

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

ОПТИМИЗАЦИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОПРЕСНЕННОЙ ВОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ БРУСИТА

Представлено результати дослідження процесів розчинення бруситу в статичних та динамічних умовах в залежності від часу контакту його з водою, рН і жорсткості вихідної води, крупності фільтруючого матеріалу та швидкості фільтрування. Отримані емпіричні формули, що визначають зміну загальної, магнієвої та кальцієвої жорсткості від прийнятих параметрів.

Ключові слова: брусит; магній; кальцій; жорсткість; фільтрація; рН води.

Представлены результаты исследования процессов растворения брусита в статических и динамических условиях в зависимости от времени его контакта с водой, рН и жесткости исходной воды, крупности материала и скорости фильтрования. Получены эмпирические формулы, определяющие изменение общей, магниевой и кальциевой жесткости от принятых параметров.

Ключевые слова: брусит; магний; кальций; жёсткость; фильтрация; рН воды.

The brucite dissolution in static and dynamic conditions is investigated depending on the time of brucite contact with water, pH of water, type of filtration material, and speed of filtration. Empiric formulas were obtained, which determine the dependence of general, magnesium and calcium inflexibility and the chosen parameters.

Key words: brucite; magnesium; calcium; inflexibility; filtration; pH of water.

Вода после опреснения обратным осмосом, ультрапресные и пресные воды неглубокого заложения часто имеют низкую минерализацию и поэтому не соответствуют требованиям, предъявляемым к воде питьевого качества [1]. Экспериментальные исследования и клинко-физиологические наблюдения показали, что маломинерализованные опресненные воды способны оказать неблагоприятное воздействие на организм человека. При недостаточном поступлении с питьевой водой солей жесткости отмечается ухудшение состояния сердечно-сосудистой системы, минеральной насыщенности костной ткани и состояние фосфорно-кальциевого обмена. При проведении клинко-населения, потребляющего опресненную

© Е.В.Юрков, Н.В. Бондаренко, О.Д. Юрков, 2014

воду, в недостаточной мере кондиционированную по солям жесткости, при одновременном дефиците кальция в пищевом рационе, было выявлено значительное уменьшение таких постоянных величин, как содержание кальция в сыворотке крови, активность щелочной фосфатазы и содержание неорганического фосфора в крови. Поэтому обессоленные и маломинерализованные (с общим солесодержанием менее 100 мг/л) опресненные воды не пригодны для питьевого водоснабжения.

Дополнительное введение в опресненную воду кальция до уровня 30,0 мг/л приводит к активации процессов фосфорно-кальциевого обмена в костной ткани и в организме в целом. Магний участвует во многих процессах, происходящих в организме – выработке энергии, усвоении глюкозы, передаче нервного сигнала, синтеза белков, построении костной ткани, регуляции расслабления и напряжения сосудов и мышц. При нехватке магния в организме наблюдается потеря аппетита, нарушение сердечного ритма, повышенная раздражительность, утомляемость, головокружение. Ученые рекомендуют ежедневно принимать с водой до 10...50 мг магния и 25...75 мг кальция. При необходимости минерализации опресненной или пресной воды до необходимого уровня наибольшее практическое применение нашли такие методы:

- дозирование в обессоленную воду растворов чистых солей;
- добавление слабоминерализованных подземных вод;
- добавление предварительно обработанных морских вод;
- взаимодействие подкисленного пермеата с материалом, содержащим CaCO_3 .

Наибольшее распространение получил способ минерализации, основанный на взаимодействии предварительно насыщенной диоксидом углерода воды с CaCO_3 с образованием гидрокарбоната кальция. В качестве материалов, содержащих CaCO_3 , используют карбонато-кальциевые материалы, такие как: мраморная крошка, ракушечник, известняк. Указанный метод минерализации имеет существенный недостаток, связанный с привозной в баллонах сжиженной кислотой. Использование кислот (серной или соляной) для растворения карбонатокальциевых материалов оптимизирует процесс минерализации воды. Однако указанные материалы не содержат в своём составе магний, необходимый для организма людей и животных. Для корректировки состава воды по содержанию кальция и магния, а также pH воды, может использоваться брусит, обожженный и недообожженный доломит в составе которого 21,0...23,0% магния и 60,0...65,0% кальция (ТУ У 14.1-02070909-001:2011 «Недообожженный дробленый доломит. Технические условия» код за ДКПП 14.12.20.500). В слабоминерализованных водах соотношение кальция к магнию примерно 70% к 30%. Растворимость обожженного доломита при 800°C в зависимости от времени контакта с водой,

жесткости и рН воды, а также крупности доломита подробно представлена в [2].

В настоящей статье представлены результаты экспериментов по растворению брусита в статических и динамических условиях. В статических условиях исследования проводились при контакте с водой в интервале от 1 до 9 мин. (b), величина рН изменялась от 3 до 9 (c), жесткость воды находилась в пределах от 1 до 9,0 мг-экв/л (d), крупность загрузки равнялась 12,5; 6,0; 4,0; 3,0 и 1,8 мм. (a) Результаты растворения брусита при этих условиях приведены в табл. 1,2 и на рис. 1-4. Исследования в динамических условиях проводились на фильтровальной колонке диаметром 50,0 мм и высотой 1,0 м. Модельная вода из ёмкости самотёком поступала на фильтровальную колонку, расход которой регулировался шаровым краном и определялся объёмным методом. В динамических условиях растворимость брусита определялась при скорости фильтрования 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 9,0 м/ч (v), крупности брусита 12,5; 6,0; 4,0; 3,0 и 1,8 мм (a), при рН воды 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 и 11 (c) и жесткости воды 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 9,0 мг-экв/л (d). Результаты опытов приведены в табл. 3, 4 и рис. 5-8.

Таблица 1

| рН (с) | Ж, мг-экв/л | Диаметр, мм (a) | | | | | Сумма | Среднее |
|--------|-----------------|-----------------|-------|------|------|-------|-------|---------|
| | | 12.5 | 6 | 4 | 3 | 1,8 | | |
| 3 | Ж ₀ | 7,6 | 8,74 | 5,98 | 6,4 | 9,5 | 38,22 | 7,64 |
| | Ж _{Ca} | 0,6 | 0,65 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 3,05 | 0,61 |
| | Ж _{Mg} | 7,0 | 8,09 | 5,38 | 5,8 | 8,9 | 35,17 | 7,03 |
| 5 | Ж ₀ | 4,94 | 4,90 | 5,41 | 6,93 | 7,5 | 29,78 | 5,96 |
| | Ж _{Ca} | 1,8 | 1,42 | 1,04 | 0,95 | 0,6 | 5,81 | 1,16 |
| | Ж _{Mg} | 3,14 | 3,48 | 4,37 | 5,98 | 6,9 | 23,87 | 4,77 |
| 7 | Ж ₀ | 7,79 | 8,64 | 8,74 | 7,88 | 10,95 | 43,50 | 8,70 |
| | Ж _{Ca} | 1,52 | 1,90 | 1,8 | 2,47 | 1,33 | 9,02 | 1,80 |
| | Ж _{Mg} | 6,27 | 6,74 | 6,94 | 5,41 | 9,12 | 34,48 | 6,9 |
| 9 | Ж ₀ | 9,02 | 9,02 | 9,12 | 8,45 | 8,64 | 44,05 | 8,85 |
| | Ж _{Ca} | 0,3 | 0,15 | 0,10 | 0,1 | 0,1 | 0,75 | 0,15 |
| | Ж _{Mg} | 8,72 | 8,97 | 9,02 | 8,35 | 8,54 | 43,6 | 8,72 |
| 11 | Ж ₀ | 9,88 | 12,35 | 11,6 | 7,31 | 7,88 | 49,02 | 9,80 |
| | Ж _{Ca} | 0,6 | 8,74 | 5,98 | 6,4 | 9,5 | 38,22 | 7,64 |
| | Ж _{Mg} | 9,28 | 0,65 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 3,05 | 0,61 |

Таблица 2

| Ж, мг-экв/л (d) | Ж, мг-экв/л | Время контакта, мин. (b) | | | | | Сумма | Среднее |
|--------------------|-----------------|--------------------------|-------|------|-------|------|-------|---------|
| | | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | | |
| 1 | Ж ₀ | 5,98 | 6,4 | 8,74 | 9,5 | 7,6 | 38,22 | 7,64 |
| | Ж _{Ca} | 0,6 | 0,6 | 0,65 | 0,5 | 0,6 | 3,05 | 0,61 |
| | Ж _{Mg} | 5,38 | 5,8 | 8,09 | 8,9 | 7,0 | 35,17 | 7,03 |
| 3 | Ж ₀ | 4,9 | 5,41 | 4,94 | 6,93 | 7,5 | 29,78 | 5,96 |
| | Ж _{Ca} | 1,42 | 1,04 | 1,8 | 0,95 | 0,6 | 5,81 | 1,16 |
| | Ж _{Mg} | 3,48 | 4,47 | 3,14 | 5,98 | 6,9 | 23,87 | 4,77 |
| 5 | Ж ₀ | 7,88 | 10,45 | 8,74 | 7,79 | 8,64 | 43,50 | 8,70 |
| | Ж _{Ca} | 2,47 | 1,33 | 1,8 | 1,52 | 1,9 | 9,02 | 1,80 |
| | Ж _{Mg} | 5,41 | 9,12 | 6,94 | 6,27 | 6,74 | 34,48 | 6,90 |
| 7 | Ж ₀ | 9,02 | 9,02 | 8,64 | 9,12 | 8,45 | 44,25 | 8,85 |
| | Ж _{Ca} | 0,3 | 0,15 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,75 | 0,15 |
| | Ж _{Mg} | 8,72 | 8,97 | 8,54 | 9,02 | 8,35 | 43,6 | 8,72 |
| 9 | Ж ₀ | 7,88 | 9,88 | 7,31 | 12,35 | 11,6 | 49,02 | 9,80 |
| | Ж _{Ca} | 0,15 | 0,6 | 0,2 | 1,14 | 0,2 | 2,29 | 0,46 |
| | Ж _{Mg} | 7,73 | 9,28 | 7,11 | 11,21 | 11,4 | 46,73 | 9,34 |

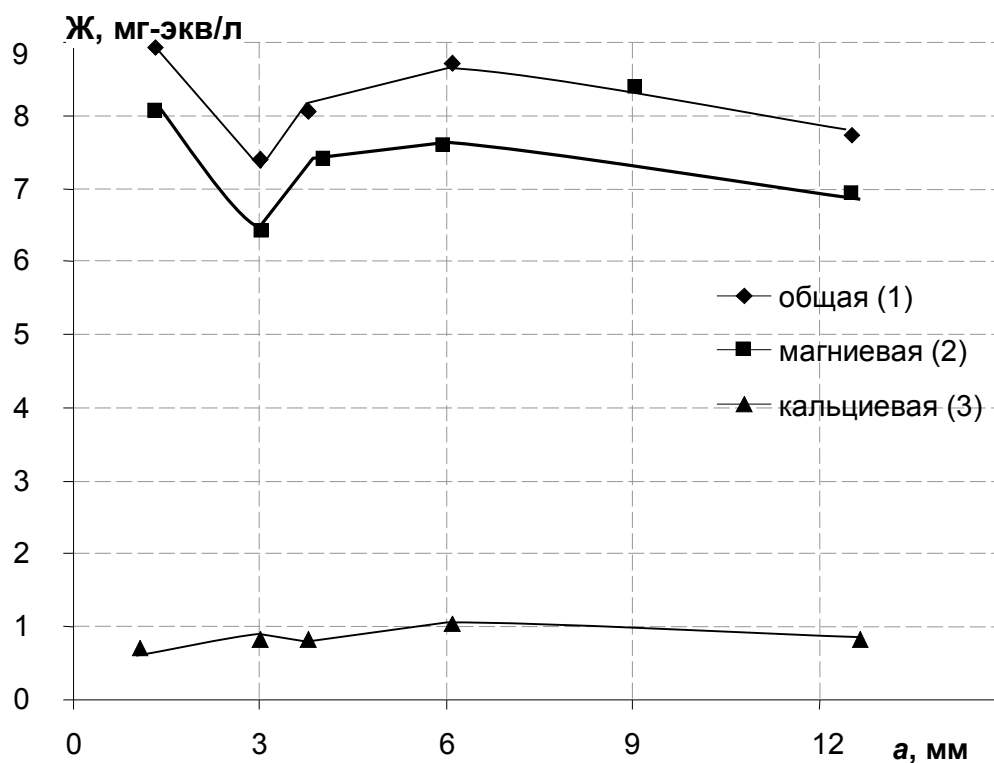


Рис.1. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от размеров загрузки (a – диаметр, мм).

Из рис. 1 следует, что с увеличением диаметра загрузки в статических условиях величина кальциевой жесткости практически не меняется и не превышает 1,0 мг-экв/л. в то время как наблюдается снижение магниевой и соответственно общей жесткости примерно на 1,0 мг-экв/л. Значения общей и магниевой жесткости с увеличением рН воды, начиная со значения рН равного 5, возрастает (рис. 2). Величина кальциевой жесткости с 0,5 до 1,5 мг-экв/л возрастает до рН = 7, затем снижается до 0,5 мг-экв/л. Этот процесс объясняется сорбцией ионов кальция образовавшимся гидроксидом магния, обладающим высокими сорбционными свойствами.

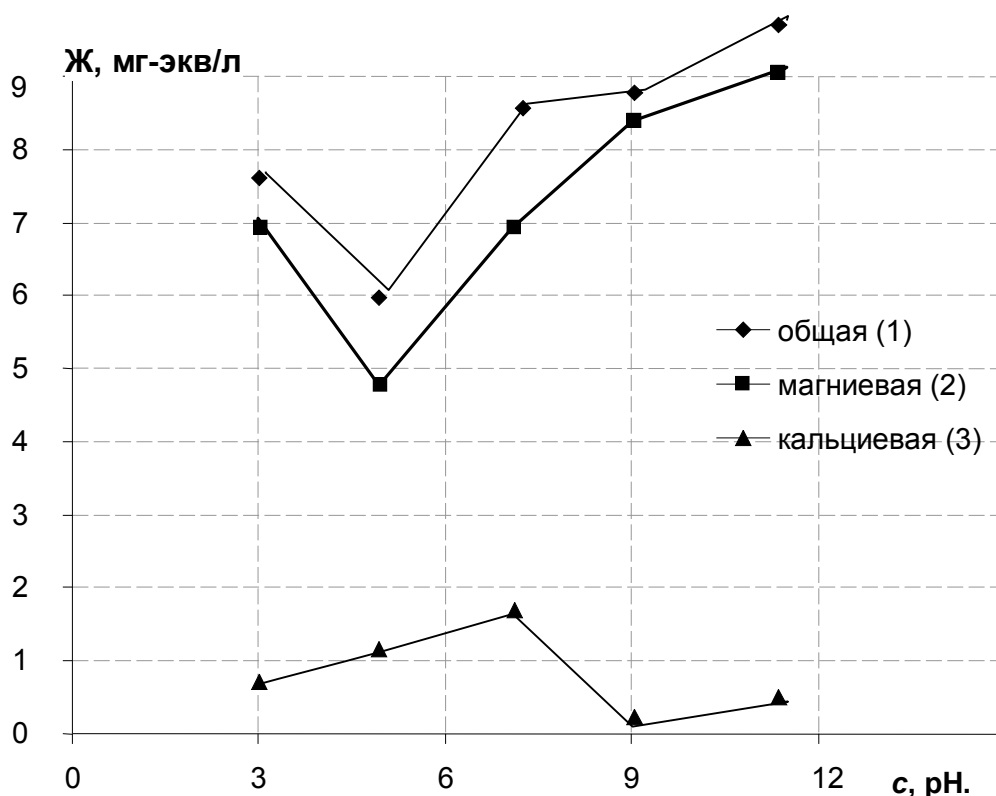


Рис.2. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от рН воды (с – рН воды).

На рис. 3 показана зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от времени контакта исследуемой воды с загрузкой в пределах 1–9 мин. Из рисунка следует, что величина кальциевой жесткости остается практически неизменной, около 1,0 мг-экв/л, а величина магниевой и общей жесткости возрастает соответственно с 6,0 и 7,0 мг-экв/л до 8,0 и 9,0 мг-экв/л, причем наблюдается линейная зависимость возрастания жесткости воды от времени контакта с загрузкой.

Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от исходной жесткости воды показана на рис. 4. Из рисунка следует, что общая и магниевая жесткость, начиная с величины исходной жесткости равной 3,0 мг-экв/л, начинают возрастать до 9,0 мг-экв/л. Кальциевая жесткость увеличивается с 0,5 до 1,5 мг-экв/л соответственно при 1,0 и 5,0 мг-экв/л исходной жесткости, а

в интервале исходной жесткости от 7,0 до 9,0 мг-экв/л величина кальциевой жесткости уменьшается до 0,3...0,5 мг-экв/л.

Таблица 3

| pH (с) | Ж, мг-экв/л | Диаметр, мм (а) | | | | | Сумма | Среднее |
|--------|-----------------|-----------------|------|------|------|------|-------|---------|
| | | 12,5 | 6 | 4 | 3 | 1,8 | | |
| 3 | Ж ₀ | 4,27 | 6,36 | 9,97 | 8,55 | 7,79 | 29,15 | 5,83 |
| | Ж _{са} | 1,23 | 1,04 | 0,76 | 0,34 | 0,87 | 4,24 | 0,85 |
| | Ж _{mg} | 3,04 | 5,32 | 9,21 | 7,71 | 6,92 | 32,2 | 6,44 |
| 5 | Ж ₀ | 3,32 | 5,32 | 4,33 | 4,65 | 4,75 | 22,37 | 4,474 |
| | Ж _{са} | 2,09 | 0,85 | 1,42 | 1,33 | 1,42 | 7,11 | 1,422 |
| | Ж _{mg} | 1,23 | 4,47 | 2,91 | 3,32 | 3,33 | 15,26 | 3,05 |
| 7 | Ж ₀ | 4,9 | 4,75 | 5,22 | 6,17 | 6,46 | 27,5 | 5,5 |
| | Ж _{са} | 2,4 | 2,37 | 2,28 | 1,61 | 1,23 | 9,89 | 1,98 |
| | Ж _{mg} | 2,5 | 2,38 | 2,94 | 4,56 | 5,23 | 17,61 | 3,52 |
| 9 | Ж ₀ | 7,03 | 7,88 | 8,07 | 7,12 | 7,98 | 38,08 | 7,62 |
| | Ж _{са} | 5,29 | 4,18 | 4,84 | 4,75 | 3,13 | 22,69 | 4,54 |
| | Ж _{mg} | 1,24 | 3,7 | 3,23 | 2,37 | 4,85 | 15,39 | 3,08 |
| 11 | Ж ₀ | 6,46 | 5,32 | 5,22 | 3,04 | 2,47 | 22,51 | 4,5 |
| | Ж _{са} | 5,78 | 4,27 | 4,95 | 2,37 | 0,47 | 17,84 | 3,57 |
| | Ж _{mg} | 0,68 | 1,05 | 0,27 | 0,67 | 2,0 | 4,67 | 0,934 |

Таблица 4

| Ж, Мг-экв/л (d) | Ж, мг-экв/л | Скорость фильтрования, м/ч (v) | | | | | Сумма | Среднее |
|-----------------|-----------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------|---------|
| | | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | | |
| 1 | Ж ₀ | 9,97 | 8,55 | 6,36 | 7,79 | 4,27 | 36,94 | 7,39 |
| | Ж _{са} | 0,76 | 0,84 | 1,04 | 0,87 | 1,23 | 4,74 | 0,95 |
| | Ж _{mg} | 9,21 | 7,71 | 5,32 | 6,92 | 3,04 | 32,2 | 6,44 |
| 3 | Ж ₀ | 5,32 | 4,33 | 3,32 | 4,65 | 4,75 | 22,37 | 4,47 |
| | Ж _{са} | 0,85 | 1,42 | 2,09 | 1,33 | 1,42 | 7,11 | 1,42 |
| | Ж _{mg} | 4,54 | 2,91 | 1,23 | 3,32 | 3,33 | 15,33 | 3,06 |
| 5 | Ж ₀ | 6,17 | 6,46 | 5,22 | 4,9 | 4,75 | 27,5 | 5,5 |
| | Ж _{са} | 1,61 | 1,23 | 2,28 | 2,4 | 2,37 | 9,89 | 1,98 |
| | Ж _{mg} | 4,56 | 5,53 | 2,94 | 2,5 | 2,38 | 17,61 | 3,52 |
| 7 | Ж ₀ | 7,03 | 7,88 | 7,98 | 8,07 | 7,12 | 38,08 | 7,62 |
| | Ж _{са} | 5,79 | 4,18 | 3,13 | 4,84 | 4,45 | 22,69 | 4,54 |
| | Ж _{mg} | 1,24 | 3,7 | 4,85 | 3,23 | 2,37 | 15,39 | 3,08 |
| 9 | Ж ₀ | 2,47 | 6,46 | 3,04 | 5,32 | 5,22 | 22,51 | 4,5 |
| | Ж _{са} | 0,47 | 5,78 | 2,37 | 4,47 | 4,95 | 17,84 | 3,57 |
| | Ж _{mg} | 2,0 | 0,68 | 0,67 | 1,05 | 0,27 | 4,67 | 0,94 |

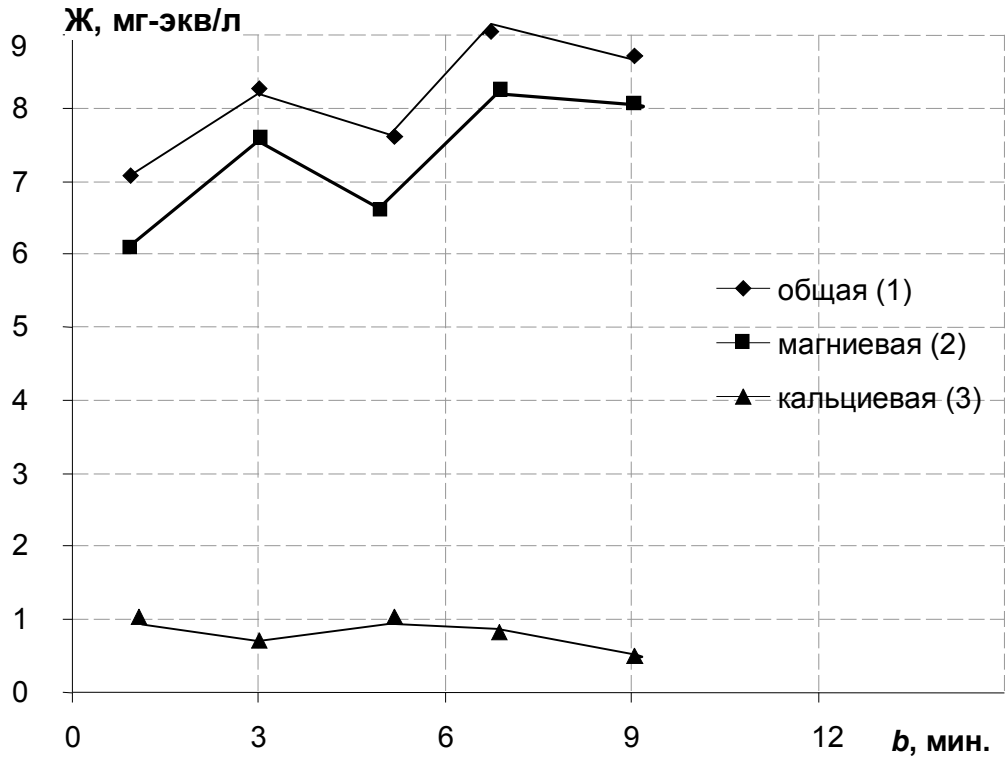


Рис. 3. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от времени контакта воды с загрузкой (b – время, мм).

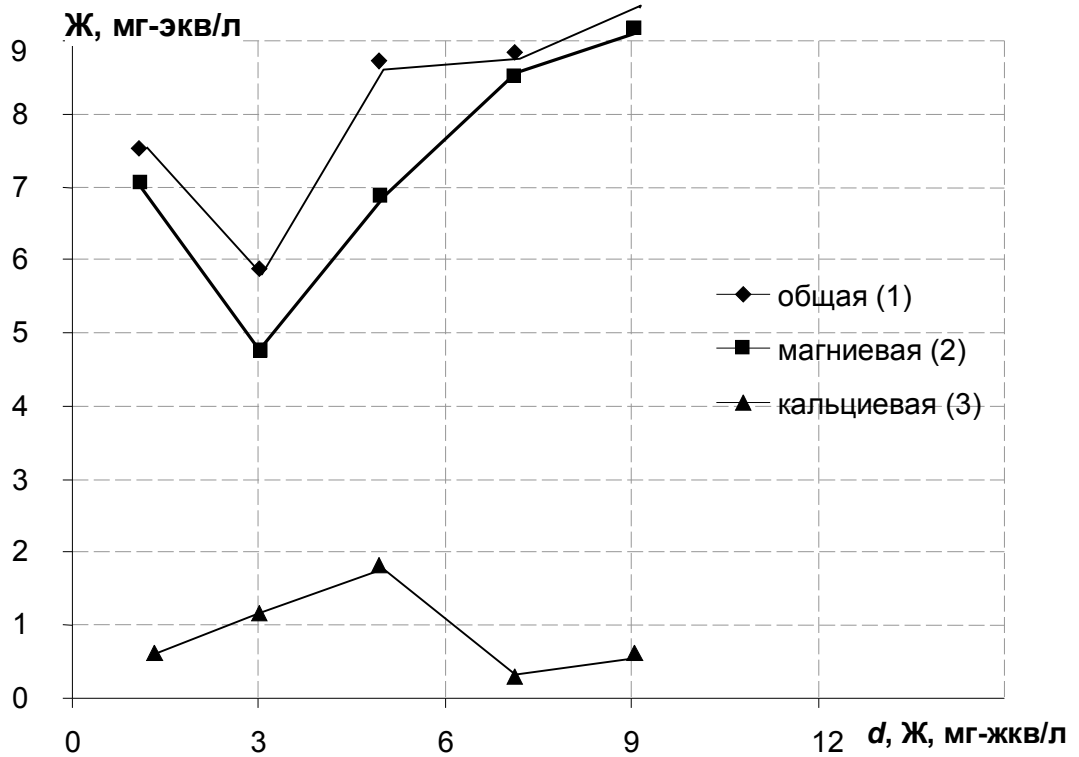


Рис. 4. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости

от исходной жесткости воды ($d - Ж$, мг-экв/л).

Исследования растворения брусита в динамических условиях в зависимости от диаметра загрузки при рН в пределах от 3 до 11 представлены на рис. 5. Из рисунка следует, что с увеличением диаметра загрузки величина магниевой жесткости снижается, а величина кальциевой жесткости значительно возрастает, что свидетельствует о более высокой растворимости гидрата кальция в данных условиях. Величина общей жесткости снижается с 6,0 до 5,0 мг-экв/л.

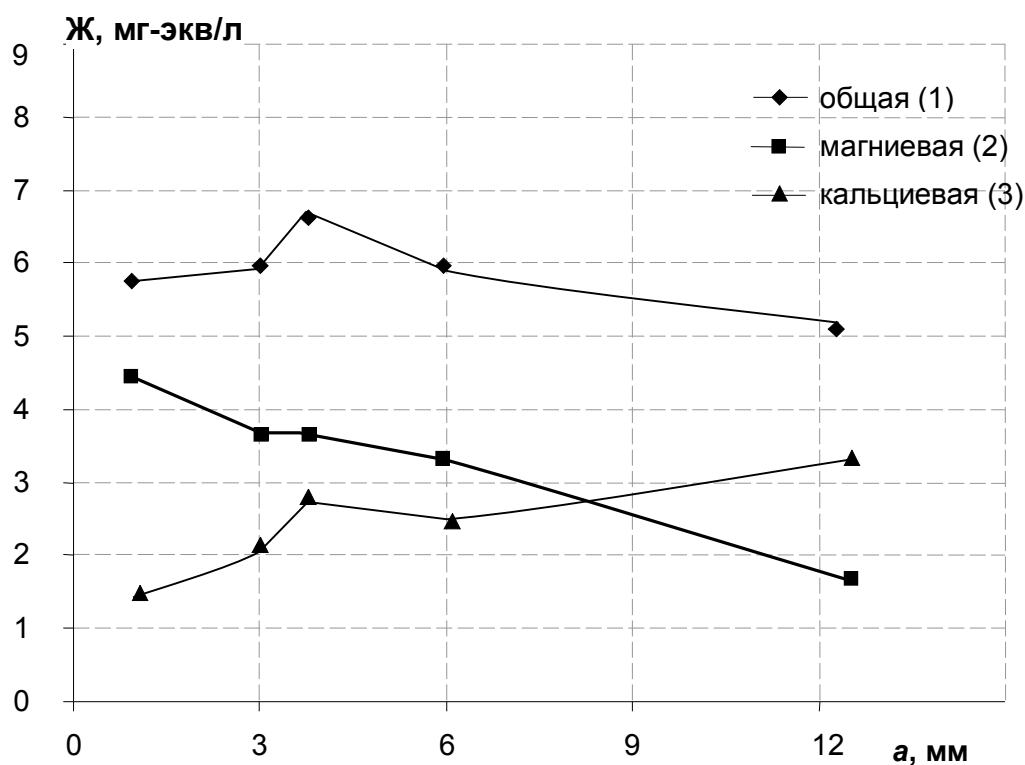


Рис. 5. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от размеров загрузки (a – диаметр, мм).

На рис. 6 представлена зависимость растворения брусита от рН исходной воды. Из рисунка следует, что в интервале рН от 3 до 5 наблюдается значительное снижение магниевой и общей жесткости, и возрастание кальциевой жесткости. Начиная с рН 5 до рН 9 возрастает общая и кальциевая жесткость, затем в интервале с рН 9,0 до 11 наблюдается резкое уменьшение общей, магниевой и кальциевой жесткости, что свидетельствует об образовании гидрата магния, способного к сорбции ионов кальция и выпадению в осадок.

Влияние скорости фильтрования на величину общей, магниевой и кальциевой жесткости показано на рис. 7. Из рисунка следует, что с увеличением скорости наблюдается снижение общей и магниевой жесткости с одновременным возрастанием кальциевой жесткости с 1,8 до 2,8 мг-экв/л.

Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от величины исходной жесткости воды показана на рис. 8. Аналогично растворению брусита от исходной жесткости в статических условиях, в данном случае, в интервале рН от 1 до 3, наблюдается снижение общей и магниевой жесткости, и возрастание кальциевой жесткости, затем происходит возрастание всех жесткостей. Начиная с рН 7,0 наблюдается резкое снижение общей и магниевой жесткости с возрастанием кальциевой жесткости.

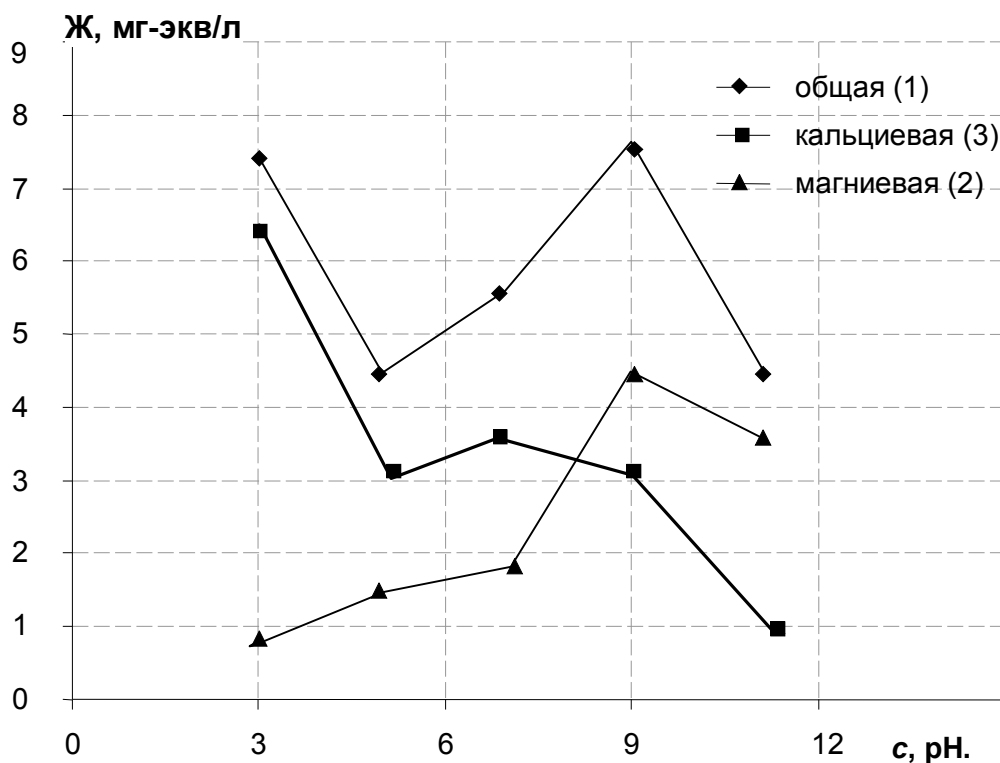


Рис. 6. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от рН исходной воды (с – рН воды).

Математическая обработка приведенных выше данных выполнена на основании существующей методики обработки экспериментальных данных. В практике очистки воды и в других технологических процессах контактирование обрабатываемой воды с материалом для корректировки рН воды происходит в динамических условиях, и чаще всего, в режиме фильтрования воды через корректирующие рН материалы. Так при обезжелезивании воды с использованием магний и кальций содержащего материала, вода проходит через реактор с загрузкой доломита или брусита, а затем поступает в осветлительный фильтр [2]. Область изменения факторов выбиралась исходя из реальных показателей исходной воды, времени растворения брусита, определенное в предыдущих исследованиях брусита.

Ниже приводятся результаты математической обработки экспериментальных данных.

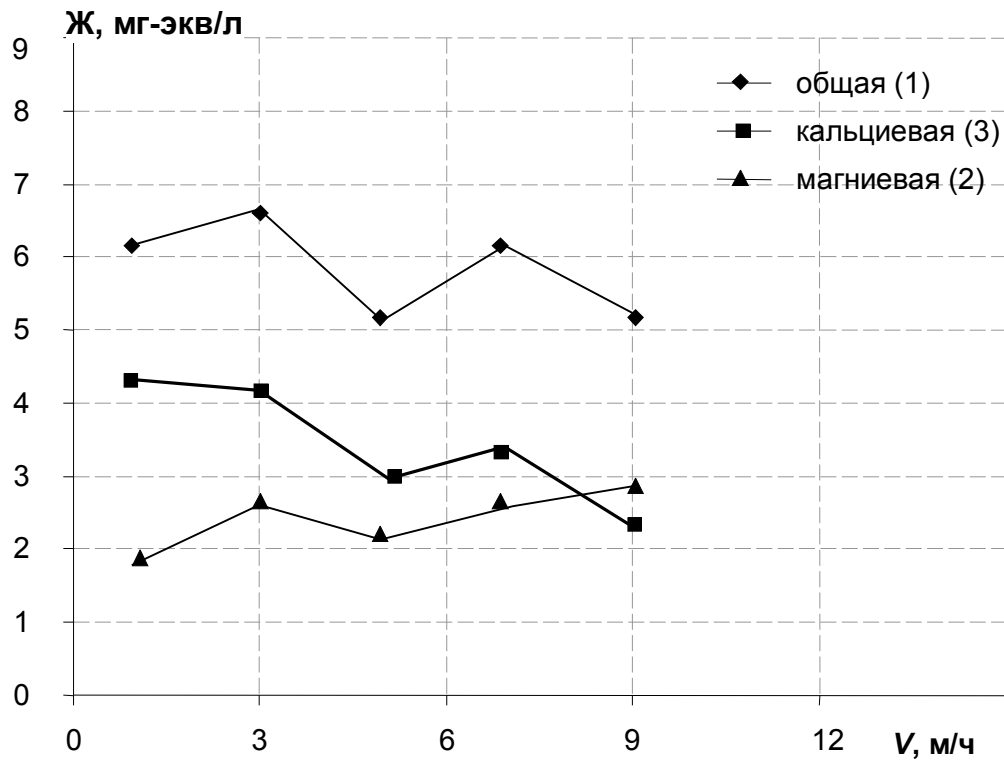


Рис. 7. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от скорости фильтрации (v – скорость фильтрации).

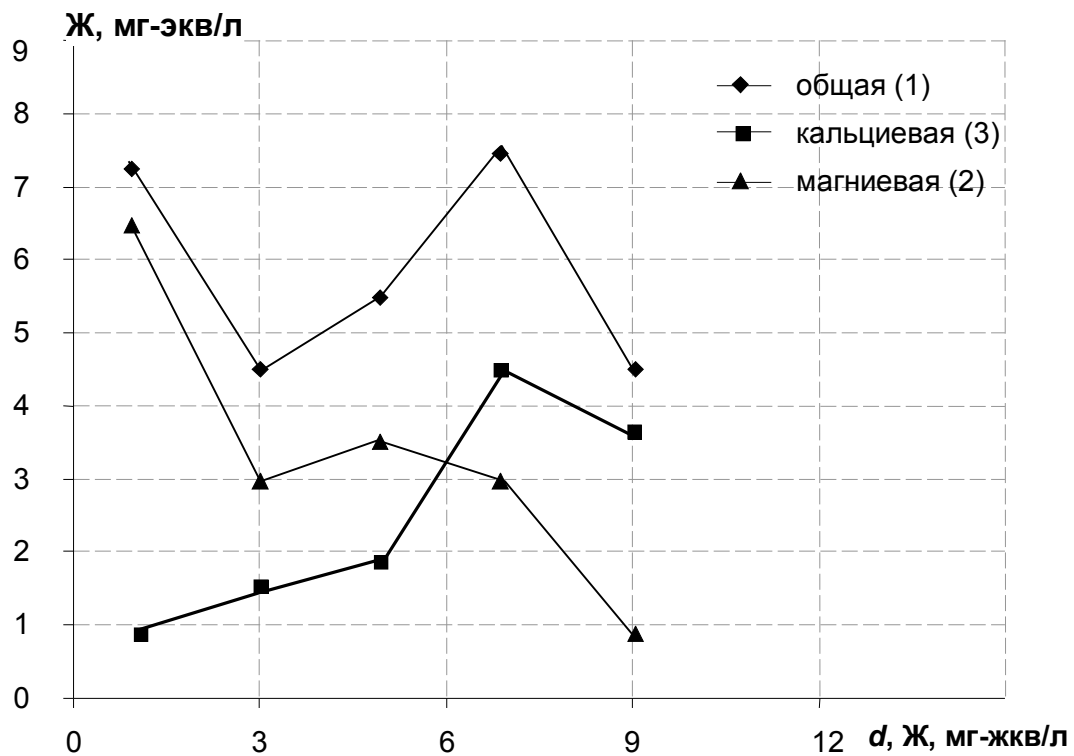


Рис. 8. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от исходной жесткости воды (d – Ж, мг-экв/л).

При проведении эксперимента его результатом является представление объективно существующей зависимости в виде таблицы экспериментальных данных. Цель обработки экспериментальных данных заключается в том, чтобы эту табличную, аналитически неизвестную зависимость между переменными a , b , c , d и значениями измерений, представить в виде математической модели, т. е. уравнения, которое «достаточно точно» согласовывало бы расчетные значения и табличные значения эксперимента. Для получения наиболее полных данных по растворению брусита в динамических условиях при выбранных факторах и определения оптимального количества опытов проводилось математическое планирование эксперимента по методике рационального планирования эксперимента М.М. Протождяконова и Т.Т. Тедер [4] с использованием метода наименьших квадратов. При этом правильность выбора моделей частных функций и обобщающей зависимости, эмпирической формулы, оценивается статистическим критерием Пирсона χ^2 [5].

В статических условиях

Общая жесткость

Используя упомянутые выше методики, находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы a , c , b , d для результатов наблюдений общей жесткости в статических условиях, записанных в таблицах 1, 2.

$$f_1(a, c, b, d) = 2,14 - 0,44a + 0,09ad - 0,44bc + 0,31d^3 + 1,93c - 0,36c^3 + 0,05d^2b + 1,94b - 2,34d + 0,9c^2 + 1,72d^2 + \frac{1,69d}{a^2 + b^3}.$$

В таблице 5 приведены результаты эксперимента F_i^3 и значения функции $f_1(a, c, b, d)$ от заданных факторов a , c , b , $d - F_i$.

Таблица 5.

| $(a;c;b;d)$ | F_i^3 | F_i | $(a;c;b;d)$ | F_i^3 | F_i | $(a;c;b;d)$ | F_i^3 | F_i |
|---------------|---------|-------|-------------|---------|-------|--------------|---------|-------|
| (12,5;3;9;1) | 7,6 | 7,65 | (6;11;7;9) | 12,35 | 11,89 | (3;7;1;5) | 7,88 | 8,5 |
| (12,5;5;5;3) | 4,94 | 5,14 | (4;3;1;1) | 5,98 | 5,44 | (3;9;9;7) | 8,45 | 9,01 |
| (12,5;7;7;5) | 7,79 | 7,73 | (4;5;3;3) | 5,41 | 5,95 | (3;11;5;9) | 7,31 | 7,72 |
| (12,5;9;1;7) | 9,02 | 9,6 | (4;7;5;5) | 8,74 | 8,17 | (1,8;3;7;1) | 9,5 | 10,1 |
| (12,5;11;3;9) | 9,88 | 9,77 | (4;9;7;7) | 9,12 | 9,54 | (1,8;5;9;3) | 7,5 | 7,65 |
| (6;3;5;1) | 8,74 | 7,8 | (4;11;9;9) | 11,6 | 11,7 | (1,8;7;3;5) | 10,4 | 9,96 |
| (6;5;1;3) | 4,9 | 5,8 | (3;3;3;1) | 6,4 | 7,07 | (1,8;9;5;7) | 8,64 | 8,73 |
| (6;7;7;5) | 8,64 | 7,75 | (3;5;7;3) | 6,93 | 7,14 | (1,8;11;1;9) | 7,88 | 7,87 |
| (6;9;3;7) | 9,02 | 9,07 | | | | | | |

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 $f_1(a, c, b, d)$, – теоретические частоты F_i . Переходим к вычислению $\chi_{\text{эмп}}^2$:

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

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 $\chi_{\text{кр}}^2 = \chi_{\alpha, r}^2 = \chi_{0,05; 20}^2 \approx 10,85$, где $\alpha = 0,05$ – уровень значимости.

Таким образом, $\chi_{\text{эмп}}^2 \approx 2,36 < \chi_{\text{кр}}^2 \approx 10,85$. 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 $c = \frac{|\chi_{\text{эмп}}^2 - r|}{\sqrt{2r}} = \frac{|2,36 - 20|}{\sqrt{40}} \approx 2,78 < 3$.

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

Кальциевая жесткость

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

$$f_2(a, c, b, d) = -3,33 - 0,27a + 0,27ad - 0,32bc - 0,26ac + 3,33c + 0,02c^3 - 0,006b^2a - 0,009a^2b + 0,01d^2b + 0,21bd + 0,034a^2 + 0,03b^2 - 0,43c^2 + 0,22ab - \frac{0,19adc}{c^2 + b + d^4}.$$

В таблице 6 приведены результаты эксперимента $F_i^{\text{э}}$ и значения функции $f_2(a, c, b, d)$ от заданных факторов $a, c, b, d - F_i$.

Таблица 6

| $(a;c;b;d)$ | F_i^o | F_i | $(a;c;b;d)$ | F_i^o | F_i | $(a;c;b;d)$ | F_i^o | F_i |
|---------------|---------|-------|-------------|---------|-------|--------------|---------|-------|
| (12,5;3;9;1) | 0,6 | 0,62 | (6;11;7;9) | 1,14 | 0,87 | (3;7;1;5) | 2,47 | 2,03 |
| (12,5;5;5;3) | 1,8 | 1,65 | (4;3;1;1) | 0,6 | 0,47 | (3;9;9;7) | 0,1 | 0,1 |
| (12,5;7;7;5) | 1,52 | 1,64 | (4;5;3;3) | 1,04 | 1,35 | (3;11;5;9) | 0,2 | 0,15 |
| (12,5;9;1;7) | 0,3 | 0,36 | (4;7;5;5) | 1,8 | 1,22 | (1,8;3;7;1) | 0,6 | 0,44 |
| (12,5;11;3;9) | 0,6 | 0,56 | (4;9;7;7) | 0,1 | 0,43 | (1,8;5;9;3) | 0,5 | 0,54 |
| (6;3;5;1) | 0,65 | 0,75 | (4;11;9;9) | 0,2 | 0,38 | (1,8;7;3;5) | 1,33 | 1,58 |
| (6;5;1;3) | 1,42 | 1,26 | (3;3;3;1) | 0,6 | 0,71 | (1,8;9;5;7) | 0,1 | 0,01 |
| (6;7;7;5) | 1,9 | 1,65 | (3;5;7;3) | 0,95 | 1,21 | (1,8;11;1;9) | 0,15 | 0,25 |
| (6;9;3;7) | 0,15 | 0,35 | | | | | | |

Значения кальциевой жесткости, полученные в результате эксперимента – эмпирические частоты F_i^o , значения, полученные по эмпирической формуле – теоретические частоты F_i . Переходим к вычислению

$$\chi_{\text{эмп}}^2 = \sum_{i=1}^{25} \frac{(F_i^o - F_i)^2}{F_i} \approx 2,84. \text{ Как и в предыдущем случае, критическое значение}$$

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

Таким образом, $\chi_{\text{эмп}}^2 \approx 2,84 < \chi_{\text{кр}}^2 \approx 10,85$. 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.

Магниева жесткость

Находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы a, c, b, d для результатов наблюдений магниевой жесткости в статических условиях, записанных в таблицах 1, 2.

$$f_3(a, c, b, d) = 5,41 - 2,01a + 2,06ad - 0,37bc - 1,97ac + 0,91d^3 - 0,04a^3 + 4,99c - \\ - 0,97c^3 + 0,04d^2b + 1,81b - 5,84d + 0,92a^2 + 0,001b^2 + 2,44c^2 + 4,15d^2 - \frac{3,37b}{a^3 + d}.$$

В таблице 7 приведены результаты эксперимента F_i^o и значения функции $f_3(a, c, b, d)$ от заданных факторов $a, c, b, d - F_i$.

Таблица 7

| $(a;c;b;d)$ | F_i^o | F_i | $(a;c;b;d)$ | F_i^o | F_i | $(a;c;b;d)$ | F_i^o | F_i |
|---------------|---------|-------|-------------|---------|-------|--------------|---------|-------|
| (12,5;3;9;1) | 7,05 | 7,05 | (6;11;7;9) | 11,21 | 11,05 | (3;7;1;5) | 5,41 | 5,89 |
| (12,5;5;5;3) | 3,14 | 3,21 | (4;3;1;1) | 5,38 | 4,5 | (3;9;9;7) | 8,35 | 8,87 |
| (12,5;7;7;5) | 6,27 | 6,22 | (4;5;3;3) | 4,37 | 4,42 | (3;11;5;9) | 7,11 | 7,47 |
| (12,5;9;1;7) | 8,72 | 8,3 | (4;7;5;5) | 6,94 | 6,76 | (1,8;3;7;1) | 8,9 | 9,33 |
| (12,5;11;3;9) | 9,28 | 9,6 | (4;9;7;7) | 9,02 | 8,86 | (1,8;5;9;3) | 6,9 | 6,7 |
| (6;3;5;1) | 8,09 | 7,49 | (4;11;9;9) | 11,4 | 10,97 | (1,8;7;3;5) | 9,12 | 8,96 |
| (6;5;1;3) | 3,48 | 4,04 | (3;3;3;1) | 5,8 | 6,03 | (1,8;9;5;7) | 8,54 | 8,48 |
| (6;7;7;5) | 6,74 | 7,55 | (3;5;7;3) | 5,98 | 5,88 | (1,8;11;1;9) | 7,73 | 7,27 |
| (6;9;3;7) | 8,97 | 8,74 | | | | | | |

Значения магнневой жесткости, полученные в результате эксперимента – эмпирические частоты F_i^o , значения, полученные по эмпирической формуле – теоретические частоты F_i . Переходим к вычислению

$$\chi_{\text{эмп}}^2 = \sum_{i=1}^{25} \frac{(F_i^o - F_i)^2}{F_i} \approx 1,94. \quad \text{Число степеней свободы равно } r = 20.$$

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

Таким образом, $\chi_{\text{эмп}}^2 \approx 1,94 < \chi_{\text{кр}}^2 \approx 10,85$. 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.

В динамических условиях

Общая жесткость

Находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы a, c, v, d для результатов наблюдений в динамических условиях общей жесткости, записанных в таблицах 3, 4.

$$f_4(a, c, v, d) = 23,77 - 0,23a - 0,18ac + 0,28ad - 0,22vc + 0,33vd - 0,6c^3 + 0,5d^3 - 0,014avc - 0,28v + 0,01avd + 0,005va^2 + 0,02v^2 + 5,06d^2 - 0,013av - \frac{1,6c^2}{v^2d^3 + a^2}.$$

В таблице 8 приведены результаты эксперимента F_i^o и значения функции $f_4(a, c, v, d)$ от заданных факторов $a, c, v, d - F_i$.

Таблица 8

| $(a;c;v;d)$ | F_i^o | F_i | $(a;c;v;d)$ | F_i^o | F_i | $(a;c;v;d)$ | F_i^o | F_i |
|---------------|---------|-------|-------------|---------|-------|--------------|---------|-------|
| (12,5;3;9;1) | 4,27 | 4,05 | (6;11;7;9) | 5,32 | 4,84 | (3;7;1;5) | 6,17 | 6,1 |
| (12,5;5;5;3) | 3,32 | 2,87 | (4;3;1;1) | 9,97 | 9,58 | (3;9;9;7) | 7,12 | 7,74 |
| (12,5;7;7;5) | 4,9 | 5,24 | (4;5;3;3) | 4,33 | 4,88 | (3;11;5;9) | 3,04 | 3,98 |
| (12,5;9;1;7) | 7,03 | 7,36 | (4;7;5;5) | 5,22 | 5,4 | (1,8;3;7;1) | 7,79 | 7,98 |
| (12,5;11;3;9) | 6,46 | 6,33 | (4;9;7;7) | 8,07 | 7,67 | (1,8;5;9;3) | 4,75 | 4,39 |
| (6;3;5;1) | 6,36 | 6,72 | (4;11;9;9) | 5,22 | 5,28 | (1,8;7;3;5) | 6,46 | 6,49 |
| (6;5;1;3) | 5,32 | 4,98 | (3;3;3;1) | 8,55 | 8,84 | (1,8;9;5;7) | 7,98 | 7,34 |
| (6;7;7;5) | 4,75 | 4,92 | (3;5;7;3) | 4,65 | 4,2 | (1,8;11;1;9) | 2,47 | 2,62 |
| (6;9;3;7) | 7,88 | 7,12 | | | | | | |

Значения общей жесткости, полученные в результате эксперимента, – эмпирические частоты F_i^o , значения, полученные по эмпирической формуле, – теоретические частоты F_i . Переходим к вычислению

$$\chi_{\text{эмп}}^2 = \sum_{i=1}^{25} \frac{(F_i^o - F_i)^2}{F_i} \approx 1,13. \text{ Число степеней свободы равно } r = 20. \text{ По таблице}$$

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

Таким образом, $\chi_{\text{эмп}}^2 \approx 1,13 < \chi_{\text{кр}}^2 \approx 10,85$. 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.

Кальциевая жесткость

Как и в предыдущем случае находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы a, c, v, d для результатов наблюдений в динамических условиях кальциевой жесткости, записанных в таблицах 3, 4.

$$f_5(a, c, v, d) = -0,99 + 1,02a + 1,43ac - 1,32ad + 0,14vc - 0,11vd + 1,34dc + \\ + 0,02a^3 + 0,004v^3 + 0,06c^3 - 0,09d^3 - 0,006avc + 0,12v + 0,002vcd - \\ - 0,003da^2 - 1,27c + 0,7d - 0,54a^2 - 0,06v^2 - 1,19c^2 - 0,07d^2.$$

В таблице 8 приведены результаты эксперимента F_i^o и значения функции $f_5(a, c, v, d)$ от заданных факторов $a, c, v, d - F_i$.

Таблица 9

| $(a;c;v;d)$ | F_i^o | F_i | $(a;c;v;d)$ | F_i^o | F_i | $(a;c;v;d)$ | F_i^o | F_i |
|---------------|---------|-------|-------------|---------|-------|--------------|---------|-------|
| (12,5;3;9;1) | 1,23 | 1,17 | (6;11;7;9) | 4,27 | 4,18 | (3;7;1;5) | 1,61 | 1,49 |
| (12,5;5;5;3) | 2,09 | 1,79 | (4;3;1;1) | 0,76 | 0,67 | (3;9;9;7) | 4,75 | 4,6 |
| (12,5;7;7;5) | 2,4 | 2,73 | (4;5;3;3) | 1,42 | 1,08 | (3;11;5;9) | 2,37 | 3,31 |
| (12,5;9;1;7) | 5,29 | 5,71 | (4;7;5;5) | 2,28 | 2,66 | (1,8;3;7;1) | 0,87 | 0,96 |
| (12,5;11;3;9) | 5,78 | 5,38 | (4;9;7;7) | 4,84 | 4,3 | (1,8;5;9;3) | 1,42 | 1,39 |
| (6;3;5;1) | 1,04 | 1,03 | (4;11;9;9) | 4,95 | 4,89 | (1,8;7;3;5) | 1,23 | 1,47 |
| (6;5;1;3) | 0,85 | 0,92 | (3;3;3;1) | 0,34 | 0,63 | (1,8;9;5;7) | 3,13 | 2,8 |
| (6;7;7;5) | 2,37 | 2,79 | (3;5;7;3) | 1,33 | 1,09 | (1,8;11;1;9) | 0,47 | 0,29 |
| (6;9;3;7) | 4,18 | 3,93 | | | | | | |

Значения кальциевой жесткости, полученные в результате эксперимента – эмпирические частоты F_i^o , значения, полученные по эмпирической формуле – теоретические частоты F_i . Переходим к вычислению

$$\chi_{\text{эмп}}^2 = \sum_{i=1}^{25} \frac{(F_i^o - F_i)^2}{F_i} \approx 1,14. \text{ Критическое значение } \chi_{\text{кр}}^2 = \chi_{\alpha,r}^2 = \chi_{0,05;20}^2 \approx 10,85.$$

Таким образом, $\chi_{\text{эмп}}^2 \approx 1,14 < \chi_{\text{кр}}^2 \approx 10,85$. 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.

Магниева жесткость

Находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы a, c, b, d для результатов наблюдений в динамических условиях магниевой жесткости, записанных в таблицах 3, 4.

$$f_6(a, c, v, d) = 6,11 - 1,55a - 1,46ac + 1,64ad - 0,58vc + 0,79vd - 8,09dc - 0,02a^3 - 0,01v^3 + 0,15c^3 - 0,21d^3 - 0,01vcd - 0,68v - 0,19da^2 + 0,18ca^2 + 5,22c - 7d + 0,19a^2 + 0,19v^2 + 2,36c^2 + 5,91d^2 + 0,51av - \frac{6,8}{a + d^2}.$$

В таблице 10 приведены результаты эксперимента F_i^o и значения функции $f_6(a, c, v, d)$ от заданных факторов $a, c, v, d - F_i$.

Таблица 10

| (a;c;v;d) | F_i^o | F_i | (a;c;v;d) | F_i^o | F_i | (a;c;v;d) | F_i^o | F_i |
|---------------|---------|-------|------------|---------|-------|--------------|---------|-------|
| (12,5;3;9;1) | 3,04 | 2,90 | (6;11;7;9) | 1,05 | 1,62 | (3;7;1;5) | 4,56 | 4,6 |
| (12,5;5;5;3) | 1,23 | 1,2 | (4;3;1;1) | 9,21 | 8,89 | (3;9;9;7) | 2,37 | 2,66 |
| (12,5;7;7;5) | 2,5 | 2,61 | (4;5;3;3) | 2,91 | 3,51 | (3;11;5;9) | 0,67 | 0,52 |
| (12,5;9;1;7) | 1,24 | 1,69 | (4;7;5;5) | 2,94 | 2,86 | (1,8;3;7;1) | 6,92 | 6,82 |
| (12,5;11;3;9) | 0,68 | 0,58 | (4;9;7;7) | 3,23 | 3,08 | (1,8;5;9;3) | 3,33 | 3,32 |
| (6;3;5;1) | 5,32 | 5,65 | (4;11;9;9) | 0,27 | 0,04 | (1,8;7;3;5) | 5,23 | 5,35 |
| (6;5;1;3) | 4,47 | 4,06 | (3;3;3;1) | 7,71 | 7,98 | (1,8;9;5;7) | 4,85 | 4,54 |
| (6;7;7;5) | 2,38 | 2,43 | (3;5;7;3) | 3,32 | 3,05 | (1,8;11;1;9) | 2,0 | 2,25 |
| (6;9;3;7) | 3,7 | 3,26 | | | | | | |

Значения магниевои жесткости, полученные в результате эксперимента – эмпирические частоты F_i^o , значения, полученные по эмпирической формуле – теоретические частоты F_i . Переходим к вычислению

$$\chi_{\text{эмп}}^2 = \sum_{i=1}^{25} \frac{(F_i^o - F_i)^2}{F_i} \approx 2,77. \quad \text{Число степеней свободы равно } r = 20.$$

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

Таким образом, $\chi_{\text{эмп}}^2 \approx 2,77 < \chi_{\text{кр}}^2 \approx 10,85$. 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.

Выводы

На основании проведенных исследований растворения брусита в статических и динамических исследованиях можно сделать следующие выводы.

1. Общая жесткость воды после контакта с загрузкой с увеличением её диаметра как в статических, так и в динамических условиях снижается.

2. Снижение общей жесткости в зависимости от pH исходной воды происходит в интервале pH от 3 до 5, затем жесткость увеличивается до pH равном 9, а затем резко снижается. Это объясняется тем, что при этих значения pH начинает образовываться гидроксид магния, который выпадает в осадок.

3. С увеличением времени контакта воды с загрузкой в статических условиях переход ионов магния и кальция в воду увеличивается. В динамических условиях переход ионов кальция в воду с увеличением скорости фильтрования увеличивается, а переход ионов магния резко снижается.

4. При исходной жесткости воды в пределах от 1 до 3 мг-экв/л происходит уменьшение общей и магниевой жесткости воды, кальциевая жесткость при этих условиях растет как в статических, так и динамических условиях. Затем общая жесткость начинает расти до значений исходной жесткости равной 7,0 мг-экв/л, а затем начинает уменьшаться, причем резко уменьшается магниевая жесткость, кальциевая при этом растёт.

Список литературы

1. ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною».

2. Юрков Є.В., Бондаренко Н.В., Юрков О.Д. Математична оцінка використання магнійвісних матеріалів в технологічних процесах очистки води // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. –К.: КНУБА, 2013. – Вип. 21. – С. 64-76.

3. Протодьяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования экспериментов. – М.: Наука, 1971.

4. Шашков В.Б. 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 05.03.2014