

13. Мелешко В. В. Динамика вихревых структур / В. В. Мелешко, М. Ю. Константинов. // К. : Наукова Думка, 1993. – 280 с.
14. Винников С. Д. Гидрофизика. / С. Д. Винников, Б. В. Проскуряков // Л. - Гидрометеиздат. - 1988. - 248с.
15. Пехович А. И. Основы гидроледотермики. / А. И. Пехович. // Л. : Энергоатомиздат. Ленингр. Отделение. – 1983. – 200с.
16. Карнович В.Н., Новоженин В.Д., Смирнов Е.А. Особенности работы каналов в зимних условиях. – М. : Энергоатомиздат, 1986. – 80с.
17. Хргиан А. Х. Физика атмосферы / А. Х. Хргиан. – М. : Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1953. – 456 с.
18. Ворожцов Е. В. Разностные методы решения задач механики сплошных сред PDF. / Е. В. Ворожцов // Новосибирск: Изд-во НГТУ, 1998. – 86 с.

Надійшла до редколегії 18.11.2011

УДК 911+[556.114:574.63] (285.33)

Р. В. ПОНОМАРЕНКО

Національний університет цивільного захисту України

Ю. В. БУЦ, канд. геогр. наук, доц.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

УПРАВЛІННЯ ПРОЦЕСОМ ПІДГОТОВКИ ПИТНОЇ ВОДИ В УМОВАХ ВИНИКНЕННЯ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ТЕХНОГЕННОГО ХАРАКТЕРУ

Обґрунтовано ефективні шляхи оперативного управління процесом утворення осаду важкорозчинних сполук на стадії коагуляції та шляхи оперативного управління водно-хімічним режимом процесу осадкоутворення, з метою забезпечення виробництва питної води, склад якої відповідає нормативним вимогам в умовах виникнення надзвичайних ситуацій техногенного характеру

Ключові слова: коагуляція, тверда фаза, важкорозчинні сполуки, питна вода, надзвичайні ситуації

Пономаренко Р. В., Буц Ю. В. УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ В УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ ТЕХНОГЕННОГО ХАРАКТЕРА

Обоснованно эффективные пути оперативного управления процессом образования осадка труднорастворимых соединений на стадии коагуляции и пути оперативного управления водно-химическим режимом процесса осадкообразования, в целях обеспечения производства питьевой воды, состав которой соответствует нормативным требованиям в условиях возникновения чрезвычайных ситуаций техногенного характера

Ключевые слова: коагуляция, твердая фаза, труднорастворимые соединения, питьевая вода, чрезвычайные ситуации.

Ponomarenko R. V., Buts Y. V. THE MANAGEMENT OF PROCESS FOR THE PRODUCTION OF DRINKING WATER UNDER EMERGENCY MAN

Proved effective ways to manage the operational formation of sludge soluble compound sat the stage of coagulation and ways of operating water chemistry draft process of formation, to ensure the production of drinking water, the composition of which complies with regulatory requirements in terms of emergency man

Key words: coagulation, solid phase, difficult soluble compounds, drinking water, emergency

ВСТУП

Постановка проблеми. Забезпечення населення України питною водою є для багатьох регіонів країни однією з пріоритетних проблем, розв'язання якої необхідно для збереження здоров'я та з метою попередження виникнення надзвичайних ситуацій техногенного характеру.

Загальнодержавна програма "Питна вода України" на 2006-2020 роки, що затверджена Законом України від 03.03.2005 р., № 2455-IV [1], спрямована на реалізацію державної політики щодо забезпечення населення якісною питною водою відповідно до Закону України "Про питну воду та питне водопостачання".

Відсутність в Україні басейнового

© Пономаренко Р. В., Буц Ю. В., 2012

принципу управління, контролю та відповідальності за стан поверхневих джерел питного водопостачання, призводить до того, що частіше за все основні промислові об'єкти – забруднювачі, які обумовлюють якісний стан поверхневих джерел питної води, розташовані на території інших областей, а виготовлення і споживання питної води з цього джерела відбувається на території іншої. Все це відноситься і до Карачунівського водосховища. Основні річки які його формують протікають по території Кіровоградської області, виготовлення і споживання питної води відбувається в м. Кривий Ріг (Дніпропетровська область). Виготовлення питної води з цього водосховища та її споживання відбувається в м. Кривий Ріг. Виходячи з високого вмісту, у воді водосховища, солей жорсткості, сульфат іонів та загального солемісту, а також неспроможності існуючої технології підготовки питної води досягти встановлених норм за цими показниками, рішенням Держспоживстандарту України, було надано дозвіл Карачунівському водопровідному комплексу на постачання населенню водопровідної води господарсько-питного призначення з відхиленням від вимог стандарту за цими показниками. Тому вирішення питання щодо виробництва питної води якістю якої відповідає діючим нормативним документам, на цьому комплексі є стратегічно важливим завданням з точки зору забезпечення умов, що попереджають виникнення надзвичайних ситуацій природного характеру.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Більшість існуючих станцій підготовки питної води в Україні, в тому числі і Карачунівський водопровідний комплекс, працюють за спрощеною технологією обробки води поверхневого джерела: коагуляція, – відстоювання, – механічне фільтрування, – обеззараження (частіше за все хлорування).

Процес коагуляції з подальшим відстоюванням та фільтрацією призначений не тільки для видалення з води колоїдних часток, що обумовлюють забарвленість та каламутність води, але і для часткового виведення з води солей жорсткості (іонів Ca^{2+} та Mg^{2+}) [3]. Але в умовах Карачунівського водопровідного комплексу при застосуван-

ні сульфату алюмінію у якості коагулянту [4], ефективність видалення солей жорсткості на стадії коагуляції практично дорівнює нулю.

Реагентні методи пом'якшення води, частіше за все, забезпечують видалення з води іонів кальцію і магнію (загальний солеміст) в тверду фазу у вигляді важкорозчинних сполук CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Добуток розчинності карбонату кальцію характеризується досить низьким значенням $3,8 \cdot 10^{-9}$ [5], що дозволяє досить ефективно переводити іони кальцію у тверду фазу з наступним видаленням осаду у відстійниках або на механічних фільтрах. Як показали раніше проведені дослідження, застосування карбонату натрію (Na_2CO_3) для обробки води з вмістом іонів кальцію 12 – 14 мг-екв/л. та іонів магнію – 4 – 5 мг-екв/л. дозволяє знизити загальну жорсткість до нормативного рівня $< 7,0$ мг/л. [6].

Від ефективності стадії коагуляції – видалення з вихідної води колоїдних часток, що обумовлюють її кольоровість та каламутність, і суттєве виведення солей жорсткості з водної фази у тверду фазу (осад), забезпечує ефективність подальших стадій підготовки питної води, а як результат і якість питної води на виході.

Процес утворення часток твердої фази важкорозчинних сполук, як початковий в процесі осадоутворення, найбільш складний з точки зору термодинаміки процесів, що відбуваються на стадії коагуляції. Оперативне управління цим процесом, з урахуванням можливої сезонної зміни іонного складу вихідної води, є ключовим для умов підготовки питної води на Карачунівському водопровідному комплексі.

Для оцінки термодинамічної можливості утворення часток твердої фази (нуклеації) розроблені і знаходять практичне застосування різні критерії: карбонатна жорсткість J_k , недостатня вуглекислота ΔCO_2 , рН насичення pH_s [7], індекс насичення Ланжельє I_s [8], індекс стабільності Різзара I_{st} [9], кристалізаційний напір η [10, 11]. Таке різноманіття критеріїв свідчить про те, що застосування їх на практиці не завжди забезпечує достовірну оцінку осадоутворення у оді і можливість його кількісного прогнозування.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Головним завданням досліджень було вибрати можливі шляхи оперативного управління процесом утворення твердої фази важкорозчинних сполук на стадії коагуляції та шляхи оперативного управління процесом утворення осаду з метою забезпечення подальшої ефективності стадій підготовки питної води при збільшенні солемісту у воді поверхневого джерела та з метою попередження виникнення надзвичайних ситуацій техногенного характеру.

Для вирішення поставленої задачі перш за все треба визначитися щодо основного показника для оцінки термодинамічної можливості утворення часток твердої фази на стадії коагуляції, з урахуванням технологічної можливості його збільшення чи зменшення для забезпечення необхідного управління цим процесом.

Розглянемо процес утворення часток

твердої фази, як звичайний процес масопереносу, лімітуючою стадією якого є дифузія речовини з об'єму рідини на зародкову частку твердої фази. Якщо вважати протяжність середовища нескінченною, то можна провести теоретичний аналіз для стаціонарних умов. Нехай r є радіальна відстань від центру сферичної зародкової частки твердої фази радіусом r_0 (рис. 1.), тоді мольний потік речовини, яка кристалізується, що надходить з оболонки радіусом r ($r > r_0$) можна записати співвідношенням:

$$j \pi r_0^2 = -D \pi r^2 \frac{dC}{dr}, \quad (1)$$

де j – мольний потік речовини на частку, яка кристалізується;

D – коефіцієнт дифузії;

C – концентрація речовини, що кристалізується у розчині.

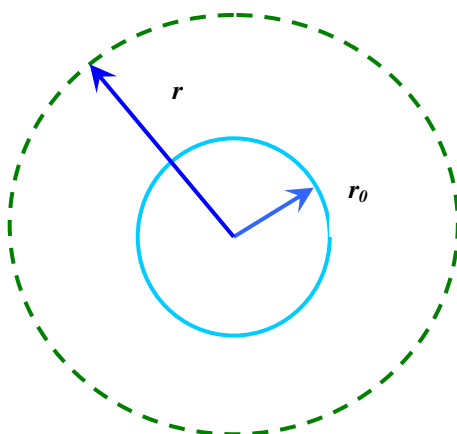


Рис. 1 – Схема утворення часток твердої фази

Проведення інтегрування в границях від $C = 0$ при $r = r_0$ до $C = C_0$ при $r = \infty$:

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{j r_0^2}{r^2} dr = \int_0^{C_0} -D dC, \quad (2)$$

де C_0 – стехіометрична концентрація речовини, що кристалізується, у розчині, дає наступний вираз для визначення мольного потоку:

$$j = \frac{D}{2r_0} C_0. \quad (3)$$

Розмір рівноважного зародку твердої фази та його залежність від параметрів розчину при ізотермо - ізобаричних умовах визначається з рівняння Оствальда – Фройндліха [12, 13]:

$$\left(\ln \frac{C}{C_s} \right)_{T,P} = \frac{2\sigma V^{(\alpha)}}{r_0 RT}, \quad (4)$$

де C_s – гранична концентрація розчинності речовини, яка кристалізується;

σ – поверхневий натяг речовини, що кристалізується;

$V^{(\alpha)}$ – мольний об'єм речовини, що кристалізується у твердій фазі;

r_0 – розмір рівноважного зародку твердої фази;

$P^{(\beta)}$ – тиск у рідкій фазі;

R – універсальна газова стала;

T – температура;

тоді:

$$r_0 = \frac{2M\sigma}{\rho RT \ln \left(\frac{C}{C_s} \right)} \quad (5)$$

оскільки:

$$V_{\text{кр}} = \frac{M}{\rho}, \quad (6)$$

де M – молекулярна маса речовини, що кристалізується;

ρ – густина маса речовини, що кристалізується.

Таким чином, мольний потік речовини, яка кристалізується на частку зародку твердої фази визначається як:

$$j = \frac{D\rho RT}{4M\sigma} C_0 \ln \left(\frac{C}{C_s} \right) = \beta C_0 \ln \left(\frac{C}{C_s} \right) \quad (7)$$

β – коефіцієнт масовіддачі.

Аналогічний вираз було отримано для опису процесу утворення накипу карбонату кальцію на тепло передаючих поверхнях обладнання [14].

Виходячи з отриманої залежності, мольний потік речовини, яка кристалізується на частку зародку твердої фази від складу розчину, основним показником, щодо управління процесом утворення осаду доцільно обрати кристалізаційний напір,

оскільки саме він міститься під логарифмом. Для врахування можливості утворення карбонату кальцію на стадії коагуляції при не стехіометричному співвідношенні концентрацій іонів кальцію і карбонат іонів, доцільно визначати кристалізаційний напір за наступною формулою:

$$\eta = \frac{\left[\text{Ca}^{2+} \right] f_{\text{Ca}^{2+}} \left[\text{CO}_3^{2-} \right] f_{\text{CO}_3^{2-}}}{PP_{\text{CaCO}_3}}, \quad (8)$$

де $\left[\text{Ca}^{2+} \right]$, $\left[\text{CO}_3^{2-} \right]$ – концентрації відповідних іонів;

$f_{\text{Ca}^{2+}}$, $f_{\text{CO}_3^{2-}}$ – коефіцієнти активності відповідних іонів;

PP_{CaCO_3} – добуток розчинності карбонату кальцію.

Проведенні лабораторні дослідження впливу складу теплоносія на швидкість утворення твердої фази карбонату кальцію з водних розчинів показали, що швидкість утворення твердої фази пропорційна ступеню пересичення розчину по карбонату кальцію (рис. 2), тобто підкоряється рівнянню (7).

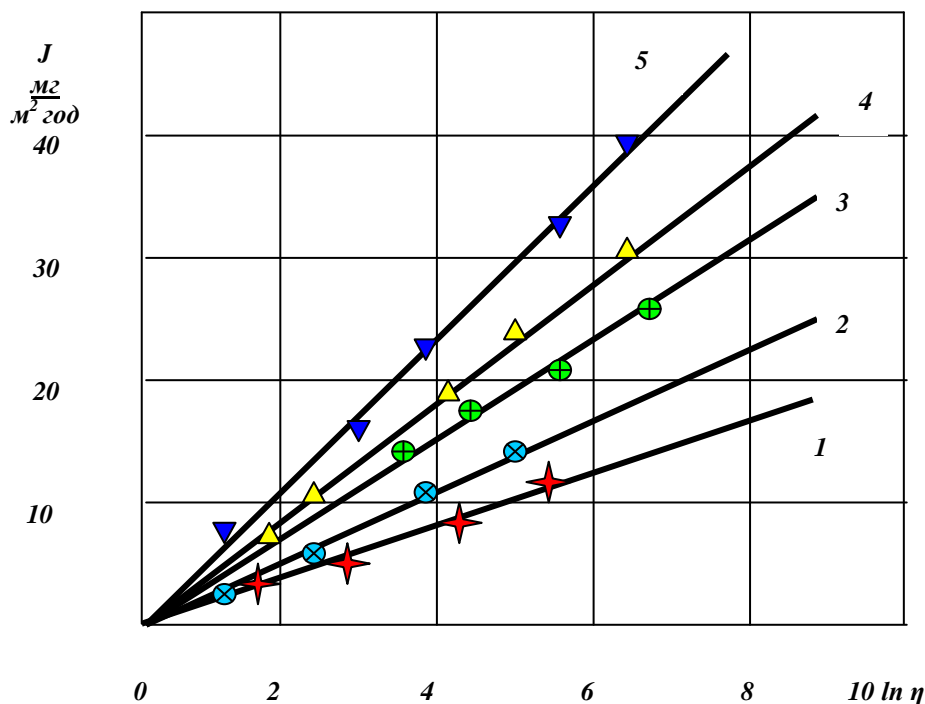


Рис. 2 – Залежність швидкості утворення твердої фази карбонату кальцію від ступеню пересичення розчину при стехіометричній концентрації карбонату кальцію у розчині, г/м³

Додатковим підтвердженням вірності запропонованої моделі утворення часток твердої фази карбонату кальцію на стадії коагуляції є лінійний характер залежності $\ln \beta = f(1/T)$, отриманої в наслідок аналізу експериментальних результатів в діапазоні температур 293 – 598 К, що апроксимується рівнянням:

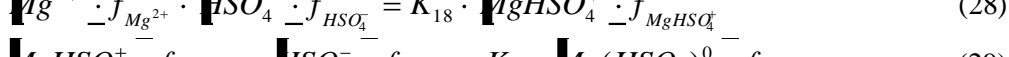
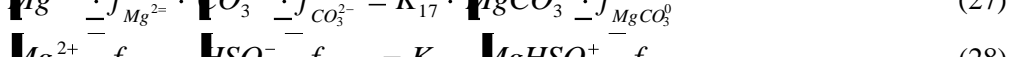
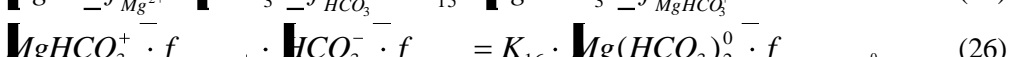
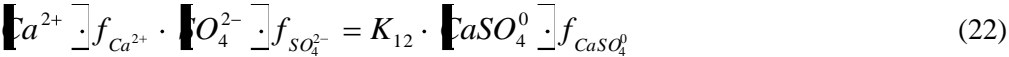
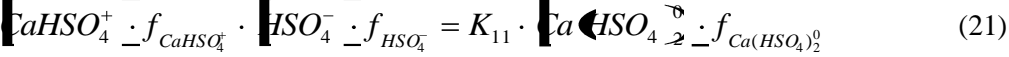
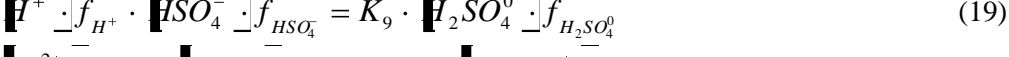
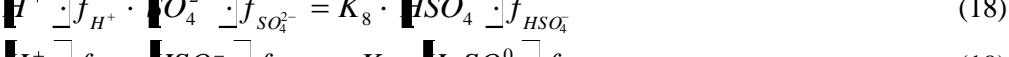
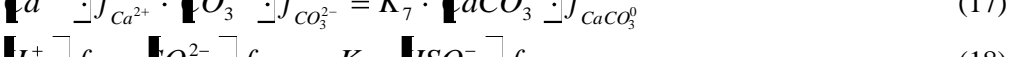
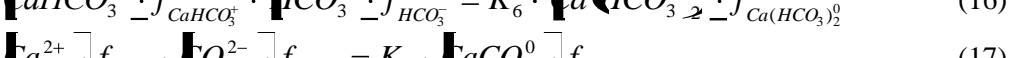
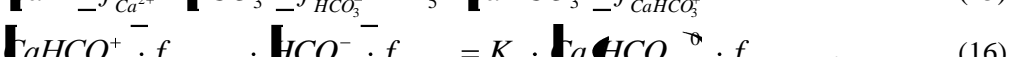
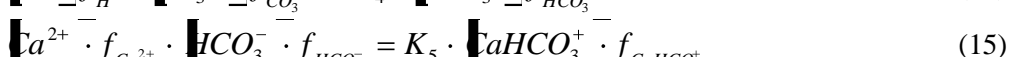
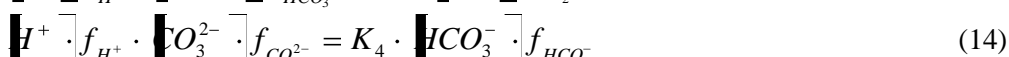
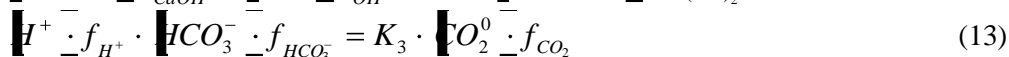
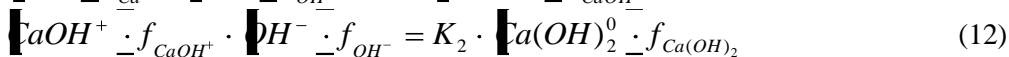
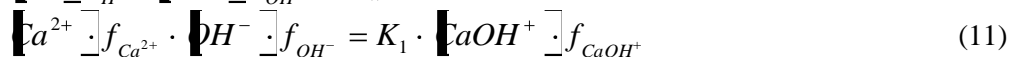
$$\ln \beta = 0,8 - \frac{4224,4}{T}, \quad (9)$$

з коефіцієнтом кореляції 0,97 при середньоквадратичному відхиленні середнього 0,47.

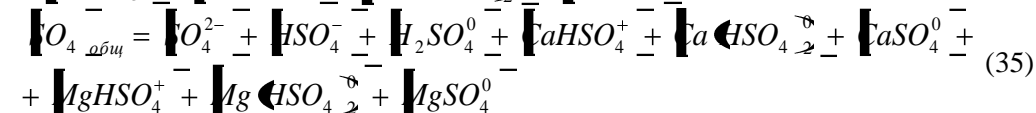
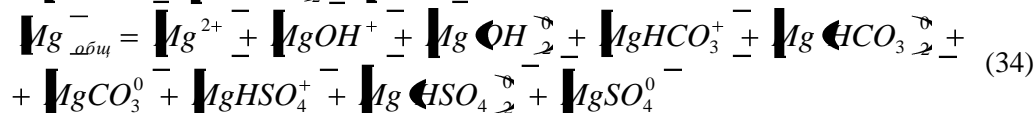
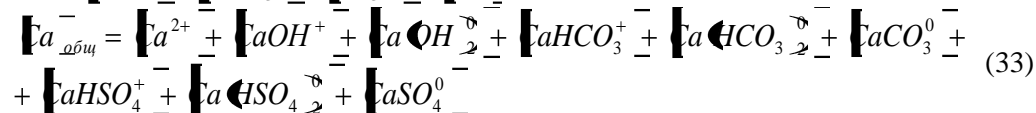
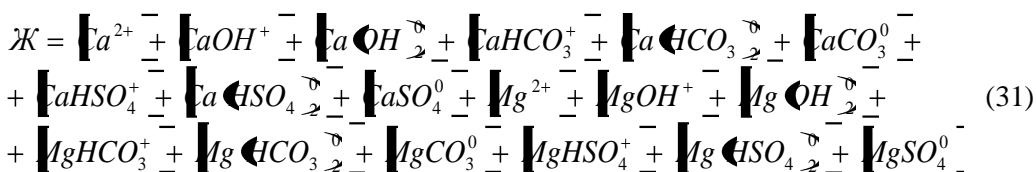
Другою складною задачею було визначення кристалізаційного напору у вихідній воді Карачунівського водосховища, з урахуванням складного іонного складу її та визначення дози карбонату натрію, який треба додавати на стадії коагуляції для забезпечення ефективної швидкості утворення часток твердої фази карбонату кальцію.

Для визначення дійсних концентрацій іонів $[Ca^{2+}]$, $[CO_3^{2-}]$ враховувалися можливі процеси утворення іонних асоціатів, для чого була складена система рівнянь, що містила в собі:

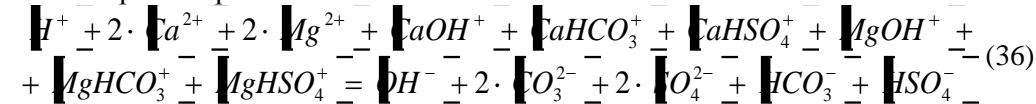
– рівняння дисоціації:



– матеріального балансу:



– рівняння електронейтральності:



Коефіцієнти активності іонів у розчині розраховувалися за розширеним рівнянням Дебая-Хюккеля [13] з урахуванням їх сумісного перебування у розчині [14], а для нейтральних іонних асоціатів за формулою [15]:

$$\lg f_0 = - \frac{S^* \sqrt{I}}{1 + B^* r_i \sqrt{I}}, \quad (37)$$

де f_0 – коефіцієнт активності іонного асоціату;

S^*, B^* – сталі, що характеризують розчинник;

r_i – радіус іонного асоціату;

I – іона сила розчину.

Термодинамічні константи рівноваги, які входять до рівнянь (10 – 36) для стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $P = 0,1013 \text{ МПа}$) розраховувалися за формулою [8]:

$$K_i = \exp \left[- \frac{\Delta_r G_i^0}{RT} \right] \quad (38)$$

Зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу $\Delta_r G_i(T)$ для реакцій, що розглядаються, визначалися за допомогою рівняння:

$$\Delta_r G_i^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f G_j^0 - \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0 \quad (39)$$

Розв'язання систем рівнянь (10 – 36) відбувалось методом ітерацій, для чого була

розроблена програма “Kr-Karach” для персональної електронно-обчислювальної машини. Програма дозволяє визначити кристалізаційний напір у вихідній воді на основі даних її хімічного аналізу, розрахувати необхідну дозу карбонату натрію для ефективного утворення осаду карбонату кальцію на стадії коагуляції.

Проведені експериментальні дослідження на реальній воді Карачунівського водосховища дозволили визначити, що при введенні у вихідну воду на стадії коагуляції карбонату кальцію у концентрації розрахованій кількості – 600 мг/л і більше, досягається максимальна стабільна ефективність виведення іонів кальцію у тверду фазу на рівні 45% (рис. 3.), і загальний вміст солей жорсткості досягає нормативного рівню < 7,0 мг/л.

Цей факт є підтвердженням запропонованої термодинамічної моделі, для реальних умов процесу підготовки питної води, а також дає можливість стверджувати про створення системи оперативного управління процесом утворення осаду важкорозчинних сполук шляхом корегування швидкості утворення твердої фази на стадії коагуляції при введення у вихідну воду карбонату кальцію у необхідних для досягнення максимальної ефективності концентраціях.

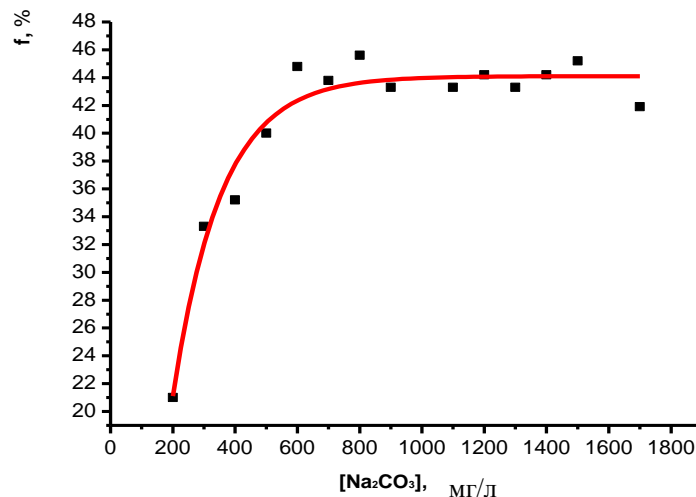


Рис. 3 – Залежність ефективності виведення солей жорсткості з вихідної води Карачунівського водосховища від концентрації карбонату натрію за дві години обробки

ВИСНОВКИ

Побудована модель процесу утворення твердої фази на стадії коагуляції при виробництві питної води з поверхневого джерела водопостачання. Розроблено систему оперативного управління процесом утворення осаду важкорозчинних сполук шляхом корегування швидкості утворення твердої фази на стадії коагуляції, а також ви-

значення поточного значення кристалізаційного напору та шляхи оперативного управління режимом процесу утворення осаду з метою забезпечення подальшої ефективності стадій підготовки питної води в умовах Карачунівського водосховища та з метою попередження надзвичайних ситуацій техногенного характеру.

ЛІТЕРАТУРА

1. Загальнодержавна програма «Питна вода України на 2006-2020 роки» / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2005 с. 243-255. – (Бібліотека офіційних видань).
2. Державні санітарні правила і норми «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання». – Офіц. вид. – К.: М-во охорони здоров'я України, 1996. - постанова № 383 (Норм. док.).
3. Белан Ф.И. Водоподготовка / Ф. И. Белан. – М.: Энергия, 1980. – 256 с.
4. Технологічний регламент Карачунівського водопровідного комплексу. - Кривий Ріг: ДПП «Кривбасводопостачання» 2007, 100 с.
5. Лапотышкина Н. П. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей / Лапотышкина Н. П., Сазонов Р. П. – М.: Энергоиздат, 1982. – 200 с.
6. О. В. Третьяков. Розробка технології виробництва питної води високої якості для Карачунівського водопровідного комплексу. / О. В. Третьяков. – Харків: УЦЗУ, 2009. – 80 с. (звіт з НДР, Держ. реєстр. 0109U003067).
7. Маргулова Т. Х. Водные режимы тепловых и атомных электростанций / Маргулова Т.Х., Мартынова О.И. – М.: Высшая школа, 1987. – 319 с.
8. Langelier W.F. The analytical control of anti-corrosion water treatment / Langelier W.F. - JAWWA, – 1936. – v. 28, N 10. – p. 548 – 572.
9. Ryznar J. W. A new index for determining of amount of calcium carbonate scale formed by a water / Ryznar J.W. – JAWWA. – 1944. – v. 34. – P. 276 – 281.
10. Боднар Ю. Ф. Выбор критерия для оценки накипеобразующих свойств охлаждающей воды / Юрий Федорович Боднар. – М: Теплоэнергетика. – 1979. – №7, – С. 65 – 68.
11. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
12. Третьяков О. В. Підвищення безпеки експлуатації теплообмінного обладнання енергетичних установок / О. В. Третьяков. / . Проблеми надзвичайних ситуацій – Х.: УЦЗУ, 2007. – С. 133-141.
13. Дамаскин Б. Б. Основы теоретической электрохимии / Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. – М.: Химия, 1984. – 239 с.
14. Шепотько А. О. Вычисление коэффициентов активности в мультисистемах / Шепотько А.О./ Математические вопросы химической термодинамики – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 71 – 74.
15. Marshall W. L. Aqueous system at high temperature / Marshall W.L., Slusher R., Jones E.U. // J. Chem. Data. – 1964. – v. 19, N 2. – p. 187 – 191.

Надійшла до редколегії 15.02.2011

