

УДК 628.34.46

Е.В. ЮРКОВ, кандидат технических наук
Н.В. БОНДАРЕНКО, кандидат физико-математических наук
Киевский национальный университет строительства и архитектуры
А.Д. ЮРКОВ, инженер УкрНИИводоканалпроект

РАСТВОРЕНИЕ НЕДООБОЖЖЕННОГО ДОЛОМИТА В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРОВАНИЯ ВОДЫ

Представлено результати досліджень процесів розчинення недопаленого доломіту в динамічних умовах в залежності від крупності матеріалу, швидкості фільтрування, рН і жорсткості вихідної води. На підставі експериментальних досліджень були отримані емпіричні формули, що визначають зміну загальної, магнієвої, кальцієвої жорсткості від прийнятих параметрів.

Ключові слова: недопалений доломіт; магній; кальцій; жорсткість; фільтрація; рН води.

Представлены результаты исследования процесса растворения недоообоженногo доломита в динамических условиях в зависимости от крупности материала, скорости фильтрования, рН и жесткости исходной воды. На основании экспериментальных исследований получены эмпирические формулы, определяющие изменение общей, магниевой и кальциевой жесткости от принятых параметров.

Ключевые слова: недообожженный доломит; магний; кальций; жёсткость; фильтрация; pH воды.

The results of studies of the dissolving process of the half roasting dolomite in dynamic conditions, depending on the size of the material, filtration rate, the initial pH and the hardness of the water. On the basis of experimental studies have provided empirical formulas that determine the change in the total, magnesium and calcium hardness from the accepted parameters.

Key words: half roasting dolomite; magnesium; calcium; acerbity; filtration; pH of water.

Результаты исследования растворения недообожженного доломита при температуре 800°C в зависимости от его диаметра, времени его контакта с водой, её жесткости и pH в статических условиях приведены в [1], где процесс растворения осуществлялся за счет разности концентраций ионов кальция и магния на поверхности доломита и их концентрацией в жидкой среде по закону молекулярной диффузии.

В практике очистки воды контактирование обрабатываемой воды с материалами для корректировки pH воды и в других технологических процессах происходит в динамических условиях, и чаще всего, в режиме фильтрования воды через корректирующие pH материалы. Так при обезжелезивании воды с использованием магний и кальций содержащего материала она проходит через реактор с загрузкой недообожженного доломита, а затем поступает в осветлительный фильтр [2]. Исходя из этого, исследование растворения недообожженного доломита проводилось в проточной фильтровальной колонке диаметром 50 мм и высотой 1 м. Модельная вода из ёмкости самотеком поступала на фильтровальную колонку, расход которой регулировался шаровым краном и определялся объемным способом.

При исследовании растворения доломита учитывались следующие параметры; крупность (диаметр) доломита (a), pH (c) и жесткость исходной воды (d) и скорость (v) фильтрования (время контакта доломита с исходной водой). Данные параметры имели следующие значения: диаметр доломита 12,5; 8,5; 6,0; 4,0 и 1,75 мм, скорость фильтрования 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 м/ч, pH исходной воды 3,0; 5,0; 7,0; 8,0 и 9,0, жесткость исходной воды 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 8,0 мг-экв/л.

Область изменения факторов выбиралась исходя из реальных показателей исходной воды, времени растворения недообожженного доломита, определенное в предыдущих исследованиях, и крупности производимого доломита. Для получения наиболее полных данных по растворению доломита в динамических условиях при выбранных факторах и определения оптимального количества опытов проводилось математическое планирование эксперимента по методике рационального планирования М.М. Протодьякова и Т.Т. Тедер с использованием метода наименьших квадратов [3].

На рис. 1 показано изменение жесткости общей, магниевой и кальциевой в зависимости от размеров загрузки при скорости фильтрования от 0,5 м/ч до 5 м/ч. Общая и магниевая жесткость уменьшается при крупности загрузки от 1,75 до 6 мм., после чего незначительно увеличивается до диаметра равного 8.5 мм. При этом кальциевая жесткость остается довольно стабильной от значения равного 0,9 до 1,4 мг-экв/л.

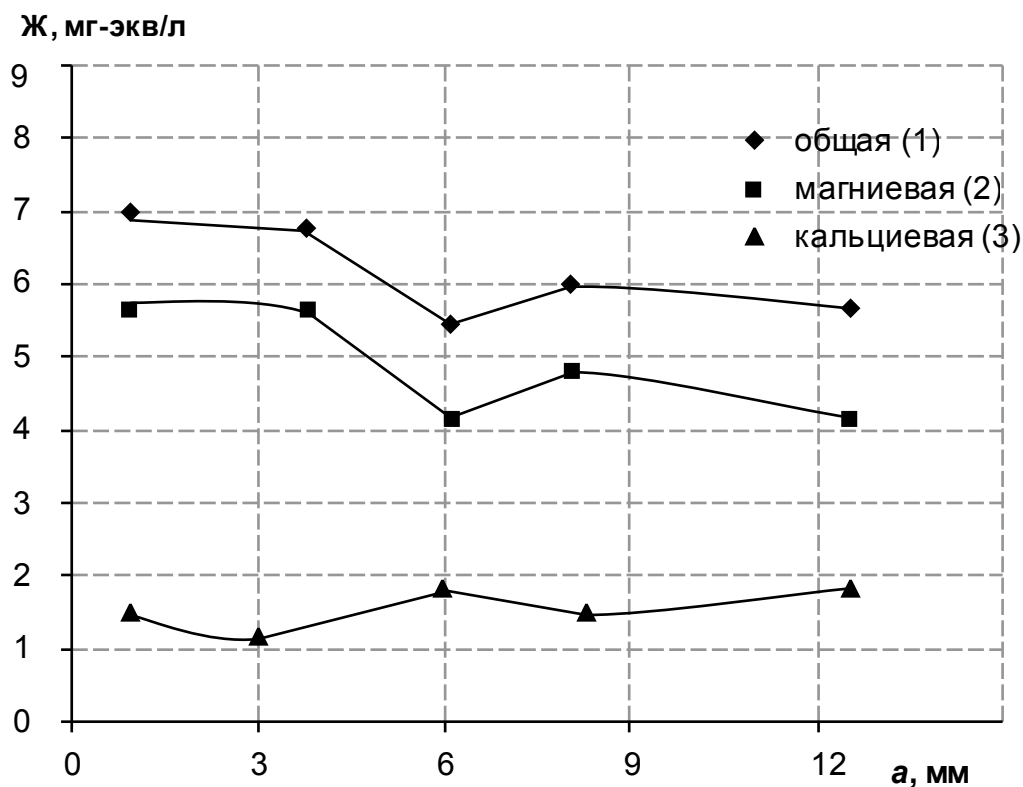


Рис. 1. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от размеров загрузки (a - диаметр, мм) при скорости фильтрования от 0,5 м/ч до 5 м/ч

На рис. 2 показано изменение жесткости общей, магниевой и кальциевой в зависимости от скорости фильтрования воды при крупности загрузки от 1,75 до 12,5 мм. Общая и магниевая жесткость уменьшаются при увеличении скорости от 0,5 до 3 м/с, после чего жесткость возрастает. При этом кальциевая жесткость остается довольно стабильной и ее среднее значение равно 1 мг-экв/л.

На рис. 3 показано изменение жесткости общей, магниевой и кальциевой в зависимости от pH исходной воды. Из рисунка следует, что интенсивность растворения недообожженного доломита с увеличением pH возрастает до значения pH равного 5 для общей, магниевой и кальциевой жесткостей. Затем с значения pH равного 5 увеличение общей и магниевой жесткостей продолжается, а значение кальциевой жесткости резко уменьшается.

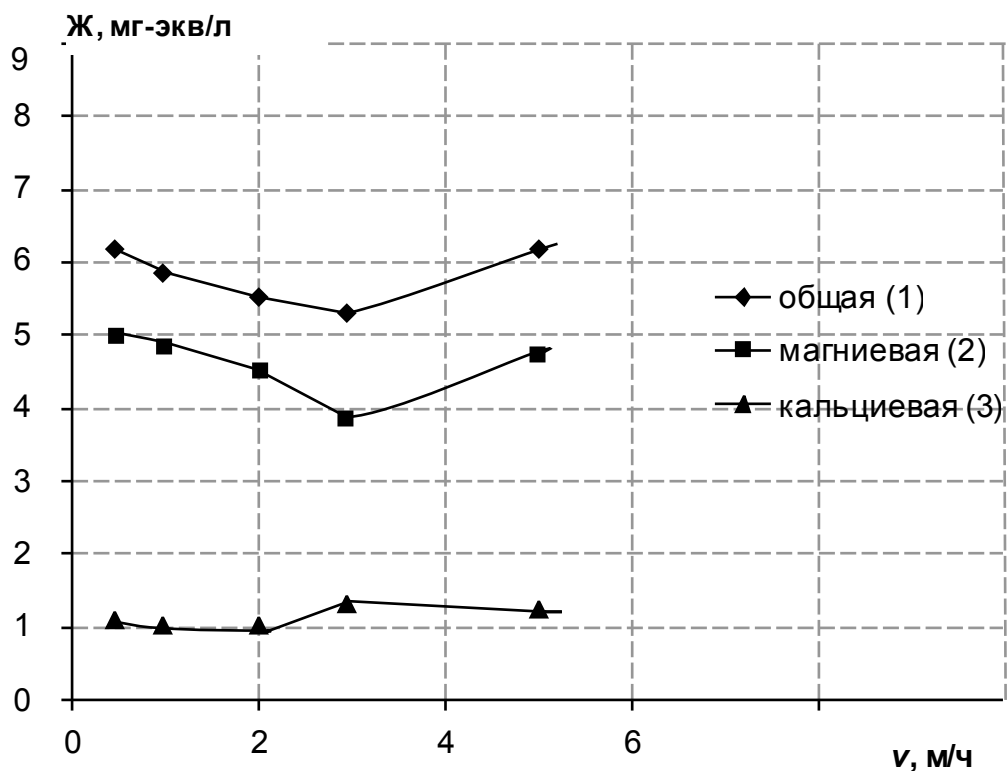


Рис. 2. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от скорости фильтрации воды (v – скорость, м/ч) при крупности загрузки от 1,75 до 12,5 мм

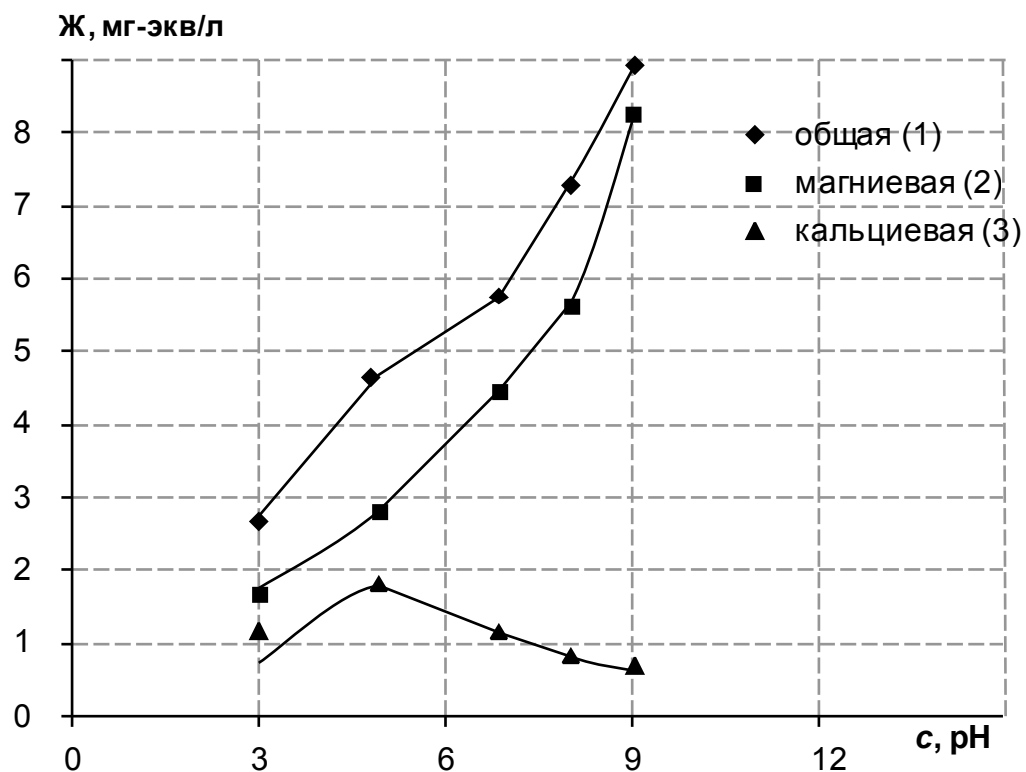


Рис. 3. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от pH воды (c – pH воды) при скорости фильтрации от 0,5 м/ч до 5 м/ч

Это объясняется тем, что при этих значения рН начинает образовываться гидроксид магния, обладающий высокой сорбционной способностью, который сорбирует своей поверхностью находящиеся в растворе ионы кальция и выпадает в осадок.

Из рис. 4-6 следует, что влияние скорости на концентрацию ионов кальция и магния после фильтрования для значений рН от 3 до 9 и исходной жесткости воды от 1 до 8 мг-экв/л. сказывается не столь существенно. Средняя величина кальциевой жесткости составляет около 1,0 мг-экв/л, минимальная и максимальная соответственно 0,3 и 2,18 мг-экв/л.

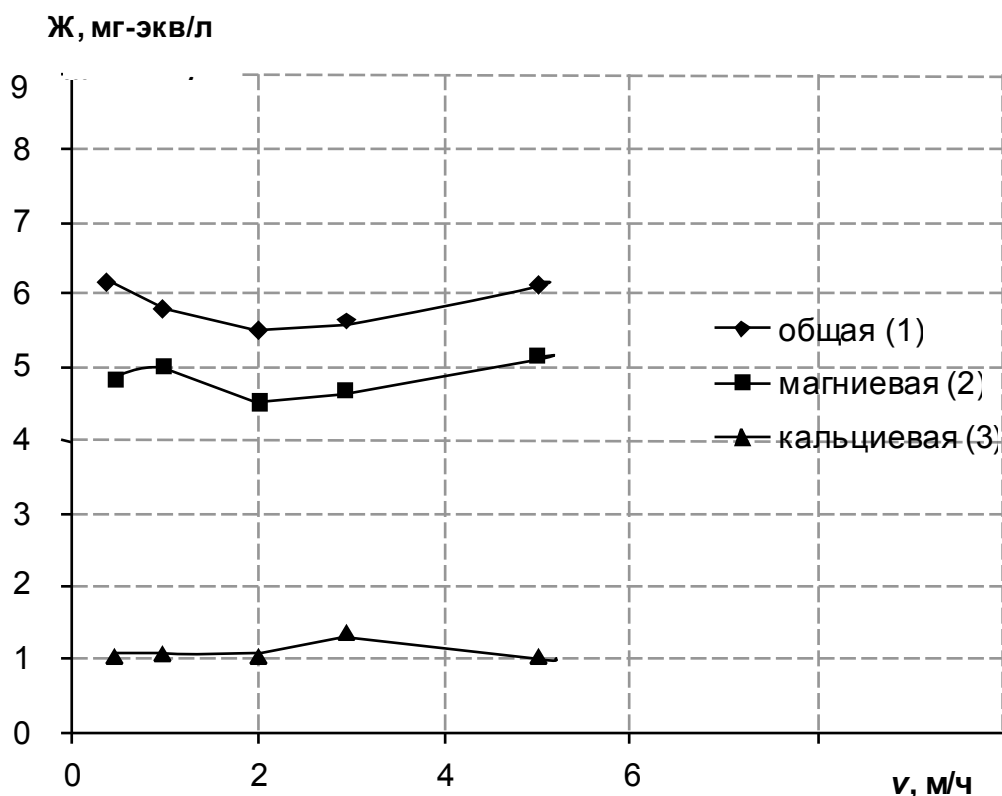


Рис. 4. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от скорости фильтрования воды (v – скорость, м/ч) при рН воды от 3 до 9

При проведении эксперимента были получены данные, отраженные в табл. 1, табл. 2 и табл. 3. Для исследования полученной зависимости между переменными a , v , c , d и значениями измерений, и прогнозирования дальнейших результатов была построена эмпирическая формула $y = f(a, v, c, d)$, приближенно отражающая эти данные. Выбор вида зависимости произведен на основе теоретических представлений о характере изучаемой зависимости и геометрических соображений. Для определения параметров эмпирической формулы использовался метод наименьших квадратов. При этом правильность выбора моделей частных функций и обобщающей зависимости, эмпирической формулы, оценивается статистическим критерием Пирсона χ^2 [5].

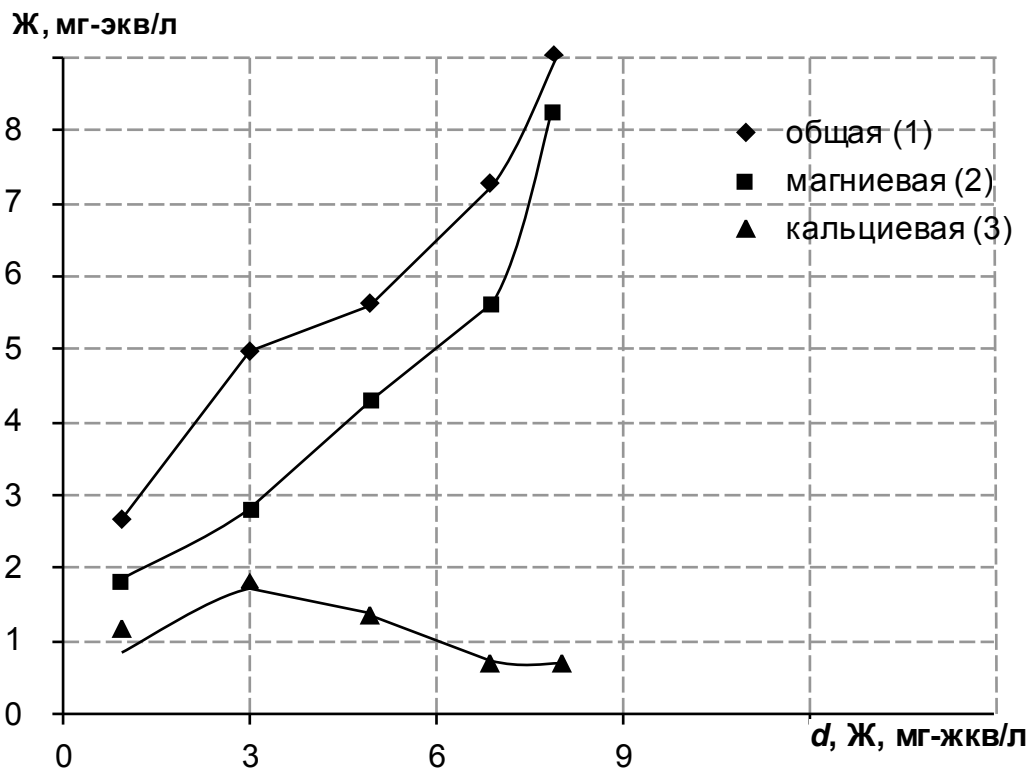


Рис. 5. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от исходной жесткости воды (d – Ж, мг-экв/л) при скорости фильтрования от 0,5 м/ч до 5 м/ч

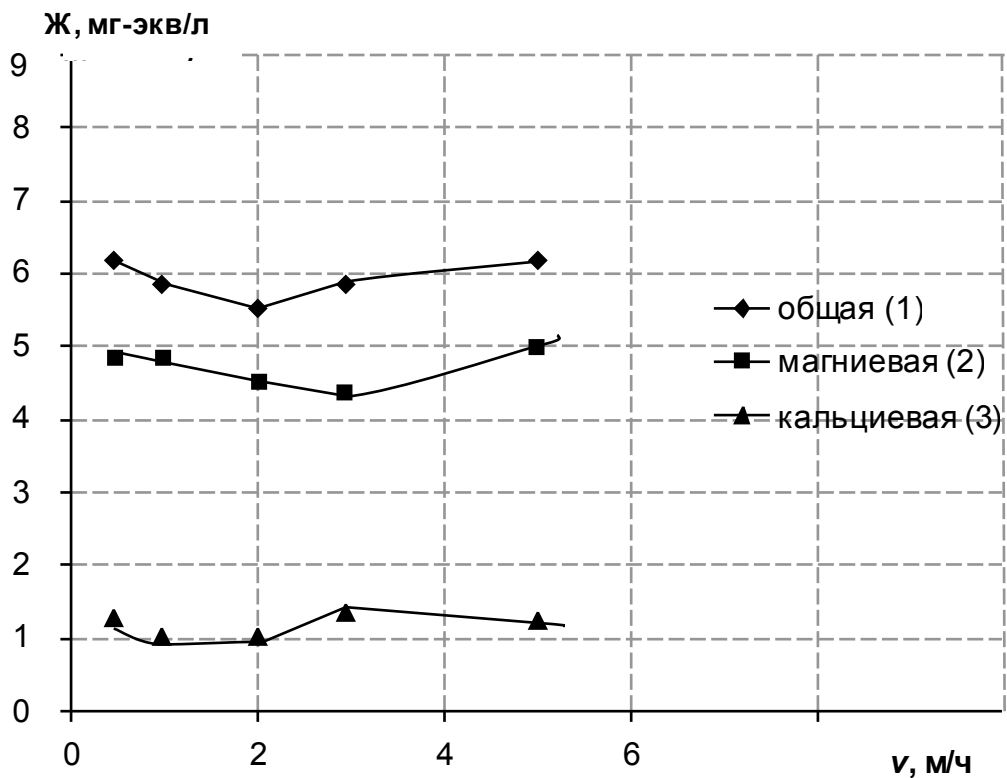


Рис. 6. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от скорости фильтрования воды (v – скорость, м/ч) при исходной жесткости воды от 1 до 8 мг-экв/л

Таблица 1

Растворимость полубоженного доломита в зависимости от диаметра и скорости фильтрации

a, мм.	Ж, мг-экв/л	Скорость фильтрации, м/ч (v)					Среднее
		0,5	1	2	3	5	
12,5	Ж _о	6,32	8,93	3,6	4,89	3,18	5,4
	Ж _{mg}	5,18	8,17	1,7	2,71	1,95	3,9
	Ж _{са}	1,14	0,76	1,9	2,18	1,23	1,4
8,5	Ж _о	5,2	7,1	1,9	8,73	5,1	5,6
	Ж _{mg}	3,3	6,4	1,3	8,07	3,2	4,5
	Ж _{са}	1,9	0,7	0,6	0,63	1,9	1,0
6	Ж _о	2,47	4,75	5,41	4,27	9,02	5,2
	Ж _{mg}	1,27	2,85	3,75	2,85	8,26	3,8
	Ж _{са}	1,2	1,9	1,66	1,42	0,76	1,4
4	Ж _о	7,2	2,86	8,84	5,3	7,5	6,3
	Ж _{mg}	6,35	2,53	8,13	3,4	6,7	5,4
	Ж _{са}	0,85	0,32	0,71	1,9	0,8	0,9
1,75	Ж _о	9,5	5,45	7,9	3,33	6,2	6,5
	Ж _{mg}	8,59	4,05	7,6	2,38	3,2	5,2
	Ж _{са}	0,91	1,4	0,3	0,95	1,9	1,1

Таблица 2

Растворимость полубоженного доломита в зависимости от рН воды и скорости фильтрации

с, рН	Ж, мг-экв/л	Скорость фильтрации, м/ч (v)					Среднее
		0,5	1	2	3	5	
3	Ж _о	2,47	2,86	1,9	3,33	3,18	2,7
	Ж _{mg}	1,27	2,53	1,3	2,38	1,95	1,9
	Ж _{са}	1,2	0,32	0,6	0,95	0,8	0,9
5	Ж _о	5,2	4,75	3,6	5,3	6,2	5
	Ж _{mg}	3,3	2,85	1,7	3,4	3,2	2,9
	Ж _{са}	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
7	Ж _о	7,2	5,45	5,41	4,89	5,1	5,6
	Ж _{mg}	6,35	4,05	3,75	2,71	5,06	4,4
	Ж _{са}	0,85	1,4	1,66	2,18	1,14	1,4
8	Ж _о	6,32	7,1	7,9	4,27	7,5	7,2
	Ж _{mg}	3,18	6,4	7,6	2,85	6,7	5,7
	Ж _{са}	0,7	0,14	0,3	1,42	0,8	0,9
9	Ж _о	9,5	8,93	8,84	8,7	9,02	9
	Ж _{mg}	8,59	9,17	8,13	8,07	8,26	8,4
	Ж _{са}	0,91	0,76	0,71	0,63	0,76	0,7

Таблица 3

Растворимость недообожженного доломита в зависимости от исходной жесткости воды и скорости фильтрования

d , Ж, мг-экв/л (исх)	Ж, мг- экв/л	Скорость фильтрования, м/ч (v)					Среднее
		0,5	1	2	3	5	
1	$Ж_0$	2,47	2,85	1,9	3,33	3,18	2,75
	$Ж_{mg}$	1,27	2,53	1,3	2,38	1,95	1,89
	$Ж_{ca}$	1,2	0,32	0,6	0,95	1,23	0,86
3	$Ж_0$	5,2	4,75	3,6	5,3	6,2	5,01
	$Ж_{mg}$	3,3	2,85	1,7	3,4	3,2	2,89
	$Ж_{ca}$	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	0,86
5	$Ж_0$	7,2	5,45	5,41	4,89	5,1	5,61
	$Ж_{mg}$	6,35	4,05	3,75	2,71	5,06	4,38
	$Ж_{ca}$	0,85	1,4	1,66	2,18	1,14	1,45
7	$Ж_0$	6,32	7,1	7,9	7,22	7,5	7,21
	$Ж_{mg}$	5,18	6,4	7,6	2,85	6,7	5,75
	$Ж_{ca}$	1,14	0,7	0,3	1,42	0,8	0,87
8	$Ж_0$	9,5	8,93	8,84	8,73	9,02	9
	$Ж_{mg}$	8,59	8,17	8,13	8,07	8,26	8,24
	$Ж_{ca}$	0,91	0,76	0,71	0,63	0,76	0,73

Общая жесткость

Находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы a , v , c , d для результатов наблюдений общей жесткости в динамических условиях, записанных в таблицах 1, 2, 3:

$$f_1(a, c, b, d) = 0,12c^3 - 0,71d^2 - 1,59c^2 + 0,1v^2 + 0,47dc + 0,16ac - 0,09cv - 0,12ad - 0,53a - 0,434v + 3,95c + 5,68d - 102.$$

В таблице 4 приведены результаты эксперимента $F_i^{\text{э}}$ и значения функции $f_1(a, c, b, d)$ от заданных факторов a , c , b , $d - F_i$.

Далее выясним, согласуются ли данные, полученные в результате эксперимента, с данными, вычисленными по эмпирической формуле, по критерию согласия Пирсона при уровне значимости $\alpha = 0,05$.

Значения общей жесткости, полученные в результате эксперимента, – эмпирические частоты $F_i^{\text{э}}$, значения, полученные по эмпирической формуле $f_1(a, v, c, d)$, – теоретические частоты F_i . Переходим к вычислению $\chi_{\text{эмп}}^2$:

$$\chi_{\text{эмп}}^2 = \sum_{i=1}^{25} \frac{(F_i^{\text{э}} - F_i)^2}{F_i} \approx 1,29.$$

Таблица 4

$(a;v;c;d)$	F_i°	F_i	$(a;v;c;d)$	F_i°	F_i	$(a;v;c;d)$	F_i°	F_i
(12,5;0,5;8;7)	6,32	6,55	(6;0,5;3;1)	2,47	2,54	(1,75;0,5;9;8)	9,5	9,96
(12,5;1;9;8)	8,93	8,82	(6;1;5;3)	4,75	4,9	(1,75;1;7;5)	5,45	5,96
(12,5;2;5;3)	3,6	3,85	(6;2;7;5)	5,41	5,23	(1,75;2;8;7)	7,9	7,56
(12,5;3;7;5)	4,89	4,8	(6;3;8;7)	4,27	6,07	(1,75;3;3;1)	3,33	3,37
(12,5;5;3;1)	3,18	2,9	(6;5;9;8)	9,02	8,82	(1,75;5;5;3)	6,2	6,35
(8,5;0,5;5;3)	5,2	4,97	(4;0,5;7;5)	7,2	6,26			
(8,5;1;8;7)	7,1	6,61	(4;1;3;1)	2,86	2,87			
(8,5;2;3;1)	1,9	1,87	(4;2;9;8)	8,84	8,9			
(8,5;3;9;8)	8,73	8,44	(4;3;5;3)	5,3	5,1			
(8,5;5;7;5)	5,1	5,79	(4;5;8;7)	7,5	7,53			

Число связей равно количеству параметров, от которых зависят данные частоты $t = 4$. Следовательно, число степеней свободы равно $r = n - t - 1 = 20$, где $n = 25$ – количество опытов. Теперь по таблице (в книге [5], ст. 610) определим критическое значение $\chi_{кр}^2 = \chi_{\alpha,r}^2 = \chi_{0,05;20}^2 \approx 10,85$, где $\alpha = 0,05$ – уровень значимости.

Таким образом, $\chi_{эмп}^2 \approx 2,29 < \chi_{кр}^2 \approx 10,85$. В соответствии с Критерием Пирсона, это значит, что с вероятностью $p = 1 - \alpha = 0,95$ теоретические и эмпирические частоты имеют одно и то же распределение. Т. е. табличные данные, полученные в результате эксперимента, с доверительной вероятностью 0,95 совпадают со значениями, вычисленными по эмпирической формуле.

По критерию Романовского [4] оценка будет иметь следующий вид

$$c = \frac{|\chi_{эмп}^2 - r|}{\sqrt{2r}} = \frac{|1,29 - 20|}{\sqrt{40}} \approx 2,9 < 3.$$

Таким образом, имеем функцию, которая хорошо отражает экспериментальные данные.

Магниева жесткость

Находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы a ; v ; c ; d для результатов наблюдений магниевой жесткости в динамических условиях, записанных в таблицах 1, 2, 3:

$$f_2(a, v, c, d) = 0,07d^3 + 0,36v^3 - 0,05d^2c + 0,27c^2 - 3,13v^2 - 0,35d^2 + 0,03ad - \\ - 0,09cv - 0,3a - 1,37c + 0,57d + 8,78v + \frac{24}{v} - \frac{2,26}{d} - 109.$$

В таблице 5 приведены результаты эксперимента F_i° и значения функции $f_2(a, v, c, d)$ от заданных факторов a , v , c , $d - F_i$.

Таблица 5

$(a;v;c;d)$	$F_i^{\text{э}}$	F_i	$(a;v;c;d)$	$F_i^{\text{э}}$	F_i	$(a;v;c;d)$	$F_i^{\text{э}}$	F_i
(12,5;0,5;8;7)	5,18	5,76	(6;0,5;3;1)	1,27	1,8	(1,75;0,5;9;8)	8,59	9,33
(12,5;1;9;8)	8,17	8,13	(6;1;5;3)	2,85	3,19	(1,75;1;7;5)	4,05	4,8
(12,5;2;5;3)	1,7	2,03	(6;2;7;5)	3,75	4,19	(1,75;2;8;7)	7,6	6,33
(12,5;3;7;5)	2,71	2,12	(6;3;8;7)	2,85	4,77	(1,75;3;3;1)	2,38	2,45
(12,5;5;3;1)	1,95	1,63	(6;5;9;8)	8,26	8,16	(1,75;5;5;3)	5,06	5,16
(8,5;0,5;5;3)	3,3	2,94	(4;0,5;7;5)	6,35	4,84			
(8,5;1;8;7)	6,4	5,72	(4;1;3;1)	2,53	2,15			
(8,5;2;3;1)	1,3	1,34	(4;2;9;8)	8,13	8,57			
(8,5;3;9;8)	8,07	7,02	(4;3;5;3)	3,4	2,98			
(8,5;5;7;5)	3,2	4,08	(4;5;8;7)	6,7	6,12			

Значения магнеливой жесткости, полученные в результате эксперимента – эмпирические частоты $F_i^{\text{э}}$, значения, полученные по эмпирической формуле – теоретические частоты F_i . Переходим к

вычислению $\chi_{\text{эмп}}^2 = \sum_{i=1}^{25} \frac{(F_i^{\text{э}} - F_i)^2}{F_i} \approx 2,93$. Число степеней свободы равно

$r = 20$. Критическое значение $\chi_{\text{кр}}^2 = \chi_{\alpha,r}^2 = \chi_{0,05;20}^2 \approx 10,85$.

Таким образом, $\chi_{\text{эмп}}^2 \approx 2,93 < \chi_{\text{кр}}^2 \approx 10,85$. В соответствии с Критерием Пирсона, это значит, что с вероятностью $\gamma = 1 - \alpha = 0,95$ теоретические и эмпирические частоты имеют одно и то же распределение. Т. е. табличные данные, полученные в результате эксперимента, с доверительной вероятностью 0,95 совпадают со значениями, вычисленными по эмпирической формуле.

По критерию Романовского [4] оценка будет иметь следующий вид

$$c = \frac{|\chi_{\text{эмп}}^2 - r|}{\sqrt{2r}} = \frac{|2,93 - 20|}{\sqrt{40}} \approx 2,69 < 3.$$

Кальциевая жесткость

Находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы a, v, c, d , для результатов наблюдений кальциевой жесткости в динамических условиях, записанных в таблицах 1, 2, 3.

$$f_3(a, v, c, d) = -0,22v^3 + 1,95v^2 + 0,11c^2 - 0,12cd - 0,02ad - 0,04av + \\ + 0,24a - 4,75v - \frac{3,45}{c} - \frac{1,09}{v} + 4,27$$

В таблице 6 приведены результаты эксперимента $F_i^{\text{э}}$ и значения функции $f_3(a, v, c, d)$ от заданных факторов $(a; v; c; d) - F_i$.

Таблица 6

(a;v;c;d)	$F_i^{\text{э}}$	F_i	(a;v;c;d)	$F_i^{\text{э}}$	F_i	(a;v;c;d)	$F_i^{\text{э}}$	F_i
(12,5;0,5;8;7)	1,14	1,11	(6;0,5;3;1)	1,2	0,9	(1,75;0,5;9;8)	0,91	0,6
(12,5;1;9;8)	0,76	0,66	(6;1;5;3)	1,14	1,33	(1,75;1;7;5)	1,4	1,24
(12,5;2;5;3)	1,9	1,8	(6;2;7;5)	1,66	1,45	(1,75;2;8;7)	0,3	0,49
(12,5;3;7;5)	2,18	2,2	(6;3;8;7)	1,42	1,19	(1,75;3;3;1)	0,95	0,9
(12,5;5;3;1)	1,23	1,19	(6;5;9;8)	0,76	0,87	(1,75;5;5;3)	1,9	1,74
(8,5;0,5;5;3)	1,9	1,86	(4;0,5;7;5)	0,85	1,52			
(8,5;1;8;7)	0,7	0,7	(4;1;3;1)	0,32	0,39			
(8,5;2;3;1)	0,6	0,96	(4;2;9;8)	0,71	0,47			
(8,5;3;9;8)	0,63	0,97	(4;3;5;3)	1,9	1,8			
(8,5;5;7;5)	1,9	1,69	(4;5;8;7)	0,8	1,14			

Значения кальциевой жесткости, полученные в результате эксперимента – эмпирические частоты $F_i^{\text{э}}$, значения, полученные по эмпирической формуле – теоретические частоты F_i . Переходим к

вычислению $\chi_{\text{эмп}}^2 = \sum_{i=1}^{25} \frac{(F_i^{\text{э}} - F_i)^2}{F_i} \approx 1,36$. Как и в предыдущем случае,

критическое значение $\chi_{\text{кр}}^2 = \chi_{\alpha,r}^2 = \chi_{0,05;20}^2 \approx 10,85$.

Таким образом, $\chi_{\text{эмп}}^2 \approx 1,36 < \chi_{\text{кр}}^2 \approx 10,85$. По Критерию Пирсона, это значит, что с вероятностью $\gamma = 1 - \alpha = 0,95$ теоретические и эмпирические частоты имеют одно и то же распределение. Т. е. табличные данные, полученные в результате эксперимента, с доверительной вероятностью 0,95 совпадают со значениями, вычисленными по эмпирической формуле.

По критерию Романовского [4] оценка будет иметь следующий вид

$$c = \frac{|\chi_{\text{эмп}}^2 - r|}{\sqrt{2r}} = \frac{|1,36 - 20|}{\sqrt{40}} \approx 2,9 < 3.$$

Выводы

1. С увеличением исходной общей жёсткости воды с 1,0 до 8,0 мг-экв/л растёт жесткость фильтрованной воды, однако скорость фильтрования несущественно сказывается на конечную общую жесткость воды.

2. Скорость фильтрования незначительно сказывается на изменении магниевой жёсткости при её исходной величине в пределах от 1,0 до 8,0 мг-экв/л.

3. Кальциевая жесткость существенно (с 0,7 до 2,1 мг-экв/л) изменяется при начальной жесткости 3,0 мг-экв/л и скорости фильтрования до 3,0 м/ч, а затем уменьшается до 1,0 мг-экв/л.

4. Изменение общей жесткости при рН в пределах от 3 до 9 от скорости фильтрования несущественно.

5. Существенно изменяется магниевая жесткость с 6,2 до 2,8 мг-экв/л при скорости фильтрования в пределах 0,5...3,0 м/ч, кальциевая жесткость при рН 5 уменьшается с 1,8 до 1 мг-экв/л, а при рН 7 увеличивается с 0,7 до 2,0 мг-экв/л.

Список литературы

1. *Юрков Е.В., Бондаренко Н.В., Юрков А.Д.* Оптимизация минерализации опресненной воды с применением брусита. Проблемы водопостачання. водовідведення та гідравліки. – К.: КНУБА, 2014. – Вип.21. – С. 27-44.
2. *Патент на винахід №93101* Установка для незалізнювання води. Бюл.№1, 10.01 2011.
3. *Протодьяконов М.М. , Тедер Р.И.* Методика рационального планирования экспериментов. – М.: Наука, 1971.
4. *Шашков В.Е.* Обработка экспериментальных данных и построение эмпирических формул. Курс лекций: учебное пособие. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005.
5. *Крамер Г.* Математические методы статистики. – М.: Мир, 1975.

Надійшло до редакції 13.08.2015