

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

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

*Представлено результати дослідження процесів розчинення недообпаленого доломіта в залежності від часу контакту його з водою, рН, вихідної жорсткості води та крупності фільтруючого матеріалу. На підставі експериментальних досліджень були отримані емпіричні формули, що визначають зміну загальної, кальцієвої та магнієвої жорсткості від прийнятих параметрів.*

**Ключові слова:** доломіт; магній; кальцій; жорсткість; концентрація; рН води.

*Представлены результаты исследования процессов растворения недообожженного доломита в зависимости от времени его контакта с водой, рН, исходной жесткости воды и крупности фильтрующего материала. На основе экспериментальных исследований получены эмпирические формулы, определяющие изменение общей, кальциевой и магниевой жесткости от принятых параметров.*

**Ключевые слова:** доломит; магний; кальций; жесткость; концентрация; рН воды.

*Work analysis of the half roasting dolomite dissolution depending on time of contact with water, pH, water hardness and size of filter material is given in this article. On the grounds of experimental records were determined the empirical formulas defining general water hardness, calcium and magnesium hardness from accepted parameters.*

**Key words:** dolomite; magnesium; calcium; acerbity; concentration; pH of water.

Для многих технологических процессов очистки воды одним из важнейших факторов является рН воды. Для корректировки рН воды используются нейтрализующие вещества, среди которых в последнее время все большее распространение получает брусит – природный материал, минерал класса гидроксидов –  $Mg(OH)_2$ .

Брусит широко используется в США для очистки сточных вод гальванических производств, содержащих соли цинка, железа, хрома, никеля, меди, свинца, кобальта и кадмия. Исследования, проведенные в НИИ ВОДГЕО, показали высокую эффективность использования как зернистого, так и молотого брусита для нейтрализации дренажных вод, содержащих ионы тяжелых металлов [1].

Сдерживающим фактором для более широкого использования брусита в технологических процессах очистки воды в Украине является его отсутствие в стране и довольно высокая стоимость (5000 грн/т). Заменой брусита для проведения многих технологических процессов очистки воды может являться недообожженный и обожженный доломит, в состав которого входит MgO и CaO являющиеся щелочными материалами. Месторождения доломита, который широко используется для металлургических и других производств, находятся в Донецкой, Житомирской и других областях Украины.

Как показали проведенные нами исследования при температуре обжига доломита 750...800°C [2] образуется MgO, а при температуре 1000...1100°C происходит образование CaO. Для сравнения эффективности брусита и недообожженного доломита нами проводились исследования в таких условиях: крупность брусита и доломита была одинаковой – 12,5 мм; pH исходной воды – 6,5; общая жесткость исходной воды составляла 1,33 мг-экв/л; жесткость кальциевая 0,9 мг-экв/л; магниевая – 0,43 мг-экв/л.

На рис. 1 показаны изменения pH воды, общей, кальциевой и магниевой жесткости в зависимости от времени контакта воды с бруситом и доломитом. Изменение pH воды при контакте как с доломитом, так и с бруситом в зависимости от времени происходит практически одинаково. Величина общей и магниевой жесткости при контакте с недообожженным доломитом значительно больше, чем при контакте с бруситом; кальциевая жесткость как при контакте с доломитом, так и бруситом практически не изменяется. Растворимость MgO в составе недообожженного доломита выше, чем растворимость брусита. Практически растворение MgO как в недообожженном доломите, так и в брусите протекает в течении 3-х минут; в дальнейшем значения pH воды и жесткости стабилизируются. Уменьшение жесткости воды при контакте с недообожженным доломитом после 1 минуты контакта можно объяснить тем, что часть бикарбонатов, обуславливающих жесткость воды, переходит в гидроксиды, которые выпадают в осадок.

Для сравнения проводились также опыты по корректировке pH промывной воды с завода, содержащей ионы меди – 1,5 мг/л, цинка – 2,5 мг/л, никеля – 3,5 мг/л, хрома – 0,4 мг/л при начальной величине pH равной 6. Крупность загрузки из доломита была 12,5 и 4,0 мм; крупность брусита – 12,5 мм. На рис. 2 приведены изменения pH воды после контакта с доломитом крупностью 12,5 и 4,0 мм и бруситом крупностью 12,5 мм.

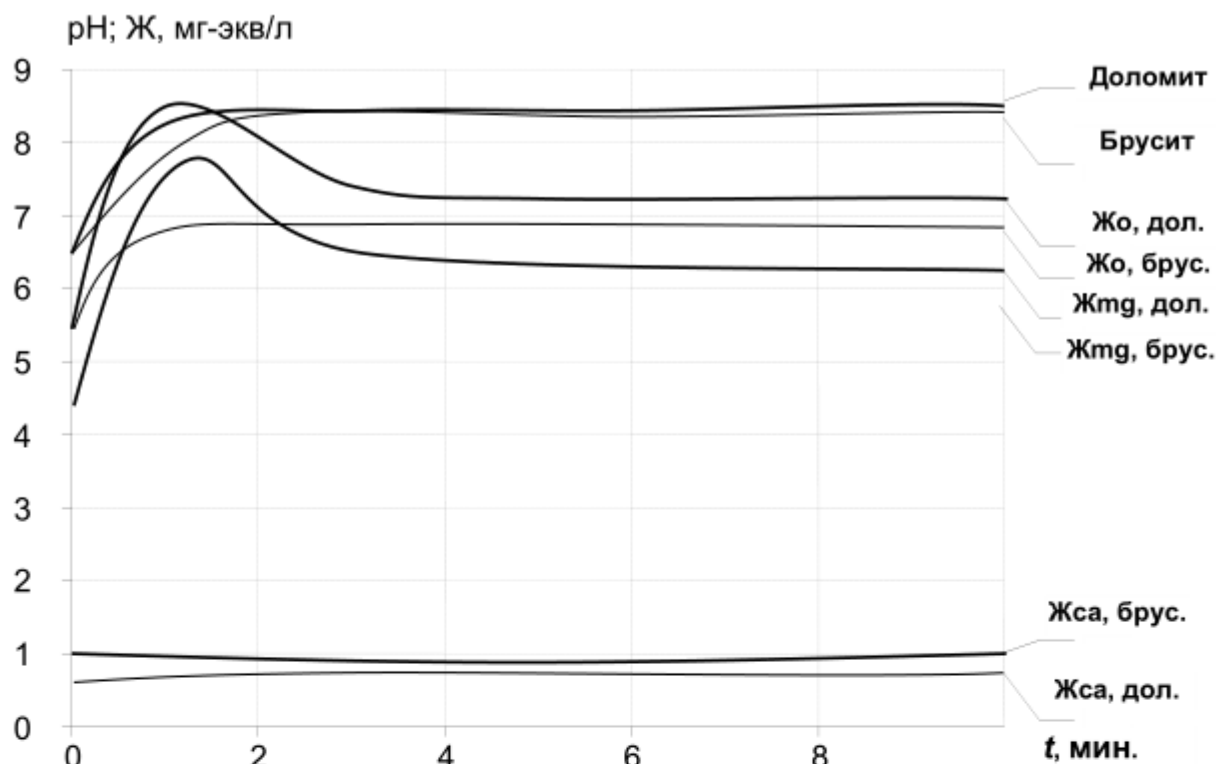


Рис.1. Изменения pH воды, общей ( $J_o$ ), кальциевой ( $J_{ca}$ ) и магниевой ( $J_{mg}$ ) жесткости в зависимости от времени контакта воды с бруситом ( $d = 10...15$  мм) и доломитом ( $d = 7...15$  мм)

Из рис. 2 следует, что изменения pH воды после контакта с доломитом и бруситом одинаковой крупности примерно идентичны. При контакте с доломитом крупностью 4,0 мм изменения значительно отличаются вследствие увеличения поверхности фильтрующего материала.

Проводилась также апробация корректировки pH промывных вод, содержащих ионы меди с концентрацией 10, 20 и 50 мг/л с использованием доломита крупностью 4,0 мм. На рис. 3 приведены данные изменения pH промывных вод в зависимости от времени контакта  $t$ , мин. Отмечено, что время стабилизации pH промывной воды при данной концентрации составляет 9 – 12 мин.

Исходя из приведенных, данных можно заключить, что изменения pH воды при контакте с недообожженным доломитом и бруситом одинаковой крупности примерно близки, однако изменения как общей, так и магниевой жесткости в случае контакта с доломитом отличаются в большую сторону в сравнении с изменением pH воды при контакте ее с бруситом. Как отмечалось выше, растворимость оксида магния в недообожженном доломите несколько выше растворимости брусита.

Можно предположить, что в технологических процессах очистки воды, где жесткость не является лимитирующим показателем, а также в случаях, когда жесткость воды после корректировки pH не превышает допустимых норм использования недообожженного доломита вместо брусита вполне допустимо.

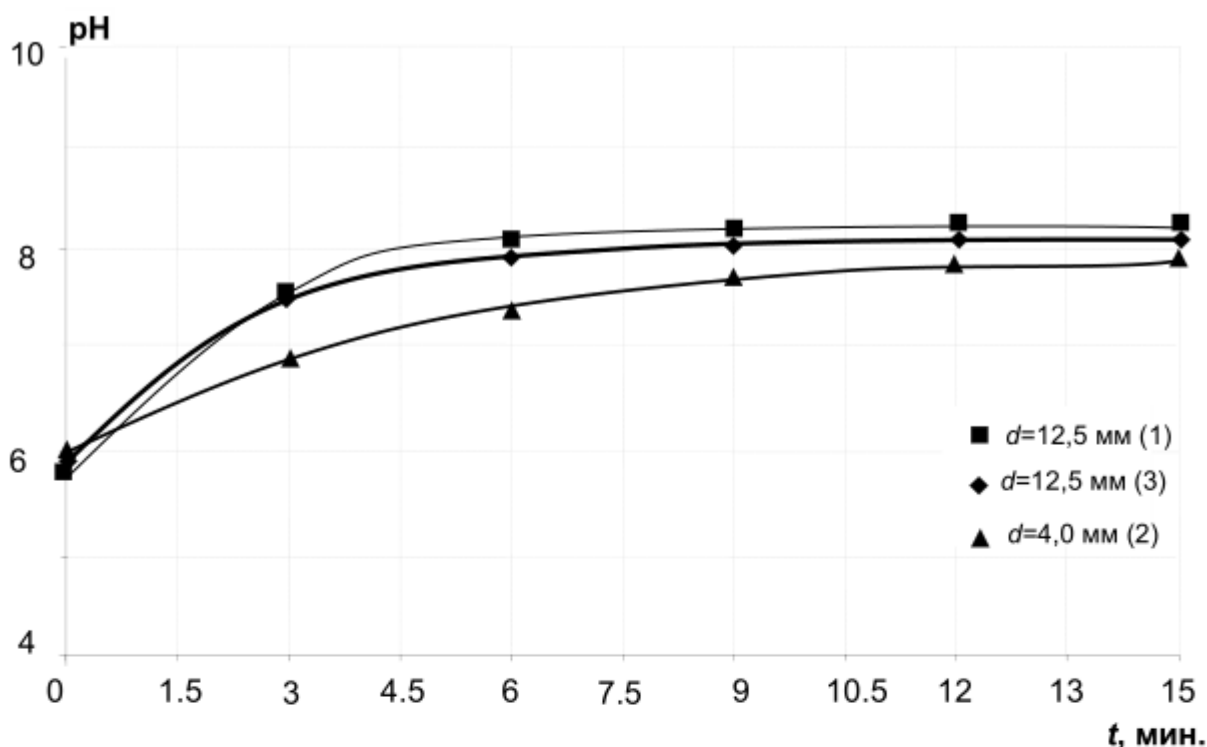


Рис.2. Изменение pH промывной воды в зависимости от времени контакта с доломитом,  $d = 12,5$  мм (1), 4,0 мм (2) и бруситом крупностью 12,5 мм (3)

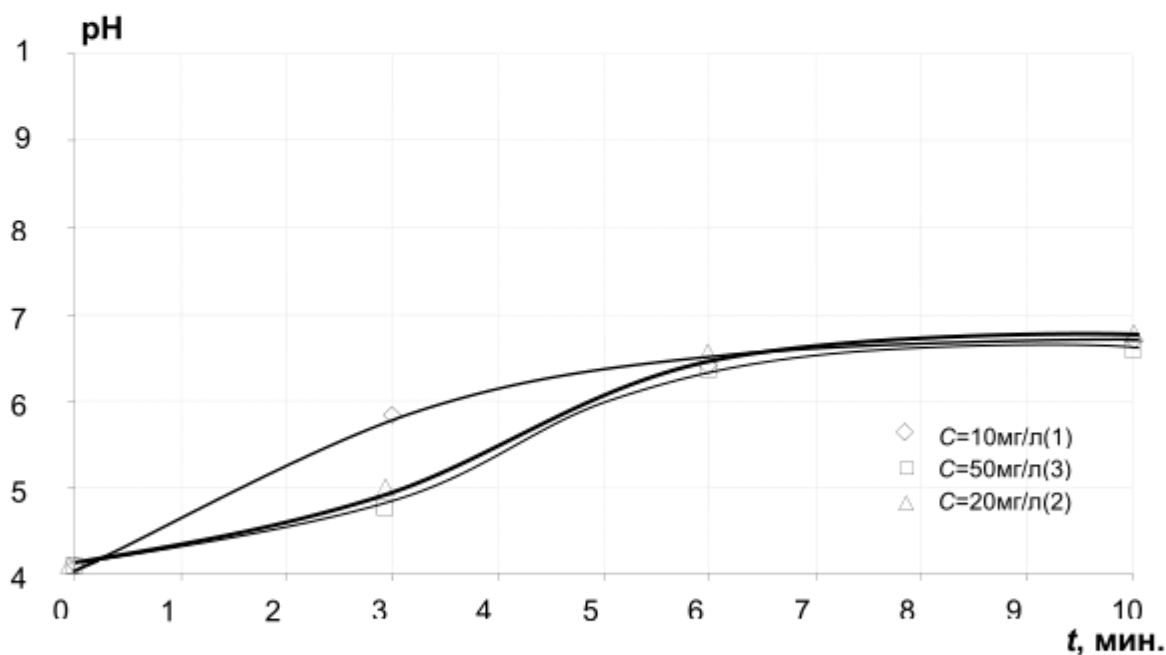


Рис.3. Изменение pH сточной воды от времени контакта при начальной концентрации меди,  $C = 10$  мг/л (1), 20 мг/л (2), 50 мг/л (3).

Изменение pH воды, общей, магниевой и кальциевой жесткости зависит от процесса массопередачи с твердой поверхности в потоке жидкости, что определяется законами кинетики переноса вещества, согласно которым количество вещества, переместившегося в твердой фазе за счет

массопроводности, пропорционально градиенту концентрации, площади, перпендикулярной направлению потока вещества, и времени.

При исследовании растворения недообоженного доломита выяснилось, что кроме указанных параметров (поверхности материала, времени контакта и разности концентраций) на процесс растворения существенно влияют рН и жесткость исходной воды. Поэтому при изучении закономерности кинетики растворения недообоженного доломита учитывались следующие факторы: поверхность материала (диаметр загрузки), рН и жесткость исходной воды и время ее контакта с фильтрующим материалом.

Диаметр загрузки ( $a$ ) имел следующие размеры 12,5; 8,5; 6; 4; 1,75 мм; значение рН ( $c$ ) исходной воды составляло 3; 5; 7; 9; 11; жесткость исходной воды ( $d$ ) равнялась 1; 3; 5; 7; 9 мг-экв/л; время контакта воды с загрузкой ( $b$ ) составляло 1; 3; 5; 7; 9 мин. Область изменения факторов выбиралась, исходя из реальных условий показателей исходной воды, крупности фильтрующего материала и времени растворения недообоженного доломита, определенное в ранее проведенных исследованиях.

Для получения наиболее полных данных по растворению фильтрующего материала при выбранных четырех факторах и определения оптимального количества опытов проводилось математическое планирование эксперимента по методике рационального планирования Протодьяконова-Тедер [3] с использованием метода наименьших квадратов.

Методологическое преимущество такого подхода заключается в отсутствии изначальной связи плана эксперимента и формы возможной математической модели. Это дает возможность экспериментатору более полно учесть особенности изучаемого явления на основе творческого осмысления, как поставленной задачи, так и получаемых результатов эксперимента. При этом правильность выбора моделей частных функций и обобщающей зависимости, эмпирической формулы, оценивается статистическими критериями.

Для нахождения эмпирической формулы растворения недообоженного доломита (функции  $F$ ) использовались зависимости от названных выше четырех факторов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . Результаты экспериментов представлены графически на рис. 4, 5, 6, 7, а также в виде эмпирических формул. Из рис. 4 следует, что с увеличением диаметра ( $a$ ) загрузки происходит снижение растворения недообоженного доломита за счет уменьшения площади поверхности фильтрующего материала, что влечет за собой уменьшение как общей, так и магниевой жесткости, только кальциевая жесткость незначительно увеличивается.

На рис. 5 показано изменение общей, магниевой и кальциевой жесткости от рН исходной воды. Как видно из графика, увеличение общей и магниевой жесткости происходит до рН 9, после чего жесткость резко уменьшается примерно в 2,5...2,7 раза.

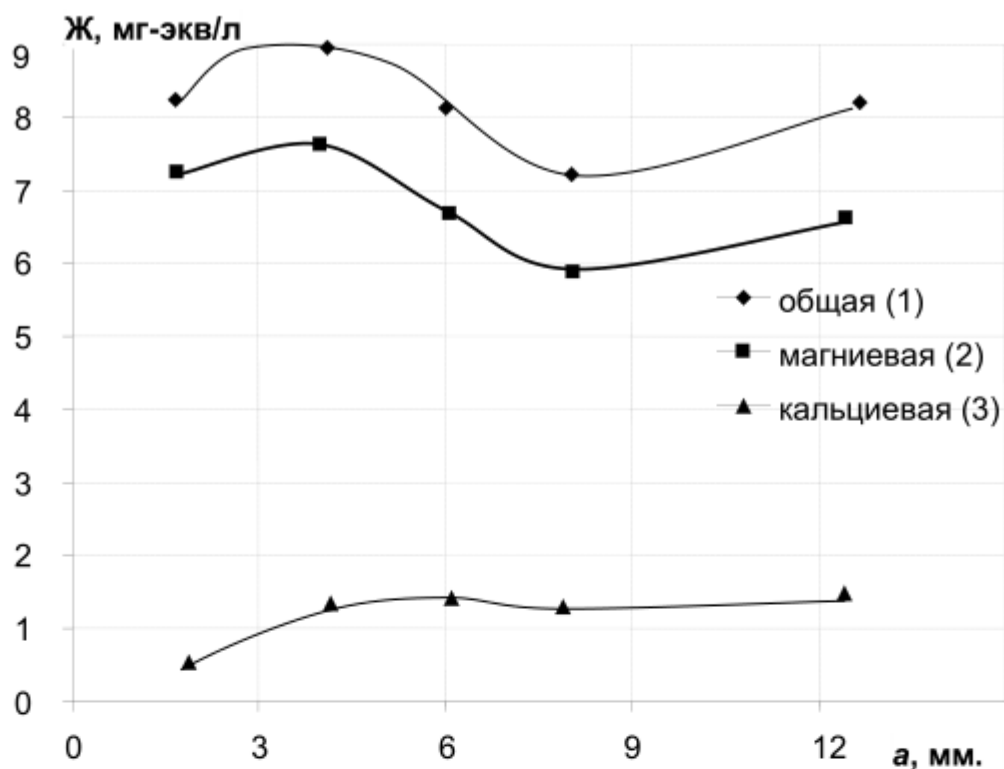


Рис.4. Зависимость общей, магниевой и кальциевой жесткости от размеров загрузки ( $a$  – диаметр, мм)

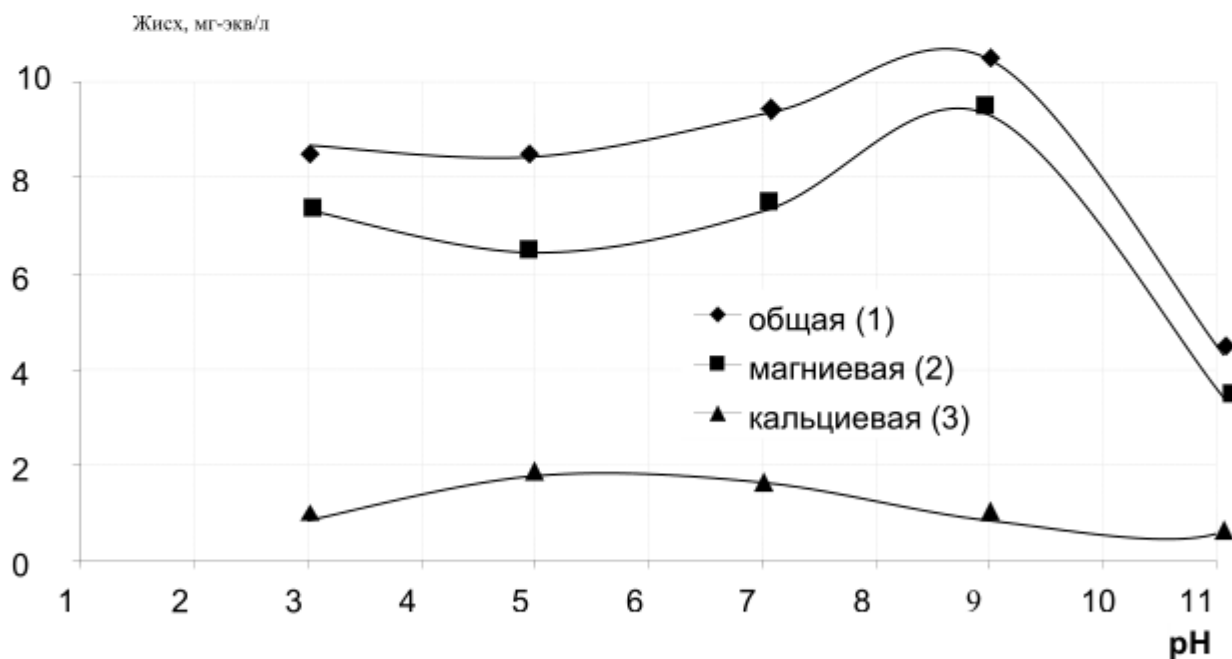


Рис.5. Зависимость общей (1) магниевой (2) и кальциевой жесткости (3) от pH воды

Объясняется это тем, что растворенный оксид магния при pH не выше 9 образует растворенный в воде бикарбонат магния, а при pH более 9 образуется малорастворимый гидроксид магния  $Mg(OH)_2$ , который в виде хлопьев выпадает в осадок.

На рис. 6 показано изменение общей, магниевой и кальциевой жесткости в зависимости от начальной жесткости в исходной воде. Показано, что кальциевая жесткость практически не меняется поскольку кальций находится в воде в виде малорастворимого карбоната кальция. Общая жесткость растет за счет увеличения магниевой жесткости в соответствии с жесткостью исходной воды. Из графика можно заключить, что корректировку рН питьевой воды можно проводить до величины жесткости не более 7...7,5 мг-экв/л, поэтому величина исходной жесткости воды должна находиться в пределах 2...4 мг-экв/л.

Влияние времени контакта на процесс растворения приведено на рис. 7, откуда следует, что наиболее интенсивно идет процесс растворения в первые

3 мин., затем процесс стабилизируется. Результаты экспериментальных данных исследований были использованы для нахождения эмпирической формулы растворения недообожженного доломита в зависимости от вышеуказанных параметров (функции  $F$ ). Определялись общая, магниевая и кальциевая жесткость. Исходные данные, что зависят от четырех параметров  $a, b, c, d$ , представлены для каждой жесткости двумя таблицами 1.1 и 1.2; 2.1 и 2.2; 3.1 и 3.2.

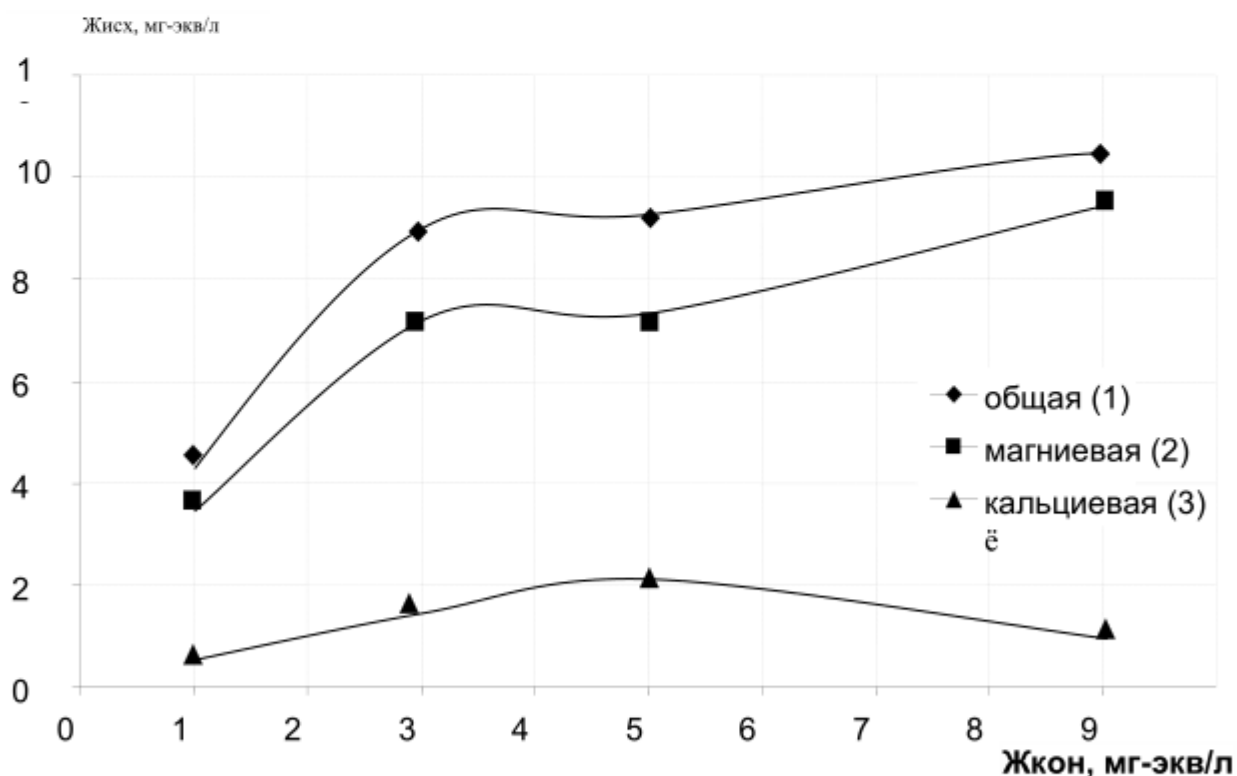


Рис.6. Зависимость конечной жесткости общей (1) магниевой (2) и кальциевой (3) от исходной жесткости воды.

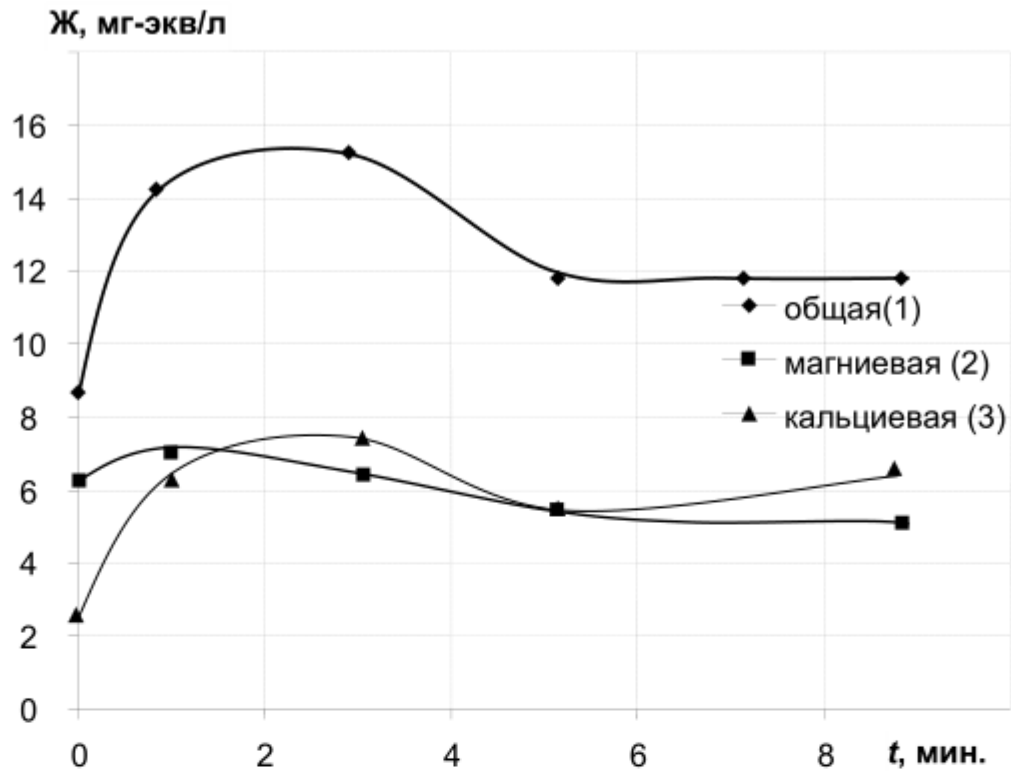


Рис.7. Зависимость общей (1) магниевой (2) и кальциевой (3) жесткости от времени контакта  $t$ , мин. с доломитом крупностью 12,5 мм

### Общая жесткость

Результаты наблюдений общей жесткости, сгруппированные по факторам  $a$  и  $c$ , запишем в таблице 1.1, а по факторам  $b$  и  $d$  в таблице 1.2.

Таблица 1.1

$c \backslash a$	12.5	8.5	6	4	1.75
3	9,69	8,55	8	8,55	7,22
5	8,45	5,22	9,88	7,83	10,45
7	7,6	10,9	7,41	10,45	9,6
9	12,44	8,02	7,6	15,57	10,16
11	2,85	3,7	7,6	3	3,8

Таблица 1.2

$d \backslash b$	1	3	5	7	9
1	3,8	5,22	2,85	3,0	8,0
3	9,88	7,22	8,55	9,69	8,55
5	7,83	7,41	10,45	10,9	8,45
7	7,6	10,45	7,6	9,6	3,7
9	8,02	12,44	15,57	7,6	10,16



Используя упомянутые выше методики, находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы  $a, b, c, d$ .

$$F_1(a, b, c, d) = 0,69a + 1,188c + 1,52b + 12,88d - 0,15a^2 - 0,09b^2 - 1,51c^2 - 2,99d^2 + 0,24ab - 0,33ac - 0,06ad - 0,02bc + 0,26bd + 0,33cd + 0,02a^3 - 0,003b^3 + 0,06c^3 + 0,19d^3 - 36,83 - \frac{0,008a^3 b d^3}{d^3 + c^4}$$

Для проверки выведенной эмпирической формулы вычислим по ней значения функции  $F_1$  от заданных факторов  $a, b, c, d$ . Полученные данные сгруппируем по факторам  $a, c$  (таблица 1.3).

Таблица 1.3

$a \backslash c$	12,5	8,5	6	4	1,75
3	9,6	7,81	8,35	8,36	7,72
5	9,03	5,43	8,12	8,50	11,26
7	8,31	10,68	8,89	8,98	8,22
9	11,29	8,46	8,90	15,12	10,57
11	2,89	3,18	7,98	2,96	3,79

Сопоставляя эти данные с исходными значениями функции  $F_1$ , заметим, что они почти совпадают.

Чтобы оценить качество аппроксимации используем довольно удобный критерий Романовского [2]. Он дает оценку случайности расхождения между теоретическим  $S$  и эмпирическим  $\sigma$  средними квадратичными отклонениями.

Согласно этому критерию вычисляется величина:

$$R = \frac{|\chi^2 - k|}{\sqrt{2k}}, \quad (1)$$

где  $\chi = \frac{S}{\sigma} \sqrt{N}$ ,  $k = N - 1$  – число степеней свободы,  $N$  – число опытов,

$\sigma = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x}_c)^2}{25}}$  – среднеквадратическое отклонение результатов

эксперимента,  $S = \sqrt{\frac{(y_i - \bar{y}_c)^2}{25}}$  – среднеквадратическое отклонение

теоретических результатов,  $\bar{x}_c, \bar{y}_c$  – среднее арифметическое значение из  $N$  соответствующих результатов  $x_i, y_i, i = 1, \dots, N$ .

Если значение  $R < 3$ , то расхождение между  $S$  и  $\sigma$  несущественно, то есть получено отличное согласие результатов эксперимента с теоретической аппроксимацией. Если  $R > 3$  то расхождение между  $S$  и  $\sigma$  существенно.

В нашем случае по табл. 1.1 результатов наблюдений среднеквадратическое отклонение равно  $\sigma = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x}_c)^2}{25}} = 2,88$ , по табл. 1.3

теоретических расчетов среднеквадратическое отклонение равно

$$S = \sqrt{\frac{(y_i - \bar{y}_c)^2}{25}} = 2,77. \text{ Кроме того } N = 25, k = N - 1 = 24.$$

Вычисляем величину

$$\chi = \frac{S}{\sigma} \sqrt{N} = \frac{2,77}{2,88} \sqrt{25} = 4,809, \quad \chi^2 = 23,1266.$$

Вычисляем значение величины  $R$ :

$$R = \frac{|\chi^2 - k|}{\sqrt{2k}} = \frac{|23,1266 - 24|}{\sqrt{48}} = \frac{0,873}{6,928} = 0,126 < 3.$$

Следовательно, расхождение между  $S$  и  $\sigma$  несущественно и полученная эмпирическая формула дает хорошее отображение результатов эксперимента. Также заметим, что наибольшее экспериментальное значение функция  $F_1$  принимает при следующих значениях параметров:  $a = 4$ ;  $b = 5$ ;  $c = 9$ ;  $d = 9$ ; наименьшее при:  $a = 12,5$ ;  $b = 5$ ;  $c = 11$ ;  $d = 1$ .

### **Магниева жесткость**

Результаты наблюдений магневой жесткости, сгруппированные по факторам  $a$  и  $c$  запишем в табл. 2.1, а по факторам  $b$  и  $d$  в табл. 2.2.

Таблица 2.1

$c \backslash a$	12,5	8,5	6	4	1,75
3	7,51	6,89	7,20	7,60	6,42
5	5,70	4,42	7,41	5,65	9,41
7	6,55	8,34	5,23	8,75	8,60
9	11,40	6,69	6,70	14,15	9,16
11	2,25	3,20	6,70	2,55	3,50

Таблица 2.2

$d \backslash b$	1	3	5	7	9
1	3,5	4,42	2,25	2,55	7,2
3	7,41	6,42	7,6	7,51	6,89
5	5,65	5,23	9,41	8,34	5,7
7	6,55	8,75	6,7	8,6	3,2
9	6,69	11,4	14,15	6,7	9,16

Как и в предыдущем случае, находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы  $a, b, c, d$ .

$$F_2(a,b,c,d) = 0,23a + 11,01c + 1,86b + 10,67d - 0,07a^2 - 0,14b^2 - \\ - 1,51c^2 - 2,48d^2 + 0,21ab - 0,32ac + 0,04ad - 0,03bc - 0,22bd + \\ + 0,27cd + 0,06a^3 - 0,001b^3 + 0,067c^3 + 0,1591d^3 - 32,28 - \frac{0,008a^3 b d^3}{d^3 + c^4}$$

Для проверки выведенной формулы вычислим по ней значение функции  $F_2$  от заданных факторов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . Полученные данные, сгруппируем по факторам  $a$ ,  $c$  (табл. 2.3).

Таблица 2.3

a \ c	12,5	8,5	6	4	1,75
3	7,36	6,18	7,50	7,46	6,97
5	6,31	4,47	5,68	6,46	10,00
7	7,15	8,31	6,49	7,40	7,30
9	10,38	7,12	7,88	13,59	9,67
11	2,29	2,54	7,23	2,54	3,46

Сопоставляя эти данные с исходными значениями функции  $F_2$ , заметим, что они почти совпадают. Оценим качество аппроксимации экспериментальных данных табл. 2.1 и 2.2 по критерию Романовского. Согласно формуле (1), вычислим значение величины  $R$ .

По табл. 2.1 результатов наблюдений среднеквадратическое отклонение равно  $\sigma = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x}_c)^2}{25}} = 2,62$ , по табл. 2.3 теоретических расчетов

среднеквадратическое отклонение равно  $S = \sqrt{\frac{(y_i - \bar{y}_c)^2}{25}} = 2,52$ . Кроме того,

$$N = 25, k = N - 1 = 24.$$

Вычисляем величину  $\chi$ :

$$\chi = \frac{S}{\sigma} \sqrt{N} = \frac{2,52}{2,62} \sqrt{25} = 4,809, \quad \chi^2 = 23,127.$$

Вычисляем величину  $R$ :

$$R = \frac{|\chi^2 - k|}{\sqrt{2k}} = \frac{|23,127 - 24|}{\sqrt{48}} = \frac{0,873}{6,928} = 0,074 < 3.$$

Следовательно, расхождение между  $S$  и  $\sigma$  несущественно и полученная эмпирическая формула  $F_2$  дает хорошее отображение результатов эксперимента. Также заметим, что наибольшее экспериментальное значение функция  $F_2$  принимает при следующих значениях параметров:  $a = 4$ ;  $b = 5$ ;  $c = 9$ ;  $d = 9$ ; наименьшее при:  $a = 12,5$ ;  $b = 5$ ;  $c = 11$ ;  $d = 1$ .

### Кальцевая жесткость

Результаты наблюдений кальцевой жесткости, сгруппированные по факторам  $a$  и  $c$  запишем в табл. 3.1, а по факторам  $b$  и  $d$  в табл. 3.2.

Таблица 3.1

$c \backslash a$	12,5	8,5	6	4	1,75
3	2,18	1,66	0,8	0,95	0,8
5	2,75	0,8	2,47	2,18	1,045
7	1,05	2,56	2,18	1,7	1,0
9	1,04	1,33	0,9	1,42	1,0
11	0,6	0,5	0,9	0,45	0,3

Таблица 3.2

$d \backslash b$	1	3	5	7	9
1	0,3	0,8	0,6	0,45	0,8
3	2,47	0,8	0,95	2,18	1,66
5	2,18	2,18	1,045	2,56	2,75
7	1,05	1,7	0,9	1	0,5
9	1,33	1,04	1,42	0,9	1

Аналогично предыдущим случаям находим эмпирическую формулу, которая охватывает все четыре первичные факторы  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ .

$$F_3(a, b, c, d) = 0,75a - 0,64c - 0,8b + 0,72d - 0,18a^2 + 0,22c^2 + 0,16b^2 - 0,38d^2 + 0,03ab + 0,03ac - 0,02ad - 0,01bc - 0,04bd + 0,15cd + 0,01a^3 - 0,008b^3 - 0,017c^3 + 0,02d^3 - \frac{31,07}{c^2 + d^3} + 2,14$$

Для проверки выведенной формулы вычислим по ней значение функции  $F_3$  от заданных факторов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . Полученные данные, сгруппируем по факторам  $a$ ,  $c$  (табл. 3.3).

Таблица 3.3

$c \backslash a$	12,5	8,5	6,0	4,0	1,75
3	2,19	1,63	0,8	0,99	0,78
5	2,79	0,8	2,44	2,1	1,11
7	1,1	2,35	2,4	1,52	1,08
9	0,93	1,39	0,94	1,54	0,89
11	0,6	0,617	0,78	0,44	0,3

Сопоставляя эти данные с исходными значениями функции  $F_3$ , заметим, что они практически совпадают.

Оценим качество аппроксимации экспериментальных данных табл. 3.1 и 3.2 по критерию Романовского. Согласно формуле (1), вычислим значение величины  $R$ .

По таблице 3.1 результатов наблюдений среднеквадратическое отклонение равно  $\sigma = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x}_c)^2}{25}} = 0,6959$ , по табл. 3.3 теоретических

расчетов среднеквадратическое отклонение равно  $S = \sqrt{\frac{(y_i - \bar{y}_c)^2}{25}} = 0,6893$ .

Кроме того,  $N = 25$ ,  $k = N - 1 = 24$ .

Вычисляем величину  $\chi$ :

$$\chi = \frac{S}{\sigma} \sqrt{N} = \frac{0,6959}{0,6893} \sqrt{25} = 5,0457, \quad \chi^2 = 25,4590.$$

Вычисляем значение величины  $R$ :

$$R = \frac{|\chi^2 - k|}{\sqrt{2k}} = \frac{|25,4590 - 24|}{\sqrt{48}} = \frac{1,459}{6,928} = 0,2106 < 3.$$

Следовательно, расхождение между  $S$  и  $\sigma$  несущественно и полученная эмпирическая формула  $F_3$  дает хорошее отображение результатов эксперимента. Также заметим, что наибольшее экспериментальное значение функция  $F_3$  принимает при следующих значениях параметров:  $a = 12,5$ ;  $b = 9$ ;  $c = 5$ ;  $d = 5$ ; наименьшее при:  $a = 1,75$ ;  $b = 1$ ;  $c = 11$ ;  $d = 1$ .

### Выводы

На основании экспериментальных данных можно сделать следующие выводы, что растворимость недообожженного доломита увеличивается с увеличением времени контакта, жесткости исходной воды и уменьшается с увеличением рН исходной воды и диаметра загрузки. Снижение кальциевой жесткости при высоких рН связано с образованием гидроксида магния, который сорбирует ионы кальция.

### Список литературы

1. *Винарский М.С.* Планирование эксперимента в технологических исследованиях. – К.: Техніка, 1975.
2. *Зайдель А. Н.* Погрешности измерений физических величин. – Л.: Наука, 1985.
3. *Протодьяконов М.М., Тедер Р.И.* Методика рационального планирования экспериментов. – М.: Наука, 1971.
4. *Юрков Е.В., Тугай Я.А., Юрков В.Е., Юрков А.Д.* Патент Украины № 51616, Бюл. № 14. – 2010.