

УДК: [556.114:574.63] (285.33)

О.В. ТРЕТЬЯКОВ, к.т.н., професор, **Р.В. ПОНОМАРЕНКО**, ад'юнкт
Національний університет цивільного захисту України (НУЦЗУ), м. Харків
К.В. БОРЩ, головний інженер
Державне промислове підприємство (ДПП) «Кривбаспромводопостачання», м. Кривий Ріг

СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА ПИТНОЇ ВОДИ В УМОВАХ КАРАЧУНІВСЬКОГО ВОДОСХОВИЩА

На основі проведеного ретроспективного аналізу визначено основні причини погіршення якості питної води як вихідної в системах із традиційною схемою водопідготовки з використанням води поверхневих джерел. Розроблено рекомендації з усунення існуючих недоліків у діючих системах водопідготовки для покращення якості питної води.

питна вода, показники якості, солі жорсткості, поверхневі джерела, схеми водопідготовки

В Україні питне водопостачання (до 70 %) здійснюється за рахунок обробки води поверхневих джерел. За гідро-

хімічними показниками, більшість поверхневих вод в основному належить до II–III класу якості, деяка частина – до

© О.В. Третьяков, Р. В. Пономаренко



IV класу і є проблемною для використання [1]. Останніми роками спостерігається погіршення стану Карачунівського водосховища (м. Кривий Ріг), вода якого використовується для приготування питної води (водосховище утворене на злитті річок Інгулець, Бічна і Боковенька і має проектний об'єм – 308,5 млн м³). Існуюча технологія виробництва питної води не забезпечує виведення зростаючого вмісту солей жорсткості та сульфат-іонів у воді водосховища до рівня нормативних вимог державного стандарту (загальна жорсткість – до 7,0 мг-екв/л; сульфати – до 500 мг/л; сухий залишок – до 1000 мг/л), що змусило керівництво Карачунівського водопровідного комплексу отримувати дозвіл Держспоживстандарту України на використання до 22.12.2009 р. водопровідної води господарсько-питного призначення з підвищеним вмістом цих домішок (загальна жорсткість – до 15,0 мг-екв/л; сульфати – до 700 мг/л; загальний солевміст – до 1700 мг/л).

Аналогічні тенденції до погіршення якості води спостерігаються у Київському та Канівському водосховищах Дніпровського каскаду [2]. Більшість існуючих станцій підготовки питної води працюють за спрощеною технологією обробки води поверхневого джерела: коагуляція – відстоювання – механічне фільтрування – знезараження (частіше за все – хлорування). Процес коагуляції з подальшим відстоюванням та фільтрацією призначений не тільки для видалення колоїдних часток, які обумовлюють забарвленість та каламутність, але й для часткового виведення з води солей жорсткості (іонів Ca²⁺ та Mg²⁺) [3]. Проте в умовах Карачунівського водопровідного комплексу при застосуванні сульфату алюмінію як 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 в тверду фазу у вигляді важкорозчинних сполук CaCO₃ і Mg(OH)₂. Добуток розчинності карбонату кальцію характеризується досить низьким значенням – 3,8·10⁻⁹ [5], що дозволяє достатньо ефективно переводити іони кальцію у тверду фазу з наступним видаленням осаду у відстійниках або на механічних фільтрах. Застосування Na₂CO₃ для обробки води із вмістом іонів кальцію (14,05 мг-екв/л) та іонів магнію (5,45 мг-екв/л) дозволило знизити загальну жорсткість до 8,3 мг-екв/л [6].

Головним завданням досліджень було проведення ретроспективного аналізу показників якості води Карачунівського водосховища за період 2002–2006 рр., встановлення причин погіршення її якості та розробка рекомендацій щодо підвищення ефективності технологічного регламенту виробництва питної води.

Як вихідний матеріал для проведення аналізу і визначення кореляційних залежностей показників якості води

використовувалися дані оперативного хімічного аналізу води за період від 2002 до 2006 рр. Насторожує той факт, що за існуючого співвідношення загальної жорсткості (Ж₀) та лужності (Щ), які мають прояв протягом усього періоду проведення аналізу (Щ ≈ 0,5 Ж₀), та за умови, що лужність карбонатна або гідрокарбонатна, на стадії коагуляції має відбуватися утворення карбонату кальцію за існуючих рівнів концентрації іону кальцію [4], але цього не відбувається. Розрахункові значення концентрацій CO₃²⁻ за припущення, що лужність карбонатна, і наявні значення концентрацій іонів Ca²⁺ показують, що добуток активних концентрацій іонів Ca²⁺ та CO₃²⁻ перебільшують добуток розчинності CaCO₃ в умовах проведення процесу коагуляції у 240–636 разів.

З вищевикладеного можливі такі припущення:

1) лужність води водосховища обумовлена не тільки та не стільки карбонат- та гідрокарбонат-іонами, скільки наявністю аніонів слабких органічних кислот;

2) у воді водосховища присутні органічні комплексоутворюючі сполуки, які здатні у звичайних умовах утворювати стійкі комплекси з іонами кальцію, що й запобігає утворенню твердої фази карбонату кальцію на стадії коагуляції та подальшого відстоювання води.

Звертає увагу кореляційна залежність загальної жорсткості води від її лужності за той же період: Ж₀ = f (Щ) (рис. 1). Характер цієї залежності вже достатньо достовірно свідчить про те, що лужність води Карачунівського водосховища зумовлена не наявністю карбонат- і гідрокарбонат-іонів, оскільки за карбонатної або гідрокарбонатної лужності мала би спостерігатися зовсім інша залежність: за зростання лужності жорсткість води зменшується внаслідок утворення твердої фази карбонату кальцію безпосередньо у водоймищі [7]. Виявлений характер залежності Ж₀ = f (Щ) – параболічне збільшення жорсткості вихідної води через збільшення її лужності – засвідчує обумовленість лужності води Карачунівського водосховища присутністю аніонів інших слабких кислот.

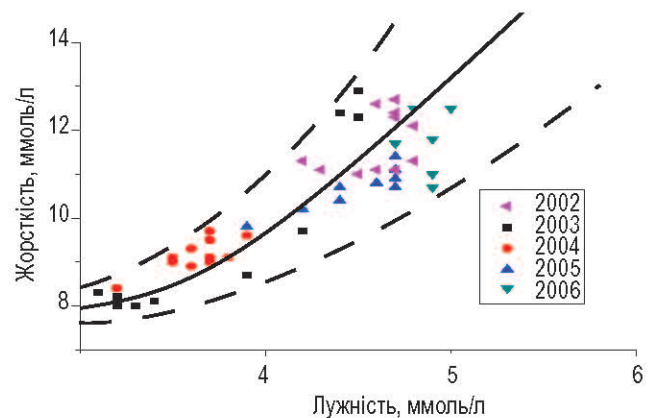


Рисунок 1 – Залежність загальної жорсткості води Карачунівського водосховища від її лужності за період 2002–2006 рр.

Додатковим свідченням такого припущення є те, що між концентраціями солей жорсткості та сульфатами у воді водосховища достатньо чітко спостерігається лінійна кореляція (рис. 2). Це свідчить, по-перше, про одночасне вимивання іонів кальцію, магнію та сульфатів з донних відкладень під дією комплексоутворюючих речовин, по-друге, про те, що донні відкладення близькі за складом до гіпсово-магнезіальних мінералів.

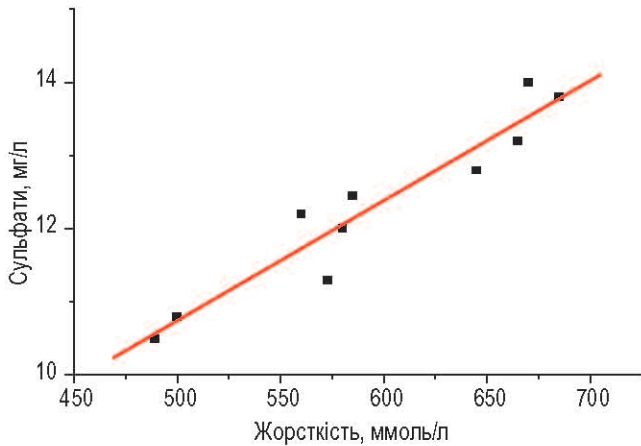


Рисунок 2 – Залежність концентрації сульфат-іонів від вмісту солей жорсткості у воді Карачунівського водосховища за період 2002–2006 рр.

Показником оперативного контролю, який свідчить про наявність у воді органічних сполук, є окислюваність води [3]. Якщо прийняти тезу про вплив здатних до комплексоутворення з іонами кальцію та магнію органічних кислот на вміст солей жорсткості у воді водоймища, то має спостерігатися відповідна кореляційна залежність поміж вмістом солей жорсткості та окислюваністю води за один і той самий період (рис. 3).

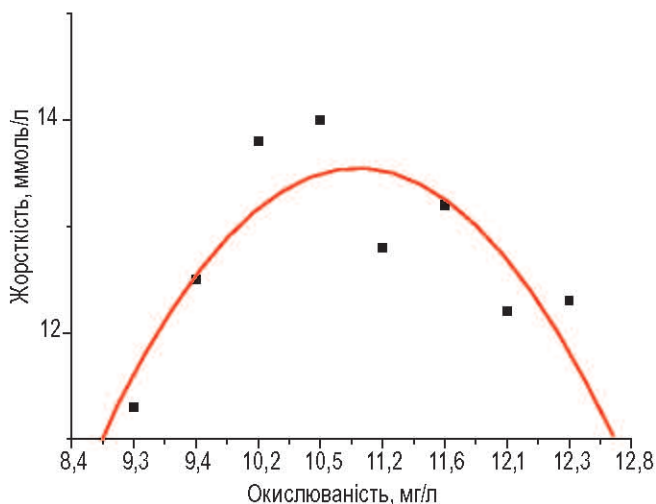


Рисунок 3 – Залежність концентрації солей жорсткості від окислюваності у воді Карачунівського водосховища за середньорічними показниками у період 1997–2006 рр.

У наведених результатах аналізу цієї залежності дійсно відслідковується достатньо чітка кореляція, яка дозволяє навіть припустити, що до досягнення деякої граничної концентрації органічних сполук у воді їх кількості не вистачає у повному обсязі для утворення комплексних сполук із солями жорсткості, а при перебільшенні цієї концентрації вони забезпечують повне утворення комплексних сполук з іонами кальцію та магнію.

Газо-хроматографічним аналізом у пробах води з Карачунівського водосховища ідентифікована наявність таких органічних сполук: гумінова кислота (ГК), етилендіамінтетраоцтова (ЕДТА) кислота та трибутилфосфат (ТБФ). Характерною особливістю цих сполук є те, що вони здатні утворювати стійкі комплексні сполуки з іонами кальцію та магнію. Таким чином, константи нестійкості водорозчинних комплексних сполук іонів кальцію і магнію мають значення [7], що наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Константи нестійкості комплексних іонів з ЕДТА

Рівняння дисоціації комплексу	K	pK
$\text{CaHEDTA}^- \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HEDTA}^{3-}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	3,51
$\text{CaEDTA}^{2-} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$2,69 \cdot 10^{-11}$	10,57
$\text{MgHEDTA}^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HEDTA}^{3-}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	2,28
$\text{MgEDTA}^{2-} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$2,04 \cdot 10^{-9}$	8,69

Потрапляння ЕДТА у воду Карачунівського водосховища відбувається, безумовно, лише зі скидами промислових підприємств, і можливим джерелом таких скидів є теплові станції підприємств збагачення бурого вугілля (м. Олександрія). Внаслідок своїх комплексоутворюючих властивостей ЕДТА здатна розчиняти та переводити у воду кальцій і магній з донних відкладень, тим самим збільшувати їх вміст у воді річок Карачунівського басейну.

ТБФ, на відміну від ЕДТА, – важко розчинна у воді сполука, яка здатна утворювати комплексні сполуки з рідкісноземельними елементами. Можливим джерелом потрапляння ТБФ у воду Карачунівського басейну є підприємства збагачення руди у м. Жовті води або талі води хвостосховища ЦГЗК, яке розташоване неподалік самого водосховища. Але внесок ТБФ у збільшення жорсткості води Карачунівського басейну не може бути значним через його замалу розчинність у воді.

Гумінова кислота, на відміну від двох попередніх органічних сполук, має природне походження – вона входить до складу бурого вугілля (20–40 %) [8], отже основним постачальником гумінової кислоти у воді річок Карачунівського басейну є ґрунтові води буровугільного родовища (м. Олександрія). Комплексоутворюючі властивості гумінової кислоти у відношенні до іонів кальцію



і магнію поки що вивчені недостатньо. За будовою молекули гумінової кислоти можна припустити, що вона здатна утворювати комплексні сполуки з іонами кальцію і магнію. Найбільший вплив гумінової кислоти на показники якості води – це забезпечення кольоровості води, яка частіше за все обумовлена фульмінними і гуміновими кислотами та їх комплексними сполуками із залізом (II і III) [9].

Достатньо чітка лінійна кореляція спостерігається між кольоровістю та окислюваністю води у Карачунівському водосховищі (рис. 4), що засвідчує таку саму суттєву залежність кольоровості води від вмісту гумінової кислоти, як у річках Дніпро та Десна.

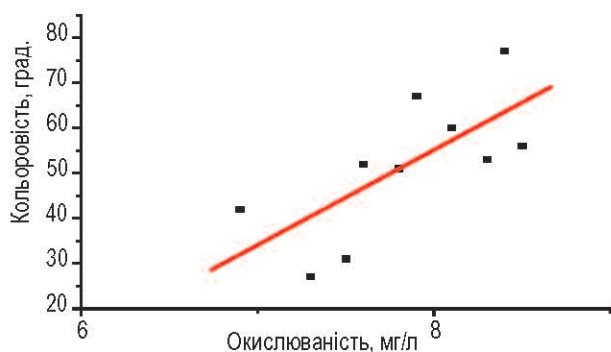


Рисунок 4 – Залежність кольоровості вихідної води Карачунівського водосховища від її окислюваності

Для зниження вмісту солей жорсткості у воді Карачунівського водосховища були випробувані різні реагенти: карбонат натрію – Na_2CO_3 , гідрокарбонат натрію – NaHCO_3 , фосфат натрію – Na_3PO_4 , фторид натрію – NaF , сульфат заліза (II) – FeSO_4 та їх різноманітні композиції. Тільки застосування Na_2CO_3 разом зі штатним коагулянтном (глиноземом) дозволяло знизити вміст солей жорсткості до нормативного рівня (<7,0 мг-екв/л). Проведений комплекс експериментальних досліджень з приводу пом'якшення вихідної води Карачунівського водосховища полягав у введенні на стадії коагуляції (разом зі штатним коагулянтном – глиноземом) Na_2CO_3 у кількості 200–1800 мг/л із забезпеченням подальшого перебування обробленої води у відстійниках протягом однієї та двох годин. При цьому порівнювалися значення загальної жорсткості вихідної води (J_0 вих., мг-екв/л) та загальної жорсткості води через одну годину (J_k кінц. мг-екв/л) та через дві години (J_k кінц., мг-екв/л) після введення Na_2CO_3 .

Результати проведеного комплексу експериментальних досліджень надані у табл. 2.

Проведені дослідження дозволили визначити, що за концентрації Na_2CO_3 більше ніж 600 мг/л досягається максимальна стабільна ефективність виведення іонів кальцію у тверду фазу на рівні 45 % і загальний вміст со-

Таблиця 2 – Вплив карбонату натрію на вміст солей жорсткості у вихідній воді Карачунівського водосховища

$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$, мг/л	J_0 вих., мг-екв/л	J_k кінц. через 1 годину, мг-екв/л	J_k кінц. через 2 години, мг-екв/л
200	10,7	9,1	8,4
300	10,5	7,6	7,0
400	10,5	7,2	6,8
500	10,5	6,7	6,3
600	10,5	6,1	5,8
700	10,5	6,3	5,9
800	10,5	6,1	5,7
900	10,4	7,3	5,9
1000	10,7	7,4	7,0
1100	10,4	6,6	5,9
1200	10,4	6,7	5,8
1300	10,4	6,4	5,9
1400	10,4	7,3	5,8
1500	10,4	6,2	5,7
1600	10,5	7,0	6,4
1700	10,5	7,4	6,1
1800	10,5	7,4	6,8

лей жорсткості на нормативному рівні. Залежність ефективності виведення з вихідної води солей жорсткості від концентрації карбонату натрію наведено на рис. 5.

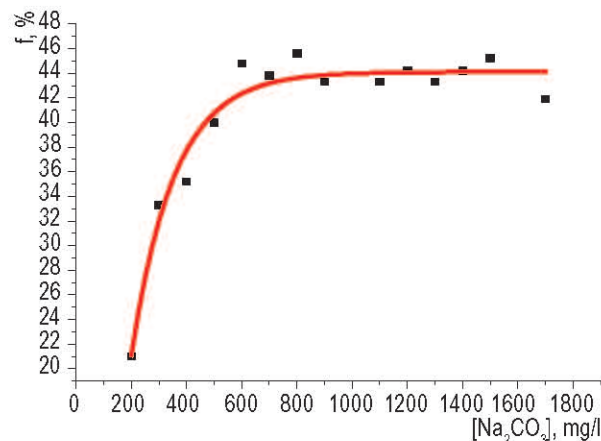


Рисунок 5 – Залежність ефективності виведення з вихідної води солей жорсткості від концентрації карбонату натрію за дві години обробки

Привертає увагу той факт, що виключно води двох притоків р. Інгулець – р. Зелена та р. Жовта – обумовлюють підвищений вміст сульфат-іонів у воді водосховища (рис. 6). Безумовно, це пов'язано з неочищеними скидами гірничо-збагачувального виробництва м. Жовті води, на якому використовується сірчана кислота, та свідчить про відсутність належного контролю з боку екологічної інспекції за такими скидами у відкриті водойми; сульфати та ре-

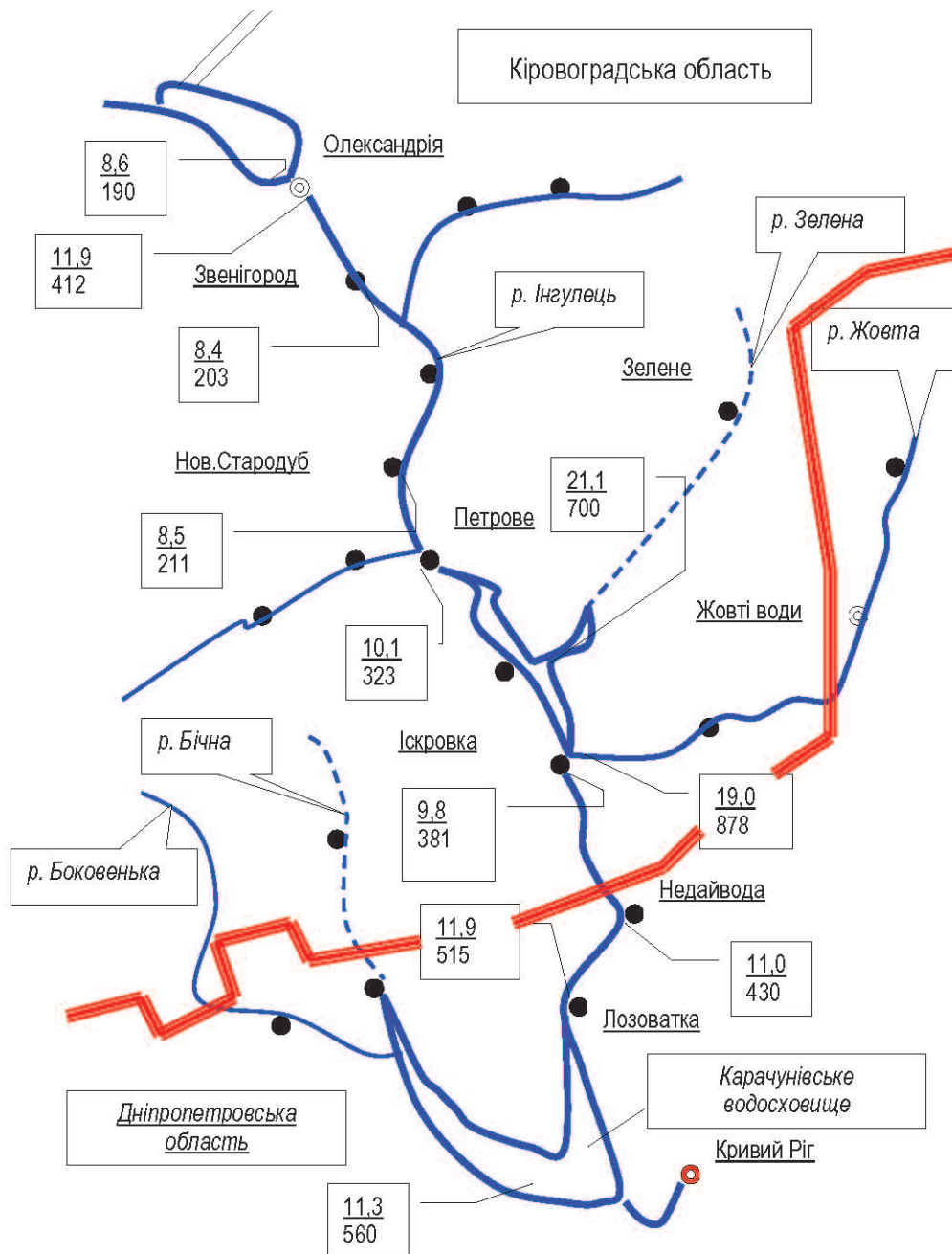


Рисунок 6 – Схема басейну формування Карачунівського водосховища: в чисельнику наведено вміст солей жорсткості (мг-екв/л), в знаменнику – концентрація сульфатів (мг/л)

човини органічного походження разом з талими водами хвостосховища центрального гірничо-збагачувального комплексу (ЦГЗК), яке розташоване всього в кількох кілометрах від Карачунівського водосховища. Для зниження вмісту сульфат-іонів у воді Карачунівського водосховища доцільно розглянути питання щодо створення у гирлах зазначених річок фільтруючих дамб, які б забезпечували сорбційне поглинання та подальше перетворення сульфат-іонів у тверду фазу. Без вирішення цього питання неможливо сподіватися на приведення концентрації сульфат-іонів у Карачунівському водосховищі до рівня нормативних вимог.

Таким чином, проведений комплекс експериментальних досліджень з пом'якшення вихідної води Карачунівського водосховища дозволив встановити, що через присутність у воді водосховища комплексоутворюючих сполук (ЕДТА, ГК) для ефективного виведення іонів кальцію у тверду фазу на стадії коагуляції необхідно разом зі штатним коагулянтном (глиноземом) вводити карбонат натрію (700–800 мг/л) із забезпеченням перебування обробленої води у відстійниках не менше двох годин. Це призведе до суттєвого зменшення концентрації солей жорсткості, а їх вміст у питній воді буде відповідати нормативним вимогам.



Але реалізація такої стадії обробки води для зменшення вмісту солей жорсткості при середньому виробництві питної води на Карачунівському водопідготовчому комплексі (110000 м³ на добу) потребує чималих витрат карбонату натрію – 88 т на добу, або більше ніж 32000 т на рік.

Слід узяти до уваги, що реальна потреба у питній воді для приготування їжі та напоїв становить значно менший об'єм для Карачунівського водопідготовчого комплексу (всього – 2000 м³ на добу) та розглянути питання щодо розробки технології виробництва питної води високої якості у визначених обсягах з подальшою організацією доставки її до споживачів. Такий шлях забезпечення населення високоякісною питною водою вже реалізується у ряді міст України, зокрема у м. Харкові, та гарантує надання споживачам високоякісної питної води у необхідних для приготування їжі та напоїв потребах з розрахунку до 5 л на добу на одного мешканця, а також є запорукою уникнення захворювань населення з приводу неякісної питної води.

ВИСНОВКИ

1. Доведене погіршення якості води у поверхневому джерелі (на прикладі Карачунівського водосховища) через притоки р. Інгулець – р. Зелена та р. Жовта, які обумовлюють підвищений вміст сульфат-іонів (скиди гірничозбагачувального виробництва, м. Жовті води), а також потрапляння сульфатів та речовин органічного походження (талі води хвостосховища ЦГЗК, м. Кривий Ріг).

2. За існуючою технологією виробництва питної води отримується вода господарсько-питного призначення з підвищеним вмістом домішок (загальна жорсткість – до 15,0 мг-екв/л; сульфати – до 700 мг/л; загальний солеміст – до 1700 мг/л), що значно перевищує вимоги нормативних документів (загальна жорсткість – до 7,0 мг-екв/л; сульфати – до 500 мг/л; сухий залишок – до 1000 мг/л).

3. Розроблено рекомендації з усунення цих недоліків та покращення якості питної води в умовах Карачунівського водопровідного комплексу шляхом введення у воду на стадії коагуляції разом зі штатним коагулянтом (глиноземом) карбонату натрію у кількості

700–800 мг/л із забезпеченням перебування обробленої води у відстійниках не менше двох годин.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Національна доповідь про стан техногенної та природної безпеки в Україні у 2006 році. – К.: 2007. – 236 с.
2. **Линник, П.Н.** Причины ухудшения качества воды в Киевском и Каневском водохранилищах / П.Н. Линник // Химия и технология воды. – 2003. – 25 т. № 3. – С. 384–403.
3. **Белан, Ф.И.** Водоподготовка / Ф.И. Белан. – М.: Энергия, 1980. – 256 с.
4. Технологічний регламент Карачунівського водопровідного комплексу. – ДПП «Кривбасводопостачання», 2007. – 100 с.
5. **Кумок, В.Н.** Производство растворимости / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.
6. **Слепцов, Г.В.** Экологические технологии умягчения воды / Г.В. Слепцов, Р.Б. Ибрагимов // Збірка доповідей Міжнародного конгресу «ЕВТЕВК». – 2007. – 22–26 травня. – С. 100–103.
7. **Кульский, Л.А.** Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Т. 1. / Л.А. Кульский, И.Т. Горонковский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. – К.: Наукова думка, 1980. – 680 с.
8. **Запольский, А.К.** Знебарвлення природних поверхневих вод для питних потреб / А.К. Запольский // Вода і водоочисні технології. – 2007. – № 4. – С. 23–27.
9. Исследование природы цветности природных и питьевых вод Днепровской и Деснянской водопроводных станций: отчет о НИР; науч. рук. Н.Ф. Фалендыш. – К.: ИКХХВ НАН Украины, 1995. – С. 36–42.
10. **Гончарук, В.** Знесолена вода і життєдіяльність організмів / В. Гончарук, В. Архипчук // Вісник НАН України. — 2002. — № 9. — С. 45–48. — Бібліогр.
11. **Гончарук, В.** Комплексна оцінка якості фасованих вод / В. Гончарук, В. Архипчук, Г. Терлецька, Г. Корчак // Вісник НАН України. – 2005. – № 3. – С. 47–58.

Поступила в редакцію 03.09.2009

На основе проведенного ретроспективного анализа определены основные причины ухудшения качества питьевой воды при использовании воды поверхностных источников как исходной в системах с традиционной схемой водоподготовки. Разработаны рекомендации по устранению существующих недостатков для улучшения качества питьевой воды для действующих систем водоподготовки.

Based on retrospective analysis the principal causes of drinking water quality deterioration were determined at using surface sources water as the original systems with the traditional scheme of water preparing. Recommendations aim at eliminating the existing lacks and improving drinking water quality under the current water-preparation systems were developed.