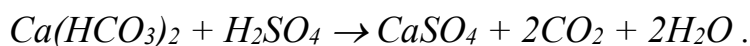


## Тема 5 Стабільність води оборотних систем

1. Підкислення як метод запобігання карбонатних відкладень.
2. Особливості процесу із застосування сірчаної кислоти.
3. Визначення лужності оборотної води.
4. Рекарбонізація.
5. Фосфатна обробка води.
6. Стабілізаційна обробка води фільтруванням через мармур і магномасу

1. Підкислення – відноситься до числа найбільш розповсюджених методів запобігання карбонатних відкладень при експлуатації систем оборотного водопостачання.

При обробці води кислотою частина солей карбонатної твердості переводиться в еквівалентну кількість солей некарбонатної твердості добре розчинних у воді, які при звичайних умовах не випадають в осад:



При цьому, як видно з приведених рівнянь реакції, по-перше, знижується концентрація бікарбонатних іонів, що обумовлює зменшення необхідної кількості рівноважної вуглекислоти, а по-друге, виділяється при цій реакції вільна вуглекислота, що сприяє стабілізації бікарбонатів, які залишаються у воді після підкислення.

Метод підкислення застосовується у всьому діапазоні величин, що зустрічаються в практиці експлуатації, лужності і твердості природних вод, а також коефіцієнтів концентрування солей у системах оборотного водопостачання.

При підкисленні утворення карбонатних відкладень досягається при значно менших, чим при рекарбонізації чи фосфатації, витратах додаткової води, що можуть бути зведені до величин, достатніх лише для компенсації неминучих втрат води із системи на випаровування і знесення.

2. Принципове обмеження на величину  $K_y$  при підкисленні, а отже, на витрату додаткової води, накладається лише для запобігання сульфатних відкладень при підкисленні сірчаною кислотою. Сульфат кальцію (гіпс) не

випадає в осад, якщо добуток активних концентрацій іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  в оборотній воді не перевищує добуток розчинності сульфату кальцію:

$$f^2 C_{\text{Ca}^{2+}} \times C_{\text{SO}_4^{2-}} \times k_{\text{к.с.}}^2 < \ddot{D}_{\tilde{Na}\tilde{SO}_4} \leftarrow 2,4 \times 10^{-5}$$

$f$  (коефіцієнт активності) залежить від  $\mu$  (іонної сили розчину, г-іон/л). Звичайно  $\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2)$ , де  $C_1, C_2, + \dots + C_n$  - концентрація окремих іонів у розчині, г-іон/л;  $Z_1, Z_2, + \dots + Z_n$  - валентність тих же іонів.

Кучеренко пропонує іонну силу розчину вважати з обліком  $K_{\text{к.с.}}(K_y)$

$$\mu = \frac{K_{\text{к.с.}}}{2} \left[ (C_{\text{Cl}}' + C_{\text{HCO}_3} + C_{\text{Na}}) + 4(C_{\text{Ca}} + C_{\text{Mg}} + C_{\text{SO}_4}) \right],$$

де  $\tilde{N}_{\text{HCO}_3}, \tilde{N}_{\text{Na}}, \tilde{N}_{\text{Mg}}, \tilde{N}_{\tilde{Na}}, \tilde{N}_{\text{Cl}}, \tilde{N}_{\text{SO}_4}$  - концентрації іонів в додатковій воді, г/іон-л;

При підкисленні сірчаною кислотою:

$$C_{\text{Cl}}' = C_{\text{Cl}}; \quad C_{\text{SO}_4}' = C_{\text{SO}_4} + \frac{D_{\text{к}}}{98000} \times \frac{C_{\text{к}}}{100},$$

При підкисленні соляною кислотою:

$$C_{\text{SO}_4}' = C_{\text{SO}_4}; \quad C_{\text{Cl}}' = C_{\text{Cl}} + \frac{D_{\text{к}}}{36500} \times \frac{C_{\text{к}}}{100},$$

Таблиця 1.3 - Коефіцієнти активності двовалентних іонів при різних  $\mu$

$\mu$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13
$f$	0,67	0,58	0,53	0,50	0,47	0,45	0,43	0,41	0,39	0,38	0,36	0,35	0,34

Необхідна гранично припустима величина  $K_{\text{к.с.}}$  при підкисленні сірчаною кислотою визначається методом послідовних наближень, ітерацій.

При підкисленні оборотної охолоджуючої води  $D_{\text{к}}$ , мг/л в розрахунку на додаткову воду визначають у такий спосіб:

$$D_{\text{кис}} = e_{\text{кис}} (L_{\text{доод}} - \frac{L_{\text{об}}}{K_y} ) / \frac{100}{C_{\text{кис}}} , \text{ мг/л}$$

$e_{\text{кис}}$  - еквівалентна вага кислоти, мг-екв/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -49,  $\text{HCl}$ -36,5;

$L_{\text{доод}}$  - лужність додаткової води, мг-екв/л;

$L_{\text{об}}$  – лужність оборотної води, що встановлюється при обробці води кислотою, мг-екв/л;

$C_{\text{кис}}$  - вміст кислоти в технічному продукті, %;

$K_y$  - коефіцієнт концентрування (улітворювання) солей, що не випадають в осад, обумовлений  $K_y = \frac{P_2 + P_3}{P_2 + P_3}$ .

3. Як визначити лужність оборотної води, що встановлюється при обробці води кислотою?

Формула вмісту рівноважної вуглекислоти у воді (звідси виведений індекс Ланжельє, DFI і т.п.):  $(\text{CO}_2)_{\text{рівн.}} = \frac{k_2}{k_1 \times \Delta D_{\text{CaCO}_3}} \times f_{\text{HCO}_3}^2 \times f_{\text{Na}} \left[ \text{HCO}_3^- \right]^2 \times \left[ \text{Na}^{2+} \right]$ .

Вміст  $\text{CO}_2$  в оборотній воді визначається так:

$$(\text{CO}_2)_{\text{об.}} = \frac{100 - D}{100} \times (\hat{N}I_2)_{\text{і оі ө.}} + \frac{D}{100} \left[ (\hat{N}I_2)_{\text{äî ä.}} + (\hat{N}I_2)_n \right] ,$$

$(\text{CO}_2)_{\text{охол.}}$  і  $(\text{CO}_2)_{\text{доод.}}$  - вміст  $\text{CO}_2$  у воді, що відповідно пройшла градирню (охолодженої) і в додаткової, мг/л;

$P$  - підпиток;

$(\text{CO}_2)_n$  - кількість  $\text{CO}_2$ , що виділяється в результаті підкислення води, мг/л.

$$(\text{CO}_2)_n = 44 \left( \ddot{E}_{\text{äî ä.}} - \frac{D - D_1}{D} \ddot{E}_{\text{î á.}} \right)$$

Концентрація кальцію, мг-екв/л, в оборотній воді при рівноважному режимі

$$Ca_{\text{об}} = \frac{D}{D - D_1} \times \hat{N}a_{\text{äî ä.}} ,$$

де  $Ca_{\text{доп}}$  – концентрація кальцію в додатковій воді, мг-екв/л.

Спільне рішення вищевказаних рівнянь приводить до наступної формули для визначення  $L_{\text{об}}$ , що відповідає стабільності води:

$$L_{\text{об}} = 0,1 N_0 \sqrt{4,84 N_0^2 (P - P_1)^2 + (100 - P)(CO_2)_{\text{охол}} + P(CO_2)_{\text{доп}} + 44 L_{\text{доп}} P} - 0,22 N_0^2 (P - P_1),$$

$$N_0 = \frac{\psi}{\sqrt{K_y (Ca)_{\text{доп}}}}$$

де

$\psi$  - величина, що залежить від загального солевмісту оборотної води і температури охолодженої води (табл. 1.2).

Якщо умови  $Ca^{2+} + SO_4^{2-} < A \tilde{D} Na_2SO_4$  не витримуються, то

необхідно передбачати продувку, величина якої забезпечить виконання цієї умови.

4. Рекарбонізація. Дозу двоокису вуглецю  $D_{CO_2}$ , мг/л, у розрахунку на витрату оборотної води варто визначати по формулі

$$D_{CO_2} = \left( \frac{L_{\text{доп}} K_y}{N_0} \right) - (100 - P) \frac{(CO_2)_{\text{охол}}}{100} - \frac{P(CO_2)_{\text{доп}}}{100}$$

Введення димових газів, очищених від золи, чи газоподібного двоокису вуглецю в оборотну воду варто передбачати за допомогою газодувок через барботажні труби чи водоструминні ежектори.

Витрата димових газів  $q_{\text{д.г.}}$ , м<sup>3</sup>/год, при нормальному атмосферному тиску 0,1 Мпа (1 кгс/см<sup>2</sup>) і температурі 0°C варто визначати по формулі:

$$q_{\text{д.г.}} = 10^4 D_{CO_2} q_{\text{охл.}} / C_{CO_2} \beta_{\text{вик.}} \gamma,$$

де  $q_{\text{охл.}}$  – витрата оборотної води, м<sup>3</sup>/год;

$C_{CO_2}$  – вміст CO<sub>2</sub> у димових газах, % по об'єму, визначається за

даними аналізу димових газів. При відсутності цих даних допускається приймати вміст CO<sub>2</sub> у димових газах від спалювання: вугілля – 5-8%; нафти і

мазуту – 8-12%; доменного газу – 15-22%; при введенні у воду чистого газоподібного двоокису вуглецю приймається рівним 100%.

$\beta_{\text{вик.}}$  - ступінь використання двоокису вуглецю, %, прийнята при введенні її у воду за допомогою водоструминних ежекторів, рівної 40-50%, за допомогою газодувок і барботажних труб – 20-30%;

$\gamma$  - об'ємна вага димових газів при нормальному атмосферному тиску і температуру 0°C, гс/м<sup>3</sup> (при відсутності фактичних даних допускається приймати 2000гс/м<sup>3</sup>).

При введенні димових чи газів газоподібного двоокису вуглецю в оборотну воду за допомогою газодувок барботажні труби варто занурювати під шар води не менше 2 м. При використанні водоструминних ежекторів варто насичувати димовими газами чи двоокисом вуглецю частину оборотної води, що потім змішується з всім обсягом води.

Кількість води  $Z_{об.}$ , % загальної витрати оборотної води, що повинне бути пропущене через водоструминні ежектори, варто визначати по формулі:

$$Z_{об.} = 10^6 \frac{D_{CO_2}}{M_{CO_2}} C_{CO_2} \beta_{вик.},$$

де  $M_{CO_2}$  – розчинність двоокису вуглецю у воді, мг/л, при даній температурі і парціальному тиску 0,1Мпа (1кгс/см<sup>2</sup>), приймається по табл.4 додатка 12 [5].

Пристрою для розчинення у воді двоокису вуглецю і транспортування води, насиченою двоокисом вуглецю, повинні прийматися зі стійких проти корозії матеріалів.

При розрахунку дози двоокису вуглецю необхідно задатися величиною продувки  $P_3$  і визначити добавку води  $P$ .

Якщо при заданій продувці величина  $Z_{об}$  вийде недоцільною по техніко-економічним розрахункам, то варто збільшити продувку чи застосувати інший метод стабілізаційної обробки води – підкислення чи фосфатацію.

5. Фосфатна обробка води. Концентрація фосфатного реагенту (триполіфосфату чи гексаметофосфату натрію в розрахунку на  $P_2O_5$  в оборотній воді повинна підтримуватися рівною 1,5-2 мг/л. При цьому в

розрахунку на витрату додаткової води необхідна доза реагенту повинна складати 1,5-2,5 мг/л по  $P_2O_5$  чи 3-5 мг/л по товарному продукту.

При обробці води фосфатацією для попередження осадоутворення слід передбачати продукту  $P_3$ , %, обумовлену по формулі:

$$P_3 = \frac{E}{\hat{E}^{0.5}} - P_2,$$

де  $K_{y.gr.}$  – граничний коефіцієнт упарювання води, обумовлений по формулі:

$$K_{y.gr.} = (2 - 0,125 L_{dod}) (1,4 - 0,01 t_l) (1,1 - 0,01 T_{dod}),$$

де  $t_l$  – температура води оборотної до охолодження, °C;

$T_{dod}$  – твердість загальна додаткової води, мг-екв/л.

Значення  $P_1$  і  $P_2$  приймаються згідно п.11.9 [5 с.68]. Метод фосфатації варто застосовувати при  $K_{y.gr.} > 1$  і величині продукту доцільної по техніко-економічним розрахункам. При величинах  $K_{y.gr.} < 1$  слід застосовувати підкислення чи комбіновану фосфатно-кислотну обробку води.

Комбінована фосфатно-кислотна обробка. При комбінованій фосфатно-кислотній обробці води дозу кислоти  $D_{кис.}$ , мг/л, у розрахунку на витрату додаткової води варто визначати по формулі:

$$D_{кис.} = 100 e_{кис.} (L_{dod} - L_{dod.gr.}) / C_{кис.},$$

де  $L_{dod.gr.}$  – гранична величина лужності додаткової води, мг-екв/л, при якій запобігання карбонатних відкладень при заданих умовах ( $t_l$ ,  $K_y$  і  $T_{dod}$ ) досягається фосфатацією, визначається по формулі:

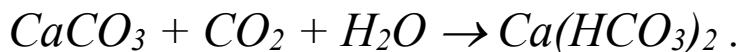
$$L_{dod.gr.} = 16 - K_y / 0,125 \times (1,4 - 0,01 t_l) \times (1,1 - 0,01 T_{dod}).$$

Метод комбінованої фосфатно-кислотної обробки води варто застосовувати при

$$0 < L_{dod.gr.} < L_{dod}.$$

При  $L_{\text{дод.гр.}} > L_{\text{дод.}}$  слід передбачати тільки фосфатацію, при  $L_{\text{дод.гр.}} < 0$  – підкислення.

6. При фільтруванні води через дроблений мармур і напівобпалений доломіт (магномасу) проходить наступна реакція:



При фільтруванні води через мармурову крихту карбонатна твердість води збільшується еквівалентно кількості зв'язаної агресивної вуглекислоти (на 1 мг/л карбонатна твердість збільшується на 0,046 мг-екв/л). Для стабілізаційної обробки води варто застосовувати мармурову крихту без домішок окислів заліза у вигляді відсортованого зернистого матеріалу з крупністю зерен 1-2мм.

Таблиця 1.4 - Тривалість контакту

Вміст у воді агресивної CO <sub>2</sub> у мг/л	5	10	20	30	40	50
Тривалість контакту, год.	0,6	0,7	0,9	1,7	3,2	4,5

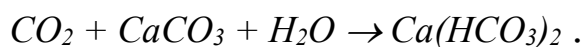
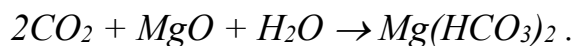
Стабілізаційну обробку води фільтруванням через мармур не рекомендується застосовувати при карбонатній твердості більш 2,5-3 мг-екв/л (занадто громіздкі фільтри потрібні при цьому). Залізо необхідно з води видаляти до фільтрів з мармуровою крихтою (покривається плівкою з'єднань заліза, що не змивається при промиванні фільтрів). Щоб уникнути цементування мармурового завантаження фільтри потрібно періодично промивати водою знизу вгору для розширення фільтруючого шару.

Теоретична витрата мармурової крихти на 1г агресивної вуглекислоти, що зв'язується - 2,3г, практично ж 2,7-3,0г.

Більш інтенсивно зв'язується вуглекислота при фільтруванні води через зернисте завантаження магномаси, наполовину обпаленого доломіту MgO·CaCO<sub>3</sub>. Вимоги до магномаси:

- 1) крупність зерен – 1-3мм (менше 1мм – не більше 5%, більше 3мм – не більше 15%, у тому числі більше 5мм – не більше 1%);
- 2) об'ємна (насипна) вага – 1000-1100кг/м<sup>3</sup>;
- 3) вміст MgO більше 22%, вміст CaCO<sub>3</sub> – не більш 65%, вміст сторонніх домішок не більше 8% (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- 4) магномаса не повинна містити домішок, що погіршують органолептичні показники води.

Зв'язування агресивної вуглекислоти магномасою відбувається в основному за рахунок реакції  $\text{CO}_2$  з  $\text{MgO}$  менше ніж  $\frac{1}{4}$   $\text{CO}_2$  реагує з  $\text{CaCO}_3$ .



При зв'язуванні 1 мг агресивної вуглекислоти карбонатна твердість підвищується на 0,027-0,03мг-екв/л. Швидкість фільтрування через магномасу не слід приймати більш 50м/ч. Погано – при низькій температурі (менше 3°C). Рекомендується встановлювати на лініях гарячого водопостачання. При питному водопостачанні – відбирати проби води на санітарно-бактеріологічний аналіз.

### **Питання для самоконтролю**

1. Для чого виконується стабілізаційна обробка?
2. 2. які реагенти застосовують для стабілізаційної обробки води?
3. 3. як обробляти воду сірчаною кислотою?
4. Які процеси відбуваються при фосфатній обробці?
5. Які вимоги ставляться до магномаси?