

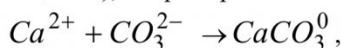
УДК 628.16

Г.В. Ушаков

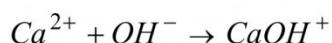
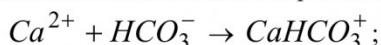
ХИМИЗМ И УСЛОВИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ НАКИПИ ИЗ ВОДЫ В ТЕПЛОВЫХ СЕТЯХ

В зависимости от конкретных физико-химических условий сетевые и подпиточные воды тепловых сетей могут содержать растворенные вещества в виде свободных ионов (обычно гидратированных), в виде недиссоциированных молекул, а также ионных пар. В большинстве случаев эти воды представляют сильно разбавленные водные растворы, характеризующиеся значением ионной силы $\mu \leq 0,05$. Они содержат главные растворенные компоненты в виде свободных ионов. Поэтому данные химического анализа таких вод, выраженные в концентрациях Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} и т.д., дают вполне удовлетворительный баланс компонентов [1].

В природных водах, являющихся источниками подпиточной воды, ионная сила которых приближается к 0,1 или выше (например, артезианские воды с повышенной минерализацией), усиливается взаимодействие между тесно сближенными ионами, приводящее к образованию ионных пар. Они существуют в результате электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Могут образовываться незаряженные ионные пары (ассоциаты), например



а также заряженные комплексные пары типа



Присутствие в минерализованной воде ионных пар или других комплексов, находящихся в равновесии с ионами, оставшимися свободными, существенно изменяет свойства раствора.

Ионный состав воды определяется системой уравнений, включающей уравнения материального баланса, константы диссоциации присутствующих соединений и уравнения для определения коэффициентов активности ионов и ионных пар [2].

В общем виде уравнение материального баланса присутствующих в воде компонентов

$$C_i^{\text{общ}} = \sum_j C_j. \quad (1)$$

Для каждого компонента это уравнение записывается в виде [3]

$$\begin{aligned} C_{\text{Na}^+}^{\text{общ}} &= C_{\text{Na}^+} + C_{\text{NaHCO}_3^0} + \\ &+ C_{\text{NaCO}_3^-} + C_{\text{NaSO}_4^-} + C_{\text{NaOH}^0}; \\ C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{общ}} &= C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{CaHCO}_3^+} + \\ &+ C_{\text{CaCO}_3^0} + C_{\text{CaSO}_4^0} + C_{\text{CaOH}^+}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{общ}} &= C_{\text{Mg}^{2+}} + C_{\text{MgHCO}_3^+} + \\ &+ C_{\text{MgCO}_3^0} + C_{\text{MgSO}_4^0} + C_{\text{MgOH}^+}; \\ C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{общ}} &= C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{NaSO}_4^-} + C_{\text{CaSO}_4^0} + C_{\text{MgSO}_4^0}; \\ C_{\text{Cl}^-}^{\text{общ}} &= C_{\text{Cl}^-}; \\ C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{общ}} &= C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{NaCO}_3^-} + C_{\text{CaCO}_3^0} + C_{\text{MgCO}_3^0}; \\ C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{общ}} &= C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{NaHCO}_3^0} + C_{\text{CaHCO}_3^+} + C_{\text{MgHCO}_3^+}; \\ C_{\text{OH}^-}^{\text{общ}} &= C_{\text{OH}^-} + C_{\text{NaOH}^0} + C_{\text{CaOH}^+} + C_{\text{MgOH}^+}, \end{aligned}$$

здесь $C_i^{\text{общ}}$ – общая концентрация компонента, моль/дм³; C_j – концентрация соответствующего иона или ионной пары, моль/дм³.

Концентрация ионных пар определяется из уравнений

$$C_{\text{KamAh}} = \frac{C_{\text{Kam}} f_{\text{Kam}} C_{\text{Ah}} f_{\text{Ah}}}{K_{\text{KamAh}} f_{\text{KamAh}}}, \quad (2)$$

где f_{Kam} , f_{Ah} , f_{KamAh} – коэффициенты активности соответствующих катионов, анионов и ионных пар, K_{KamAh} – константа диссоциации ионных пар.

Коэффициенты активности ионов и заряженных ионных пар можно с достаточной точностью рассчитать по уравнению Дебая-Хюккеля [4]

$$\lg f_i = -\frac{Az^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i \sqrt{\mu}} + 0,055\mu, \quad (3)$$

а коэффициенты активности незаряженных ионных пар [4] по уравнению

$$\lg f_i = -\frac{S^0 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i \sqrt{\mu}} + 0,055\mu \quad (4)$$

где A , B , S – константы, характеризующие растворитель, a_i – радиус иона или ионной пары, μ – ионная сила раствора, z – валентность.

Численные значения коэффициентов A и B приведены в работе [5]

Для растворов с ионной силой до 2 г-ион/л, что соответствует солесодержанию примерно 100 г/л, при температурах до 200°C коэффициент активности иона $i(f_i)$ можно определить также по модифицированной формуле Дебая-Хюккеля [6]:

$$\lg f_i = -\frac{0,5z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \quad (5)$$

Ионная сила раствора определяется как

$$\mu = 0,5 \sum C_i z_i^2. \quad (6)$$

В приведенной системе уравнений карбонатные составляющие $C_{HCO_3^-}^{общ}$ и $C_{CO_3^{2-}}^{общ}$ определяются из общей щелочности воды

$$W_o = C_{HCO_3^-}^{общ} + 2C_{CO_3^{2-}}^{общ} + C_{OH^-}^{общ} - C_{H^+}^{общ},$$

с учетом уравнения гидролиза бикарбонат-ионов



Общие концентрации равны

$$C_{OH^-}^{общ} = Bx; \quad (7)$$

$$C_{CO_3^{2-}}^{общ} = 2B_2y; \quad (8)$$

$$C_{HCO_3^-}^{общ} = B_3 C_{HCO_3^-}. \quad (9)$$

где y – концентрация CO_3^{2-} ионов; x – концентрация OH^- .

Значения коэффициентов B , B_2 , B_3 в уравнениях (1) равны

$$B = \left(1 + \frac{C_{Na^+} f_{Na^+} f_{OH^-}}{K_{NaOH^0} f_{NaOH^0}} + \frac{C_{Ca^{2+}} f_{Ca^{2+}} f_{OH^-}}{K_{CaOH^+} f_{CaOH^+}} + \frac{C_{Mg^{2+}} f_{Mg^{2+}} f_{OH^-}}{K_{MgOH^+} f_{MgOH^+}} \right) \quad (10)$$

$$B_2 = \left(1 + \frac{C_{Na^+} f_{Na^+} f_{CO_3^{2-}}}{K_{NaCO_3^-} f_{NaCO_3^-}} + \frac{C_{Ca^{2+}} f_{Ca^{2+}} f_{CO_3^{2-}}}{K_{CaCO_3^0} f_{CaCO_3^0}} + \frac{C_{Mg^{2+}} f_{Mg^{2+}} f_{CO_3^{2-}}}{K_{MgCO_3^0} f_{MgCO_3^0}} \right) \quad (11)$$

$$B_3 = \left(1 + \frac{C_{Na^+} f_{Na^+} f_{HCO_3^-}}{K_{NaHCO_3^0} f_{NaHCO_3^0}} + \frac{C_{Ca^{2+}} f_{Ca^{2+}} f_{HCO_3^-}}{K_{CaHCO_3^+} f_{CaHCO_3^+}} + \frac{C_{Mg^{2+}} f_{Mg^{2+}} f_{HCO_3^-}}{K_{MgHCO_3^+} f_{MgHCO_3^+}} \right) \quad (12)$$

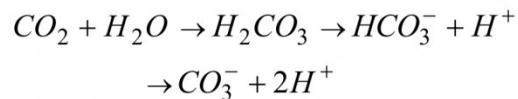
где $K_{Kam^- Ah^+}$ – коэффициенты нестойкости ионных пар, присутствующих в воде, численные значения которых приведены в работах [7,8], f_{Kam^+} , f_{Ah^-} , $f_{Kam^+ Ah^-}$ – активности катионов, анионов и ионных пар в воде.

Значение концентрации в уравнении (3) равно

$$C_{HCO_3^-} = \frac{W_o - 2B_2y - B_1x}{B_3}, \quad (13)$$

При этом $C_{CO_2} = C_{CO_2}^{uox} + B_2y + B_1x$.

Существующее углекислотное равновесие может быть выражено уравнением:



Из этого уравнения следует, что углекислота в растворах может находиться как в виде ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} , так и наряду с ними в виде молекул CO_2 и H_2CO_3 .

Количественное соотношение между присутствующими в воде углекислыми соединениями определяется уравнениями первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{K_{H_2CO_3}^I}{f_I^2}; \quad (14)$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_{H_2CO_3}^{II}}{f_{II}^2}, \quad (15)$$

где $K_{H_2CO_3}^I$ и $K_{H_2CO_3}^{II}$ – константы диссоциации угольной кислоты по I и II ступеням; $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[H_2CO_3]$ – концентрации в воде соответственно ионов H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} и молекул H_2CO_3 , моль/дм³; f_I и f_{II} – коэффициенты активности одно- и двухвалентных ионов [9].

Условие выпадения карбоната кальция в осадок имеет вид:

$$a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} < \Pi P_{CaCO_3}. \quad (16)$$

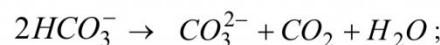
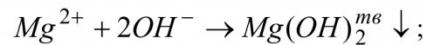
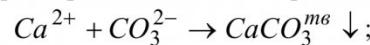
где ΠP_{CaCO_3} – произведение растворимости карбоната кальция; $a_{Ca^{2+}}$, $a_{CO_3^{2-}}$ – коэффици-

енты активности ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в воде, определяемые по уравнениям (3)–(6).

Если вода пересыщается одновременно по карбонату кальция и гидроокиси магния, т.е.

$$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} > \Pi P_{CaCO_3}; \\ a_{Mg^{2+}} \cdot a_{OH^-}^2 > \Pi P_{Mg(OH)_2}, \quad (17)$$

то процессы, происходящие при образовании твердой фазы, описываются реакциями

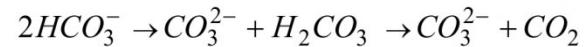


В результате выпадения $CaCO_3$ концентрация CO_3^{2-} снизится на n , а общая концентрация Ca^{2+} уменьшится соответственно на величину B_2n , аналогично в результате выпадения $Mg(OH)_2$ концентрация OH^- уменьшится на величину $2m$, общая концентрация Mg^{2+} – на величину $2m$ и ионные концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} станут равными (см. формулы (18)).

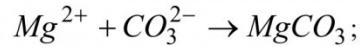
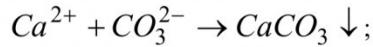
После обозначения знаменателей в выражениях соответственно через B_4 и B_5 уравнения углехимического равновесия примут вид

$$\left(\frac{C_{Ca^{2+}}^{общ} - B_2n}{B_4} \right) (y - n) f_{Ca^{2+}} f_{CO_3^{2-}} = \Pi P_{CaCO_3} \quad (19)$$

термическое разложение бикарбоната кальция протекающее по реакции



и последующие реакции протекающие с образованием малорастворимых соединений – карбоната кальция и гидроксида магния



Наличие пересыщения может быть определено путем сравнения значения реального произведения активностей ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , Mg^{2+} и OH^- в данном растворе, вычисленных по уравнениям (3)–(6), с величинами произведения растворимости – ΠP_{CaCO_3} и $\Pi P_{Mg(OH)_2}$.

Исходя из представленных уравнений, разработана методика расчета равновесного состава

$$C_{Ca}^{2+} = \frac{(C_{Ca^{2+}}^{общ} - B_2n)}{1 + \frac{C_{HCO_3^-} f_{HCO_3^-} f_{Ca^{2+}}}{K_{CaHCO_3^+} f_{CaHCO_3^+}} + \frac{C_{CO_3^{2-}} f_{CO_3^{2-}} f_{Ca^{2+}}}{K_{CaCO_3^0} f_{CaCO_3^0}} + \frac{C_{OH^-} f_{OH^-} f_{Ca^{2+}}}{K_{CaOH^+} f_{CaOH^+}} + \frac{C_{SO_4^{2-}} f_{SO_4^{2-}} f_{Ca^{2+}}}{K_{CaSO_4^0} f_{CaSO_4^0}}} \quad (18)$$

$$C_{Mg}^{2+} = \frac{(C_{Mg^{2+}}^{общ} - B_1n)}{1 + \frac{C_{HCO_3^-} f_{HCO_3^-} f_{Mg^{2+}}}{K_{MgHCO_3^+} f_{MgHCO_3^+}} + \frac{C_{CO_3^{2-}} f_{CO_3^{2-}} f_{Mg^{2+}}}{K_{MgCO_3^0} f_{MgCO_3^0}} + \frac{C_{OH^-} f_{OH^-} f_{Mg^{2+}}}{K_{MgOH^+} f_{MgOH^+}} + \frac{C_{SO_4^{2-}} f_{SO_4^{2-}} f_{Mg^{2+}}}{K_{MgSO_4^0} f_{MgSO_4^0}}} \quad (18)$$

$$\left(\frac{C_{Mg^{2+}}^{общ} - B_1n}{B_5} \right) (x - 2m)^2 f_{Mg^{2+}} f_{OH^-}^2 = \Pi P_{Mg(OH)_2}^2 \quad (20)$$

$$\frac{(y - n)(C_{CO_2}^{ux} + B_2y + B_1x)U}{(\mathcal{W}_O - 2B_2y - B_1x)^2} = \frac{K_{H_2CO_3}^I f_{HCO_3^-}^2}{K_{H_2CO_3}^I f_{CO_3^{2-}} B_3^2} \quad (21)$$

$$\frac{(x - 2m)(C_{CO_2}^{ux} + B_2y + B_1x)U}{(\mathcal{W}_O - 2B_2y - B_1x)^2} = \frac{K_G f_{HCO_3^-}}{f_{OH^-} B_3}. \quad (22)$$

где U – коэффициент, учитывающий долю углекислоты, оставшуюся в растворе, от всей углекислоты, выделившейся в результате разложения бикарбонат-ионов [3]; K_G – коэффициент гидролиза HCO_3^- [10].

Основной причиной пересыщения сетевой воды карбонатом кальция в тепловых сетях является

воды, количества и состава твердой фазы, выделяющейся из воды в тепловой сети. При этом были учтены следующие обстоятельства и допущения.

1. Для природных вод открытых водоемов и питьевых грунтовых вод углекислотно-кальциевые равновесия с достаточной точностью определяются без учета образования ионных ассоциатов, поскольку в этих водах образование ассоциированных ионов незначительно из-за их низкой и средней минерализованности [11]. Поэтому для практических расчетов уравнение материального баланса (1) было упрощено и записано в следующем виде

$$C_i^{общ} = C_i \quad (24)$$

где C_i – концентрация в воде соответствующего иона, моль/дм³.

2. Нагрев воды до заданной температуры осуществляется в водогрейном котле, в нагревательных трубах которого отсутствует газовая фаза. Поэтому в уравнениях (21) и (22) значение коэффициента U принято равным $U = 1$.

3. В тепловой сети есть два источника выделения накипи из воды: подпиточная вода, смешиваемая с оборотной сетевой водой и нагреваемая за счет этого, и сетевая вода после смешения с подпиточной водой, нагреваемая в водогрейном котле до требуемой температуры.

Расчетный метод определения пересыщения по карбонату кальция и гидроксиду магния в воде данного химического состава, нагретой до нужной температуры, заключается в нахождении производства активностей ионов этих соединений в растворе. Для этого требуется найти значение активностей ионов кальция и карбонат-ионов, используя известные (по результатам анализа) концентрации всех содержащихся в растворе ионов, оп-

ределить значения коэффициентов активностей этих ионов и ионную силу раствора, а также учесть процесс термического разложения бикарбонатов, происходящий при нагревании и увеличивающий содержание ионов CO_3^{2-} в нагретой воде.

Изложенный метод расчета пересыщения воды в процессе упаривания реализуется на ЭВМ. Однако в реальных условиях подготовки воды на испарительных установках процессы образования твердой фазы обычно не достигает равновесия. Поэтому следующим этапом в моделировании таких процессов должно быть определение кинетических закономерностей, связывающих пересыщение с интенсивностью накипеобразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапотышкина Н. П., Сазонов Р. П. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей. – М.: Энергоиздат, 1982. 200 с.
2. Мартынова О.И., Васина Л.Г., Позднякова С.А., и др. Методика расчета состава соленых вод // Тр. Моск. энерг. ин-т. 1972. вып.123. С.121–129.
3. Мартынова О.И., Васина Л.Г., Богловский А.В. Моделирование процессов образования твердой фазы при упаривании воды. // Тр. МЭИ. 1979. № 405. С. 28–35.
4. Marshall W.L., Slucher E.U., Jonch E.U. Agucovs systems at high temperature. // J. Chem. Eng. Date. 1964. vol. 9. № 2. P. 137–191.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат. 1971. С.201.
6. Saline water conversion Report. 1963. U.S. Department of the Interior, office of Saline Water. P. 487.
7. Jeatts Le R.B. and Marshall W.L. // The Journal of Physical Chemistry. V. 73. №1. 1969. P. 81.
8. Fruesdell A.H. and Jones M.A. Water, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. // Journal research of the U.S Geological survey. 1974. V2. №2. P. 233–248.
9. Громогласов А.А., Копылов А.С., Пильщиков А.П. Водоподготовка: Процессы и аппараты. – М.: Энергоатомиздат. 1990. 272 с.
10. Рыженко Б.И. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза HCO_3^- и CO_3^{2-} ионов в растворах. // Геохимия. 1963. № 2. С.137–151.
11. Гаррельс М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир. 1968. 368 С.

□Автор статьи:

Ушаков

Геннадий Викторович

– канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии

КузГТУ.

Тел. 3842-36-32-85, ekosys@kuzbass.net.

УДК 621.182.12: 621.311.22

Г.В. Ушаков

АНТИНАКИПНЫЕ АППАРАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВОДОГРЕЙНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ НАКИПИ И ВОПРОСЫ ИХ ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Воздействие систем теплоснабжения на окружающую среду обусловлено тем, что в паровых и водогрейных котлах, водоподогревателях, обогревательных приборах в результате физико-химических процессов, протекающих в водной среде, на поверхностях нагрева образуются твер-

дые отложения накипи. Так как теплопроводность накипи мала, то ухудшаются процессы теплопередачи, особенно от сгорающего топлива (газа, мазута, угля) к воде. В результате возрастает расход топлива и увеличиваются выбросы вредных веществ в атмосферу и водоемы, количество твер-