорбент для технического решения по очистке и обессоливанию ДСВ на Сарпинской обводнительно-оросительной системе на основании только лабораторных исследований не представляется возможным, поэтому для детализации данных и последующей разработки технологии необходимо провести серию натурных опытов с целью подбора наиболее подходящего сорбента для деминерализации и очистки сбросной воды с рисовой оросительной системы.

### **Список использованных источников**

- 1 Система рисоводства Республики Калмыкии: метод. пособие / Б. М. Кизяев [и др.]. – Элиста: Джангар, 2009. – 167 с.
- 2 Голованов, А. И. Мелиорация земель / А. И. Голованов, И. П. Айдаров, М. С. Григоров. – М.: Колос, 2014. – 828 с.
- 3 Фрог, Б. Н. Водоподготовка: учеб. пособие / Б. Н. Фрог; под ред. Г. И. Николадзе. – 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 680 с.
- 4 Романова, О. А. Очищение природными средствами. Натуральные сорбенты / О. А. Романова. – М.: Вектор, 2009. – 493 с.
- 5 Мелиоративная энциклопедия. Т. 2 (К–П). – М.: Росинформагротех, 2004. – 693 с.
- 6 Парфенова, Н. И. Методика анализа гидрохимического режима грунтовых вод в связи с его прогнозом при орошении / Н. И. Парфенова. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1971. – 155 с.
- 7 Кирейчева, Л. В. Восстановление природно-ресурсного потенциала агроландшафтов комплексными мелиорациями / Л. В. Кирейчева // Мелиорация и водное хозяйство. – 2004. – № 5. – С. 32–35.
- 8 Комплексная переработка минерализованных вод / А. Т. Пилипенко [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1984. – 284 с.
- 9 Пособие по очистке и утилизации дренажно-сбросных вод / под ред. Л. В. Кирейчевой. – М.: РАСХН, 1999. – 68 с.
- 10 Новиков, Ю. Ю. Методы исследования качества воды водоемов / Ю. Ю. Новиков, К. С. Ласточкина, З. Н. Болдина. – М.: Медицина, 1990. – 399 с.

## References

- 1 Kizyaev B.M. [et al.], 2009. *Sistema risovodstva Respubliki Kalmykii: metod. posobie* [Rice-growing System of the Republic of Kalmykia: methodological manual]. Elista, Dzhangar Publ., 167 p. (In Russian).
- 2 Golovanov A.I., Aydarov I.P., Grigorov M.S., 2014. *Melioratsiya zemel'* [Land Reclamation]. Moscow, Kolos Publ., 828 p. (In Russian).
- 3 Frog B.N., 2001. *Vodopodgotovka: uchebnoe posobie* [Water Treatment: Handbook]. 2<sup>nd</sup> ed., Moscow, Moscow State University Publ., 680 p. (In Russian).
- 4 Romanova O.A., 2009. *Ochishchenie prirodnyimi sredstvami. Natural'nye sorbenty* [Purification by Natural Means. Natural Sorbents]. Moscow, Vector Publ., 493 p. (In Russian).
- 5 *Meliorativnaya entsiklopediya* [Reclamation Encyclopedia], vol. 2 (K–P). Moscow, Rosinformagrotekh Publ., 2004, 693 p. (In Russian).
- 6 Parfenova N.I., 1971. *Metodika analiza gidrokhimicheskogo rezhima gruntovykh vod v svyazi s ego prognozom pri oroshenii* [Methods of Analysis of Groundwater Hydrochemical Regime in Connection with its Forecast During Irrigation]. Moscow, VSEGINGEO Publ., 155 p. (In Russian).
- 7 Kireicheva L.V., 2004. *Vosstanovlenie prirodno-resurnogo potentsiala agrolandshaftov kompleksnymi melioratsiyami* [Restoration of natural resource potential of agrolands by complex reclamation]. *Melioratsiya i vodnoe khozyaystvo* [Irrigation and Water Industry], no. 5, pp. 32–35. (In Russian).
- 8 Pilipenko A.T. [et al.], 1984. *Kompleksnaya pererabotka mineralizovannykh vod* [Complex Processing of Mineralized Waters]. Kiev, Nauk. Dumka Publ., 284 p. (In Russian).
- 9 Kireycheva L.V., 1999. *Posobie po ochistke i utilizatsii drenazhno-sbrosnykh vod* [Handbook for Treatment and Disposal of Drainage and Waste Water]. Moscow, RAAS Publ., 68 p. (In Russian).
- 10 Novikov Yu.Yu., Lastochkina K.S., Boldina Z.N., 1990. *Metody issledovaniya kachestva vody vodoemov* [Methods for Studying the Quality of Water in Reservoirs]. Moscow, Medicine Publ., 399 p. (In Russian).

---

### **Супрун Вероника Александровна**

Должность: младший научный сотрудник

Место работы: федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт гидротехники и мелиорации имени А. Н. Костякова»

Адрес организации: ул. Большая Академическая, 44, корп. 2, Москва, Российская Федерация, 127550

E-mail: veronika.aleksandrovna.fadeeva@mail.ru

### **Suprun Veronika Aleksandrovna**

Position: Junior Researcher

Affiliation: All-Russian Scientific Research Institute of Hydraulic Engineering and Land Reclamation named after A. N. Kostyakov

Affiliation address: st. Bolshaya Akademicheskaya, 44, building 2, Moscow, Russian Federation, 127550

E-mail: veronika.aleksandrovna.fadeeva@mail.ru

### **Ширяева Маргарита Александровна**

Должность: лаборант

Место работы: федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт гидротехники и мелиорации имени А. Н. Костякова»

Адрес организации: ул. Большая Академическая, 44, корп. 2, Москва, Российская Федерация, 127550

E-mail: margaretshiryaeva@gmail.ru

**Shiryayeva Margarita Aleksandrovna**

Position: Labor Assistant

Affiliation: All-Russian Scientific Research Institute of Hydraulic Engineering and Land Reclamation named after A. N. Kostyakov

Affiliation address: st. Bolshaya Akademicheskaya, 44, building 2, Moscow, Russian Federation, 127550

E-mail: margaretshiryaeva@gmail.ru

*Поступила в редакцию 29.10.2020*

*После доработки 12.11.2020*

*Принята к публикации 27.11.2020*