## Журнал Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение №7 (18) 2009 г.

Данной статьей редакция открывает цикл статей по программированному расчету процессов водоподготовки

## Программированный расчет известкования и коагуляции воды

Д.т.н., профессор МЭИ Очков В.Ф.

Один из способов снижения щелочности и побочно жесткости воды является известикование — дозирование в воду гашеной извести  $Ca(OH)_2$ . Если при этом исходная вода содержит коллоидные органические примеси, то процесс известкования совмещают с процессом коагуляции — дозированием в воду сернокислого железа  $Fe_3(SO_4)_2$ .

На рис. 1 показан сайт Интернета, с помощью которого можно рассчитать равновесные концентрации ионов в воде, подвергнутой коагуляции и известкованию [1].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Чтобы существенно снизить и жесткость воды, нужно применить содо-известкование. Но эта технология не получила широкого распространения в водоподготовке из-за дороговизны соды.

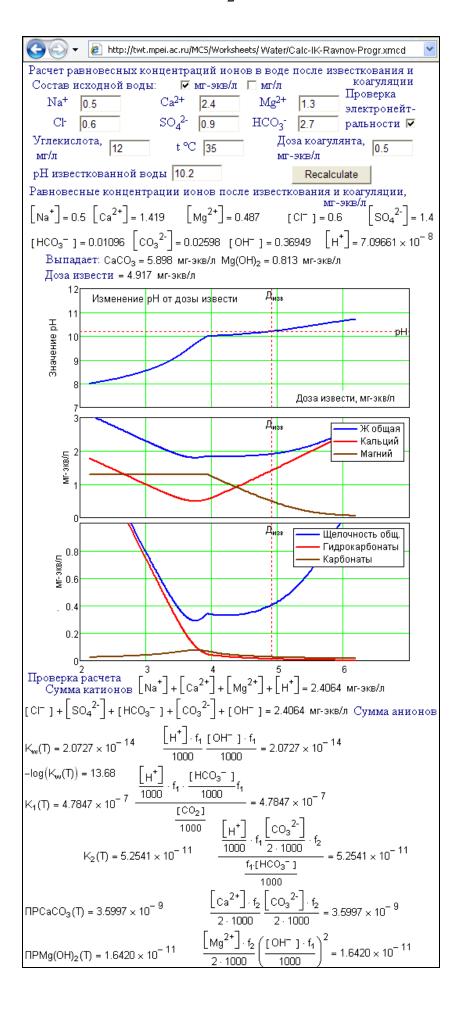


Рис. 1. Сайт по расчету известкования и коагуляции Исходными данными для расчета являются:

• Ионный состав исходной воды; при этом можно вводить как эквивалентные (мгэкв/л)<sup>2</sup> так и массовые (мг/л) концентрации и при необходимости вести
дополнительный контроль за соблюдением правила электронейтральности –
сумма эквивалентных концентраций катионов (натрия, кальция и магния)
должна быть равна аналогичной сумме по анионам (хлориды, сульфаты и
гидрокарбонаты). Эти данные можно брать из сайта, показанного на рис. 2, или
непосредственно из анализа воды, которую планируется подвергнуть
известкованию и коагуляции;

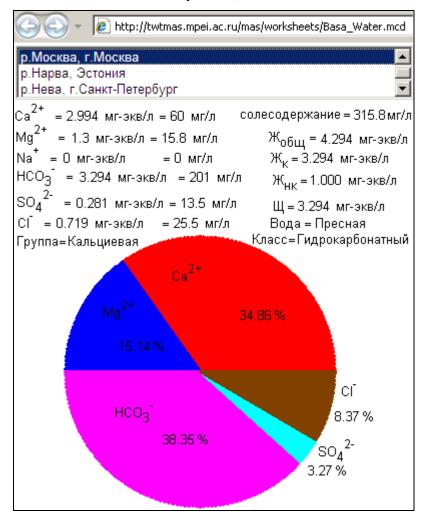


Рис. 2. Сайт по составу вод поверхностных источников

• Концентрация углекислоты в исходной воде  $(M\Gamma/\pi)^3$ ;

 $^{2}$  Правильнее, конечно, мг-экв/дм $^{3}$ , но литры тут в ходу и из-за того, что л написать проще, чем дм $^{3}$ . Эта величина зависит от рН и концентрации гидрокарбонатов в воде, но мы условно будем считать концентрацию  $CO_{2}$  независимой величиной.

- Температура воды, подвергающейся известкованию и коагуляции; для ускорения химический реакций, протекающих при известковании и коагуляции, желательно держать эту температуру более высокой; но тут а) возможны нежелательные тепловые и, следовательно, финансовые потери (воду нужно нагревать, а потом охлаждать), б) известкование и коагуляция это, как правило, этап предварительной обработки воды, предшествующий основной обработке ее на ионитах или пропуску через мембраны, где высокая температура нежелательна по условию термостойкости материалов и даже по такому соображению будет слишком жарко в помещении, где установлены ионитные фильтры и/или мембранные установки. Из-за этого температуру при известковании и коагуляции выбирают на уровне 30 40 °C;
- Доза коагулянта, которую рассчитать практически невозможно и которую устанавливают с помощью пробных коагуляций добавлением в исходную воду разных доз коагулянта и замером остаточной перманганатной окисляемости воды (или ТОС total organic carbon, общего органического углерода);
- Значение рН известкованно-коагулированной воды. В качестве исходных данных нужно, конечно, брать не эту величину, а дозу извести, но расчет у нас построен так, что доза извести рассчитывается в зависимости от заданного значения рН. Если известкование совмещают с коагуляцией, то в качестве коагулянта используют сернокислое железо и значение рН держат на уровне 10-10,5. Коагуляция при более низких значениях рН (7-8) требует иных коагулянтов – сернокислого алюминия или различных оксихлоридов алюминия. После ввода новых или корректировки старых исходных данных посетитель сайта, показанного на рис. 1, должен нажать кнопку Recalculate. После этого эти новые данные отправляются на сервер кафедры Технологии воды и топлива МЭИ, там обрабатываются с помощью программы Mathcad Calculation Server [2], а ответ отправляется посетителю сайта - см. цифры на рис. 1 после слов «Равновесная концентрация...» (ниже кнопки Recalculate). Кроме цифр (ионный состав обработанной воды, количество выпадаемого из воды карбоната кальция и гидрата окиси магния, а также доза извести, обеспечивающая заданное значение рН), посетителю сайта выдаются и графики, на которых можно видеть изменение параметров процесса в зависимости от дозы извести. На графиках виден излом при

Посетителю сайта нет особой нужды вникать в технику счета — он может просто убедиться, что расчет ведется правильно. Он сводится к решению довольно сложной системы нелинейных алгебраических уравнений, описывающих следующие химические равновесия в известкованной и коагулированной воде:

- 1) уравнение (условие, равенство) электронейтральности;
- 2) ионное произведение воды, описываемое константой K<sub>w</sub>;
- 3) углекислотное равновесие, описываемое двумя константами  $K_1$  (углексислый газ  $\leftrightarrow$  гидрокарбонаты) и  $K_2$  (гидрокарбонаты  $\leftrightarrow$  карбонаты);
- 4) растворимость в воде CaCO<sub>3</sub>, описываемое константой ПРСаCO<sub>3</sub>;
- 5) растворимость в воде Mg(OH)<sub>2</sub>, описываемое константой ПРMg(OH)<sub>2</sub>.

Кроме того, нужно учитывать, что в уравнениях присутствуют как концентрации ионов (c) так и их активности (a). Эти параметры растворенных веществ связаны соотношением  $a = f \cdot c$ , где f — фактор активности, зависящий от ионной силы раствора, заряда растворенного иона и температуры.

На сайте, показанном на рис. 1, посетитель, сравнивая пары цифр, помещенные после слов «Проверка расчета» (заданная константа и ее рассчитанное значение), может убедиться, что вышеописанные уравнения решены правильно: после подстановки в них найденных значений неизвестных (концентрации ионов) уравнения превращаются в тождества<sup>4</sup>.

Как ведется данный расчет!?

Он начинается вводом в расчет функций, возвращающих вышеперечисленные константы  $K_w$ ,  $K_1$ ,  $\Pi P Ca CO_3$  и  $\Pi P Mg (OH)_2$  в зависимости от температуры, а также значения фактора активности ионов (f) в зависимости от температуры (T), ионной силы раствора ( $\mu$ ) и заряда иона (z) – см. рис. 3.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> В формулах проверки расчета (см. нижнюю часть рис. 1) и в самом расчете (см. далее рис. 5) коэффициенты 1000 и 2 необходимы для пересчетов мг-эквивалентов в эквиваленты и эквивалентов в моли.

$$\begin{array}{c} \frac{-4780.13}{T \, \text{K}^{-1}} - 0.019559 \big( T \, \text{K}^{-1} \big) + 7.8560 & \text{Ионное произведение воды} \\ \text{K}_{\text{W}}(T) \coloneqq 10 & \frac{-2513.98}{T \, \text{K}^{-1}} - 0.023122 \big( T \, \text{K}^{-1} \big) + 8.9632 & \text{Константы} \\ \text{Диссоциации} & \text{углекислоты} \\ \frac{-3287.20}{T \, \text{K}^{-1}} - 0.028377 \big( T \, \text{K}^{-1} \big) + 9.1324 & \text{по двум ступеням} \\ \text{К}_{2}(T) \coloneqq 10 & T \, \text{K}^{-1} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Произведение} & 1478.305 \left( \frac{1}{T \, \text{K}^{-1}} - 0.003356 \right) - 53.765 \left( \frac{298.15}{T \, \text{K}^{-1}} - 1 - \ln \left( \frac{298.15}{T \, \text{K}^{-1}} \right) \right) \\ \text{Произведение} & 1476.305 \left( \frac{1}{T \, \text{K}^{-1}} - 0.003356 \right) - 57.854 \left( \frac{298.15}{T \, \text{K}^{-1}} - 1 - \ln \left( \frac{298.15}{T \, \text{K}^{-1}} \right) \right) \\ \text{ПРМg}(\text{OH})_{2}(T) \coloneqq 0.1995 \times 10^{-10} \, \text{e} \\ \end{array}$$

Рис. 3. Константное обеспечение расчетов

Особо следует сказать о константе  $K_w$ , о ионном произведении вода  $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ . На рис. 3 представлена упрощенная зависимость  $K_w$  от температуры при атмосферном давлении. Более полная зависимость  $K_w$  как от температуры, так и от давления воды определяется формуляцией Международной ассоциации по свойствам воды и водяного пара (www.iapws.org [3]). На рис. 4 показан сайт, где можно изменить значения давления и температуры и получить новое рассчитанное значение  $K_w$ , видя заодно все формулы и промежуточные данные.

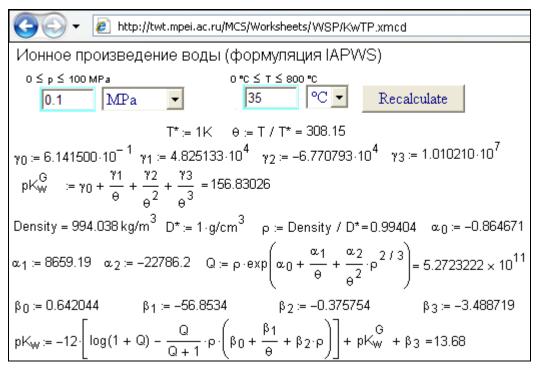


Рис. 4. Сайт по расчету K<sub>w</sub> воды и водяного пара (скачать Mathcad 14-файл >>>)

Ядром расчета равновесных концентраций ионов в воде после известкования и коагуляции является пользовательская функция с именем C, показанная на рис. 5.

$$\begin{split} &C\left(\text{Uoh},\text{pH},\text{T},\text{$\mathcal{A}_{\text{K}}\right) = \boxed{} \\ &\text{Na} = \text{Uoh}_{0}, \quad \text{CI} = \text{Uoh}_{3}, \quad \text{SO}_{4} = \text{Uoh}_{4} + \text{$\mathcal{A}_{\text{K}}$, $CO}_{2\_\text{MO}} = \frac{\text{Uoh}_{6}}{44}, \quad \mu = 0.001, \quad \mu_{1} = 2\mu \\ &\text{while} \quad \left| \frac{\mu - \mu_{1}}{\mu} \right| > 2\% \\ &\text{If}_{1} = f\left(T, \mu, 1\right), f_{2} = f\left(T, \mu, 2\right) \\ &\text{Mg} = \left| \text{aH} = 10^{-\text{pH}}, \text{H} = 1000 \frac{\text{aH}}{f_{1}}, \quad \text{aOH} = \frac{K_{\text{W}}(T)}{\text{aH}}, \quad \text{OH} = 1000 \frac{\text{aOH}}{f_{1}}, \quad \text{aMg}_{\text{pas}} = \frac{\text{IPMg}(\text{OH})_{2}(T)}{\text{aOH}^{2}} \\ &\text{Mg}_{\text{pas}} > 2000 \frac{\text{aMg}_{\text{pas}}}{f_{2}} \\ &\text{if}\left(\text{Mg}_{\text{pas}} > \text{NoH}_{2}, \text{NoH}_{2}, \text{Mg}_{\text{pas}}\right) \\ &\text{CO}_{3} = \left[\text{CO}_{3} = 0.0001, \text{"Tepeoe приближение"} \right. \\ &\text{root}\left(\text{H} + \frac{\text{IPCaCO}_{3}(T) \, 4 \times 10^{6}}{f_{2}^{2}\text{CO}_{3}} + \text{Mg} + \text{Na} - \text{OH} - \text{CI} - \text{SO}_{4} - \frac{\text{aH}f_{2}\text{CO}_{3}}{2f_{1}\text{K}_{2}(T)} - \text{CO}_{3}, \text{CO}_{3}\right) \\ &\text{Ca} = \frac{\text{IPCaCO}_{3}(T) \, 4 \times 10^{6}}{f_{2}^{2}\text{CO}_{3}}, \quad \text{HCO}_{3} = \frac{\text{aH}f_{2}\text{CO}_{3}}{2f_{1}\text{K}_{2}(T)}, \quad \text{CO}_{2} = \frac{\text{aH}f_{1}\text{HCO}_{3}}{K_{1}(T)} \\ &\mu_{1} = \mu, \quad \mu = \frac{0.5}{1000} \Big[2\left(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{SO}_{4} + \text{CO}_{3}\right) + \text{CI} + \text{Na} + \text{HCO}_{3} + \text{H} + \text{OH} \Big] \\ &\text{CaCO}_{3} = 2 \Big(\text{CO}_{2\_\text{NO}} + \text{NoH}_{5} - \text{CO}_{2} - \text{HCO}_{3} - \frac{\text{CO}_{3}}{2}\right) \\ &\text{error}(\text{"Ucxodhaa шелочность низкая!")} \quad \text{if} \quad \text{CaCO}_{3} < 0 \\ &\mathcal{A}_{\text{M}} = \text{Ca} + \text{CaCO}_{3} - \text{NoH}_{1} \\ &\text{(Na} \text{ Ca} \text{ Mg} \text{ CI} \text{ SO}_{4} \text{ HCO}_{3} \text{ CO}_{3} \text{ OH} \quad \mathcal{A}_{\text{M}} \quad f_{1} \quad f_{2} \text{ H} \text{ CO}_{2} \text{ CaCO}_{3}\right) \end{aligned}$$

Рис. 5. Пользовательская функция для расчета известкования и коагуляции

Задача решается методом последовательных приближений: задается значение ионной силы раствора  $\mu=0.001$  моль/л и далее определяются следующие величины:

- факторы активности одно- и двухзарядных ионов (f<sub>1</sub> и f<sub>2</sub>)
- концентрацию ионов магния (переменная Mg<sup>5</sup>) в обработанной воде, которая не может быть выше концентрации магния в исходной воде см. функции: if (если) в строке 7 на рис. 5; для этого последовательно рассчитываются следующие величины: активность катионов водорода в воде аН, концентрацию катионов водорода в воде Н, активность гидроксил-анионов в воде аОН, концентрацию гидроксил-анионов в воде ОН, равновесную активность катионов магния в воде аМдравн и, наконец, равновесную концентрацию катионов магния в воде Мдравн;

-

 $<sup>^5</sup>$  Эта переменная в нашей Mathcad-программе имеет имя Mg, хотя более правильно писать  ${\rm Mg}^{2+}$ . Такие сложные переменные можно вводить в расчет, заключая их в квадратные скобки (см. рис. 1). Но мы ограничимся упрощенными именами Na, Ca, Mg и т.д. чтобы не загромождать расчет.

- концентрацию карбонат-ионов в обработанной воде CO<sub>3</sub> через решение уравнения электронейтральности см. функцию гооt (корень) в строке 9 на рис. 5. Функция гооt требует первого приближения (CO<sub>3</sub> = 0,001) и возвращает значение переменной CO<sub>3</sub>, подстановка которое в выражение «сумма катионов минус сумма анионов» даст нуль.
- концентрацию ионов кальция Ca, гидрокарбонатов HCO<sub>3</sub> и углекислого газа CO<sub>2</sub> в обработанной воде.
- ионную силу раствора (воды) µ; если рассчитанное значение µ<sub>1</sub> будет отличаться от значения µ<sub>1</sub>, заданного ранее или определенного при предыдущем приближении, менее чем на 2%, то расчет будет считаться завершенным. Если же это не так, то оператор while (цикл с предпроверкой) заставит повторить расчет сделать очередное приближение.

По выходу из цикла while рассчитывается, сколько выпадает из воды карбоната кальция (переменная CaCO<sub>3</sub>). Если исходная щелочность воды слишком низкая, то значение переменной CaCO<sub>3</sub> может оказаться отрицательным, что прервет расчет сообщением об ошибке (error). Если же значение переменной CaCO<sub>3</sub> больше нуля, то рассчитывается доза извести (по балансу кальция; количество выпадаемого из воды CaCO<sub>3</sub> рассчитывается по балансу углерода в воде в разных соединениях: углекислый газ, гидрокарбонат-ион и карбонат-ион).

Имея под рукой функцию с именем С (см. рис. 5) можно легко построить графики, показанные на рис. 1. Например, график изменения значения жесткости воды в зависимости от дозы извести строится так. Изменяется значение рН от 7.5 до 10.5 с небольшим шагом и по этим значениям строится соответствующий *параметрический* график, график, по оси у которого вызывалась функция С, возвращающая сумму  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , а по оси  $x- Z_{\text{изв}}$ .

Процесс известкования и коагуляции воды, как правило, ведется в *осветлителях* — аппаратах со взвешенным слоем осадка (скоагулированная органика, карбонат кальция и гидрат окиси магния<sup>6</sup>), через который снизу—вверх проходит исходная подогретая вода с добавленным и реагирующим коагулянтом и известью.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Гидрат окиси магния в твердом виде может сорбировать из воды коллоиды окиси кремния. Для усиления этого процесса (обескремнивание воды) в воду дополнительно дозировали магнезит (магнезиальное обескремнивание) в процессе ее подготовки для котлов сверхкритического давления, где кремний строго нормируется из-за его отложения на лопатках турбин.

http://twt.mpei.ac.ru/ochkov/trenager/Turbines/3DModeles/WPE\_CH8.htm размещена трехмерная компьютерная модель осветлителя типа СКБ ВТИ<sup>7</sup>, которую можно вращать, разбирать и т.д.

В настоящее время от осветлителей во вновь сооружаемых водоподготовительных установках стали отказываться по следующим причинам:

- осветлители, как правило, сооружаются полностью на месте, что снижает качество их изготовления, повышает трудозатраты; альтернативные установки предварительной обработки воды (аппараты ультрафильтрации, например) собираются из отдельных полностью готовых модулей заводского изготовления;
- осветлители очень «капризны» и требуют тонкой ручной наладки и в период пуска и при эксплуатации;
- химики-энергетики так и не научились толком автоматизировать осветлители, чтобы они подстраивались под изменение качества исходной воды; раньше можно было держать специальный персонал для этого (лаборанты, аппаратчики), сейчас такая «роскошь» непозволительна;
- осветлители работают строго при постоянной нагрузке, их нельзя остановить на короткое время, на выходные, например;
- остро стоит вопрос об утилизации шлама осветлителей; куда его девать, если электростанция работает на газе, а не на угле, когда шлам можно сбросить в золоотвалы, да и то не всегда;
- гашеная известь плохо растворяется в воде, поэтому приходится готовить не раствор, а суспензию Ca(OH)<sub>2</sub> (известковое молоко), с которой тоже бывают всякие «заморочки» и др.

Щелочность воды можно снижать двумя «противоположными» методами:

1) Повышением значения рН воды и переводом углекислоты и гидрокарбонатов в карбонаты с последующим осаждением углерода в виде CaCO<sub>3</sub> (см. выше);

\_

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Второй распространенный тип осветлителей – осветлители ЦНИИ МПС. Во времена паровозов требовалось на станциях готовить много умягченной, осветленной воды с низкой щелочностью. Отсюда и такое внимание к осветлителям со стороны железнодорожников. Станционные осветлители вместе с паровозами долго были законсервированы на ж/д станциях. Потом все это пустили в металлолом...

2) Понижением значения рН и переводом карбонатов и гидрокарбонатов в углекислый газ с последующим его отдувом из воды. Природную воду можно, например, подвергнуть Н-катионированию или просто подкислить, добавить соляной или серной кислоты, а потом направить в декарбонизатор.

Какой способ лучше?!

Но вот другой, неожиданный аспект этой проблемы!

В настоящее время бушуют научные и политические страсти по поводу выбросов  $CO_2$  в атмосферу (Киотский протокол и прочее<sup>8</sup>).

Так вот в этом отношении перевод углекислоты и гидрокарбонатов природной воды в твердую фазу с последующей ее утилизацией оказывается более предпочтителен, чем отдув углекислоты в декарбонизаторах.

Но проблема углекислоты в атмосфере Земли не так проста и очевидна.

Тут есть два научных, вернее, научно-политических взгляда. Одни ученые утверждают, что техногенный выброс  $CO_2$  является главной причиной роста концентрации этого газа и, следовательно, средней температуры атмосферы через парниковый эффект<sup>9</sup>. Другие же ученые считают, что изменение (рост а настоящий исторический период) температуры атмосферы Земли никак не связано с деятельностью человека, а подчинено своим законам. Рост средней температуры земной атмосферы в свою очередь приводит к повышению температуры воды Мирового океана, что в свою опять же очередь снижает растворимость углекислоты в воде, которая и переходит из воды в атмосферу<sup>10</sup>... Кто тут прав, а кто неправ?! Можно вспомнить старую притчу про биолога, который исследовал блоху, положил ее на стол и хлопнул в ладоши. Блоха подпрыгнула. Исследователь задумался и сделал вывод: «Блоха слышит». Да, но где у нее орган слуха? Он оторвал у нее ноги и еще раз хлопнул в ладоши. Блоха не подпрыгнула.

 $<sup>^{8}</sup>$  В конце 2009 г. в Дании планируется подписать новое соглашение по выбросам парниковых газов.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Еще один парниковый газ – аммиак, «парниковость» которого на порядок выше, чем у углекислого газа. Основной источник аммиака на Земле – пищеварение, пардон, крупного рогатого скота. Аммиак, кстати, используется в водообработке – с его помощью, например, повышают значение рН питательной воды котлов электростанций.

 $<sup>^{10}</sup>$  Такой же примерно «подлог» мы совершили в расчете известкования и коагуляции воды: повысить значение pH воды можно за счет дозирования в нее извести. Но мы создали функцию с именем C (см. рис. 5), аргументом которой является не значение дозы извести, а значение pH воды, и которая возвращает дозу извести, создавая ложное впечатление, что рост значения pH приводит к росту дозы извести. В нашем случае легко разобраться, что это не так. Но как разобраться в том, что является причиной/следствием — рост температуры атмосферы Земли/рост концентрации  $\mathrm{CO}_2$  в атмосфере?!

Исследователь задумался и сделал вывод: «Орган слуха у блохи в ногах». Так вот, каждая из двух групп исследователей считает, что их оппоненты занимаются вышеописанным «экспериментом с блохой» — из очевидных фактов делают неверные выводы. Ученые давно бы тут уже разобрались, если бы не «мутили воду» политики и большой бизнес. Поставщики органического топлива (нефть/газ/уголь)<sup>11</sup>, естественно, стоят на стороне тех, кто считает, что человек не виноват в «перегреве» Земли. Другая же группа бизнесменов/политиков инвестируют значительные средства в альтернативные источники энергии. Они, естественно, стоят на стороне тех ученых, которые считают, что именно человека виновен в будущих глобальных земных бедах: повышение уровня Мирового океана, изменение климата и т.д.

Пока суть да дело, персонал, эксплуатирующий осветлители с известкованием, могут утверждать, что они «борются с глобальным изменением климата»! На этом даже можно зарабатывать, если принять во внимание, что в будущем в рамках нового «Киотского протокола» планируют штрафовать на 20-30 US\$ за каждый килограмм CO<sub>2</sub>, выброшенного в атмосферу. Так что наши «старые добрые осветлители» могут еще не просто поработать, но и дополнительную прибыль могут приносить ;-)

Методике расчета форм углекислоты в воде будет посвящена следующая статья данного цикла.

И последнее. В реальной практике известкования никогда нельзя получить остаточную карбонатную щелочность ниже 0,2-0,5 мг-экв/л. У нас же она оказалась на уровне 0,03 мг-экв/л (см. рис. 1). Такая же картина наблюдается и по жесткости воды. Дело в том, что наша модель не учитывает кинетику процесса [4], недостижимость равновесия и др. факторы<sup>12</sup>. Расчет реальных концентраций ионов коагуляции после известкования И выложен сайте на http://twt.mpei.ac.ru/mas/worksheets/Calc\_IK\_Real.mcd. Ha сайте http://twt.mpei.ac.ru/mas/worksheets/Calc\_SI\_Ravnov\_Progr.mcd представлен расчет содоизвесткования.

Литература:

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Уголь – это почти чистый углерод, основу же нефти и газа составляют различные углеводороды. Поэтому сжигание газа или жидкого топлива

 $<sup>^{12}</sup>$  Такой, например. Из осветлителя с осветленной водой вымывается мелкая фракция кристаллов CaCO<sub>3</sub>, которая при титриметрическом определении жесткости и щелочности завышает результаты анализа.

- 1. Копылов А.С., Очков В.Ф., Чудова Ю.В. <u>Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты.</u> М.: <u>Издательский дом МЭИ, 2009</u>
- 2. Очков В.Ф. <u>Mathcad 14 для студентов и инженеров: русская версия</u>. БХВ-Петербург, 2009
- 3. Bandura A.V., and Lvov S.N. <u>The Ionization Constant of Water over a Wide Range</u> of Temperatures and Densities // J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 35, 2006
- 4. В.И.Коробов В.И., Очков В.Ф. <u>Химическая кинетика: введение с</u> <u>Mathcad/Maple/ MCS</u>. М.: Горячая линия-Телеком, 2009