

1. Водный кодекс Украины. – К., Вид. дім “Ін Юре”, 2004. – 138 с.
2. Інструкція про порядок розробки та затвердження гранично-допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами: Затв. Мінприроди України 15.12.94. – Харків: УкрНЦОВ, 1994. – 79 с.
3. О порядке разработки и утверждения нормативов предельно допустимых сбросов загрязняющих веществ и перечень загрязняющих веществ, сброс которых нормируется: Постановление КМУ № 1100 от 11 сентября 1996 г. // Собрание постановлений правительства Украины. – 1997. – №. 17 – С. 490.
4. Проскурнин О.А. Нормирование поступления взаимно трансформирующихся веществ в водный объект со сточными водами // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ. – 2008. – № 46. – С.189-195.
5. Проскурнин О.А. Оптимизационный подход к ограничению содержания веществ, нормируемых по лимитирующим признакам вредности, в сточных водах // Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки: Зб. наук. пр. УкрНДІЕП. – Харків: ВД “Райдер”, 2010. – № 32 – С.162-173.
6. Хват В.А., Львов В.Н., Ладзыженский В.Н. Справочник по охране водных ресурсов. – К.: Урожай, 1989. – 176 с.
7. Пападимитриу Х., Стайглиц К. Комбинаторная оптимизация: Алгоритмы и сложность. – М.: Мир, 1985. – 512 с.
8. Василенко С. Л. Статистические модели последовательной трансформации веществ в водотоках с непрерывными источниками вдоль потока // Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки: Зб. наук. пр. УкрНДІЕП. – Харків: ВД “Райдер”, 2004. – С.54- 66.

Отримано 22.12.2011

УДК 628.543

В.А.КОВАЛЬЧУК, д-р техн. наук

Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОЗ ТА ТИПУ РЕАГЕНТІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИДАЛЕННЯ АМОНІЙНОГО АЗОТУ ІЗ СТИЧНИХ ВОД

На основі аналізу теоретичної моделі утворення важкорозчинного ортофосфату магнію-амонію $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ досліджений вплив доз та типу реагентів на ефективність видалення амонійного азоту із стічних вод.

На основе анализа теоретической модели образования труднорастворимого ортофосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ исследовано влияние доз и типа реагентов на эффективность удаления аммонийного азота из сточных вод.

Based on the analysis of the theoretical model of sparingly soluble magnesium-ammonium phosphate $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ formation investigated the influence of dose and type of reagents on efficiency removal of ammonia nitrogen from wastewater.

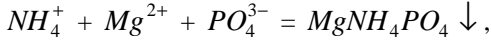
Ключові слова: стічні води, амонійний азот, ортофосфат магнію-амонію, дози реагентів.

Як слідує із рівняння для добутку розчинності важкорозчинного

ортофосфату магнію-амонію

$$DP = f_I [NH_4^+] \cdot f_{II} [Mg^{2+}] \cdot f_{III} [PO_4^{3-}],$$

який утворюється відповідно до реакції



із збільшенням концентрацій у розчині іонів $[Mg^{2+}]$ і $[PO_4^{3-}]$ зменшуватиметься залишкова концентрація іонів $[NH_4^+]$, тобто зростатиме ефективність видалення амонійного азоту із стічних вод. Однак, збільшення кількості магнію і фосфатів, які приймають участь в утворенні ортофосфату магнію-амонію, призведе до одночасного зростання їх залишкових концентрацій у стічних водах. Особливо небажаним є у цьому випадку збільшення залишкових концентрацій фосфатів, які створюють небезпеку евтрофікації при скиданні очищених стічних вод у водойми.

Встановлення доз реагентів, при яких забезпечуватиметься максимальна ефективність видалення амонійного азоту при мінімальних залишкових концентраціях фосфатів здійснювали на основі отриманої теоретичної моделі [1], яка описує стан встановленої хімічної рівноваги

$$(1 - \alpha_1) \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Y}\right) \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Z}\right) = \frac{DP}{X^3 \cdot n_Y n_Z \cdot \beta_1 \beta_2 \beta_3 \cdot f_I f_{II} f_{III}}, \quad (1)$$

де α_1 – ефективність процесу реагентного видалення амонійного азоту, частка одиниці; X – початкова концентрації амонійного азоту в очищуваних стічних водах, мг/дм³; n_Y і n_Z – вміст, відповідно, магнію і фосфатів у стічних водах, виражений у частках від концентрації, стехіометричної до початкової концентрації амонійного азоту X ; f_I , f_{II} , f_{III} – коефіцієнти активності відповідно одно-, дво- і тривалентних іонів; DP – добуток розчинності ортофосфату магнію-амонію; β_1 , β_2 і β_3 – відповідно, коефіцієнти, які характеризують відношення вмісту іонів $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$ і $[PO_4^{3-}]$ до загального вмісту іонів амонію, магнію і фосфатів та продуктів їх гідролізу у розчині [1].

Розрахунки виконували для концентрацій амонійного азоту 500 мг/дм³, яка характерна для стічних вод свилярських комплексів із гідрозмивним видаленням гною. Добуток розчинності ортофосфату магнію-амонію $DP = 2,5 \cdot 10^{-13}$ приймали для температури 25 °С за довідковою літературою [2]. Значення коефіцієнтів активності обчислювали за формулою Дебая-Гюккеля [3].

Аналіз характеру теоретичних кривих, отриманих розрахунковим

шляхом за рівнянням (1), як і передбачалося, показує (рис.1), що збільшення кількості магнію і фосфатів, які приймають участь в утворенні ортофосфату магнію-амонію, підвищує ефективність видалення амонійного азоту. При стехіометричних дозах магнію і фосфатів ефективність видалення амонійного азоту становить 86,3%. Одночасне збільшення доз магнію та фосфатів до 150% від стехіометричних до початкової концентрації амонійного азоту 500 мг/дм³ збільшує ефективність його вилучення до 98,5%, а зменшення до 50% від стехіометричних – зменшує ефективність до 49%. Теоретична залежність, зображена на рис.2, показує, що при цьому залишкові концентрації фосфатів зменшуються при зменшенні їх дози і одночасному зростанні дози магнію. Таким чином, необхідно вести мову про розв'язання оптимізаційної задачі визначення доз реагентів, за яких, по-перше, забезпечуватиметься необхідна ефективність видалення амонійного азоту і, по-друге, залишкові концентрації фосфатів не будуть перевищувати якогось наперед встановленого значення.

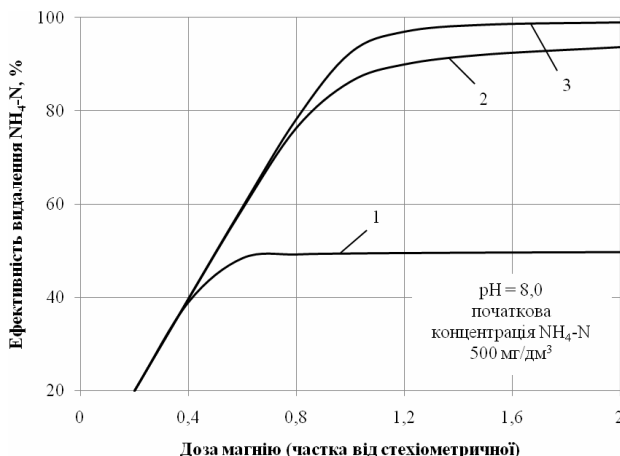


Рис.1 – Розрахункова залежність ефективності видалення амонійного азоту від дози магнію при дозах фосфатів:
1 – 50%; 2 – 100%; 3 – 150% від стехіометричної.

Розрахунки оптимальних доз реагентів здійснювали на прикладі стічних вод свинарських комплексів. Із останнього рівняння системи (16) [1] визначали кількість фосфатів, за якої досягається задана ефективність видалення амонійного азоту α_1 , а залишкові концентрації фосфатів становлять Z_p

$$n_Z = \alpha_1 + \frac{Z_P}{X}. \quad (2)$$

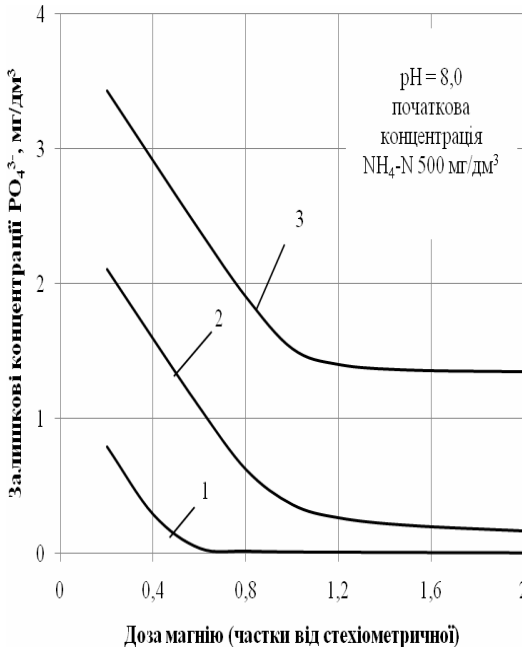


Рис.2 – Розрахункова залежність залишкових концентрацій фосфатів від дози магнію. Дози фосфатів: 1 – 50 %; 2 – 100 %; 3 – 150 % від стехіометричної.

Враховуючи, що добова кількість амонійного азоту і фосфатів (PO_4^{3-}), які містяться в неочищених стічних водах свинарських комплексів, у розрахунку на одну тварину складає відповідно 0,018 і 0,023 кг [4], рівняння (2) можна записати у вигляді:

$$n_Z = 0,24(1 - E_Z) + \alpha_1, \quad (3)$$

де E_Z – ефективність видалення фосфатів у порівнянні з їх початковим вмістом у стічних водах, частки одиниці.

Розв'язання рівняння (1) при дозах фосфатів, визначених за рівнянням (3), дозволяє отримати необхідну в цьому випадку дозу магнію. З рис.3 видно, що при заданій ефективності видалення амонійного азоту зниження залишкових концентрацій фосфатів можна досягти збільшенням дози магнію.

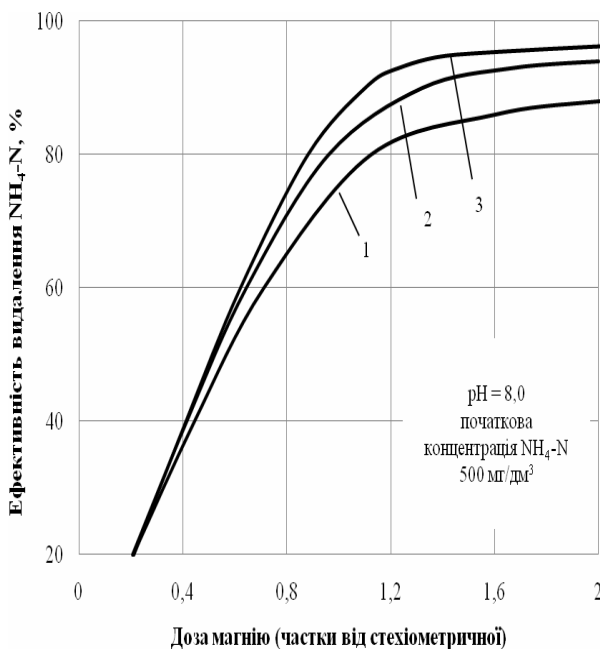


Рис.3– Розрахункова залежність ефективності видалення амонійного азоту від дози магнію при зниженні концентрації фосфатів (у порівнянні з їх початковим вмістом): 1 – на 80%; 2 – на 50%; 3 – на 0%.

Для практичного застосування методу реагентного видалення амонійного азоту важливо знати оптимальне співвідношення між кількостями фосфатів і магнію, що вводяться у стічні води. Ці дані можуть бути отримані на основі аналізу кривих, отриманих розрахунковим шляхом за рівняннями (1) і (3). Для області високої ефективності видалення амонійного азоту (60-90%) и низьких залишкових концентрацій фосфатів ($E_Z = 80\%$) характерне відношення кількостей фосфатів і магнію, що вводяться, у межах 1,5-3,5 г/г (рис.4).

Для видалення амонійного азоту із стічних вод найбільш доцільно вискористовувати реагенти, які широко випускаються промисловістю: хлористий та сірчанокислий магній, оксид магнію, динатрійфосфат та суперфосфат.

Динатрійфосфат та суперфосфат є кислими солями ортофосфорної кислоти, а тому при їх застосуванні буде відбуватися підкислення стічних вод.

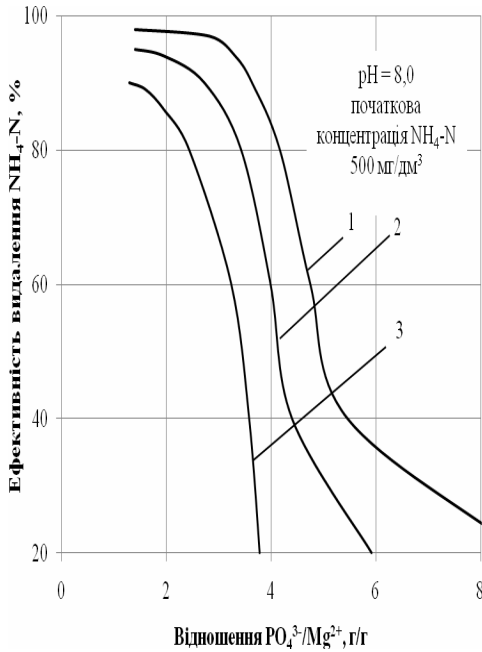
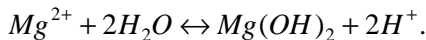


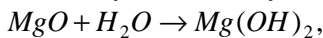
Рис.4 – Розрахункова залежність ефективності видалення амонійного азоту від величини масового відношення PO₄³⁻/Mg²⁺ при заданій ефективності видалення фосфатів: 1 – 0%; 2 – 50%; 3 – 80%.

Гідроліз хлористого і сірчаноокислого магнію, як солей слабкої основи і сильних кислот, проходить з утворенням основної солі та вільної кислоти

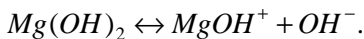


Таким чином, при гідролізі хлористого і сірчаноокислого магнію, динатрійфосфату та суперфосфату буде відбуватися підкислення стічних вод. Для проведення процесу реагентного видалення амонійного азоту при оптимальних величинах рН середовища 8-8,5 [1] у цьому випадку необхідно підлужнювати стічні води.

Гідроліз малорозчинного оксиду магнію відбувається у два етапи [5]. Спочатку на поверхні оксиду магнію відбувається гідратація



після чого гідроксид магнію дисоціює за схемою



Утримувані на поверхні іони гідроксилу взаємодіють з аніонами, присутніми у воді, передусім, з CO_2 , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, що призводить до підвищення рН і збільшення концентрації іонів магнію.

Таким чином, застосування оксиду магнію створює передумови для проведення процесу видалення амонійного азоту без використання підлужнюючих реагентів.

Слід очікувати, що ефективність процесу реагентного видалення амонійного азоту у значній мірі залежить від забрудненості очищуваних стічних вод. До такого висновку можна прийти, якщо взяти до уваги інгібуючий вплив розчинних органічних речовин на процеси кристалізації [6]. Окрім цього, збільшення забрудненості стічних вод викликає погіршення гідродинамічної ситуації поблизу поверхні кристалів, що утруднює процес переносу молекул ортофосфату магнію-амонію до їх поверхні [7].

Розглядаючи вплив на ефективність видалення амонійного азоту іонів, які містяться в стічних водах, слід виділити іон кальцію, концентрація якого буде значно зростати при застосуванні в якості одного із реагентів суперфосфату. При рН вище 7,4 у стічних водах утворюватиметься важкорозчинний гідроксифосфат кальцію, добуток розчинності якого складає $1,6 \cdot 10^{-58}$ [6]. Утворення гідроксифосфату кальцію може зменшуватися у результаті зв'язування частини кальцію в іншу слабкорозчинну сполуку – карбонат кальцію, добуток розчинності якого складає $4,8 \cdot 10^{-9}$ [6]. Очевидно, що в стічних водах одночасно відбуваються розглянуті вище реакції, співвідношення між якими визначається величиною рН, концентраціями іонів і значеннями добуток розчинностей ортофосфату магнію-амонію, гідроксифосфату і карбонату кальцію.

Підсумовуючи сказане вище, можна зробити висновки:

1. Видалення амонійного азоту при мінімальних залишкових концентраціях фосфатів можливо при масовому відношенні кількостей магнію та фосфатів, що вводяться, $PO_4^{3-}/Mg^{2+} = 1,5-3,5$ г/г.
2. При однаковій дозі фосфатів ефективність видалення амонійного азоту, яка досягається при застосуванні суперфосфату, буде нижчою, ніж при застосуванні динатрійфосфату.
3. Для реагентного видалення амонійного азоту доцільно застосувати оксид магнію та суперфосфат.

1.Ковальчук В.А. Теоретичне дослідження впливу величини рН на ефективність реагентного видалення амонійного азоту із стічних вод / В.А. Ковальчук // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып. 101. – Харьков: ХНАМГ, 2011. – С.132-138. – (Серия «Технические науки и архитектура»).

2.Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.; под общ. ред. А.Т. Пилипенко. – 5-е изд., перераб. и доп. – К. : Наук.

думка, 1987. – 829 с.

3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

4. Системи видалення, обробки, підготовки та використання гною: ВНТП-АПК-09.09. – К.: Мін-во аграрної політики України, 2006. – 100 с.

5. Водоподготовка. Процессы и аппараты / Под ред. д-ра техн. наук, проф. И.О. Мартыновой. – М.: Атомиздат, 1977. – 349 с.

6. Химия промышленных сточных вод: Пер. с англ. – М.: Химия, 1983. – 360 с.

7. Романков П.Г. Массообменные процессы химической технологии / П.Г. Романков, Н.Б. Рашковская, В.Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1975. – 333 с.

Отримано 29.02.2012

УДК 628.14

В.Г.НОВОХАТНІЙ, канд. техн. наук, С.О.КОСТЕНКО

Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка

ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ВОДОПОСТАЧАННЯ ПРИ ПОЧАСОВОМУ РЕЗЕРВУВАННІ

Обґрунтовано застосування почасового резерву у групових водопроводах.

Обосновано применение почасового резерва в групповых водопроводах.

The application of the hourly reserve in group water pipelines.

Ключові слова: надійність, почасовий резерв, груповий водопровід.

Резервування із застосуванням резервів часу достатньо широко використовується у системах водопостачання. Реалізується цей принцип шляхом використання ємкостей, в яких зберігається резервний запас води на час ремонту окремих елементів або споруд. Проаналізуємо використання почасового резерву у групових водопроводах, коли резервуари чистої води входять складовою частиною до рекуперативних вузлів. Груповий водопровід – це водопровід, який подає воду споживачам декількох населених пунктів [1]. При забезпеченні необхідного напору в кінцевих населених пунктах маємо перевищення напору в тих населених пунктах, які знаходяться на початку групового водопроводу. Це призводить до збільшення кількості пошкоджень труб їх водопровідної мережі. Для зменшення напорів улаштовують рекуперативні вузли на початку мережі кожного такого населеного пункту [2].

Визначимо надійність водопостачання у груповому водопроводі за відсутності та наявності рекуперативних вузлів. При відсутності рекуперативного вузла (рис.1) подавання води у водопровідну мережу населеного пункту здійснюється насосною станцією 2-го підняття (НС-2) через магістральний водогін групового водопроводу. НС-2 та ділянки цього водогону поєднані послідовно, з точки зору надійності. Тоді параметр