

## УДК 628.161.2

А.В. Папин, Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин, С.П. Журавков

## ВЕРОЯТНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ПРОШЕДШИХ МИКРОПУЗЫРЬКОВУЮ ОБРАБОТКУ

### Введение

Несмотря на обилие водоемов Западной Сибири, для питьевого водоснабжения используют, в основном, подземные воды, которые характеризуются большим значением общей жесткости, чем поверхностные. Жесткость в таких водах обусловлена наличием до 70-80 % гидрокарбоната кальция.

Нормы жесткости воды в России не позволяют превышать  $7^{\circ}\text{Ж}$ . Согласно стандартам Евросоюза, ПДК общей жесткости воды не может быть больше  $1,2^{\circ}\text{Ж}$  [1,2]. Т.е. воду, соответствующую стандартам РФ, по содержанию ионов кальция и магния, можно отнести к жесткой.

Повышенная жесткость воды негативно сказывается на здоровье населения, ухудшает органолептические свойства воды, придает ей горьковатый вкус и оказывает отрицательное действие на органы пищеварения. При высокой жесткости воды выше 7 вероятность зарастания труб известковыми отложениями резко возрастает, то есть уменьшается проектный срок службы трубопроводов. Для нагрева жесткой воды требуется на 15–20 % больше электроэнергии. Соли жесткости, выпадающие из пересыщенных растворов воды в виде накипи на стенках теплового оборудования как технологического, так и бытового, приводят к дополнительным тепловым, а следовательно к энергетическим затратам, т.е. к затратам электрической энергии.

В настоящее время для снижения жесткости воды применяют следующие методы: термические, реагентные, ионного обмена и комбинированные, представляющие собой различные сочетания перечисленных способов [3]. Для них характерны большой расход реагентов, необходимость предварительной подготовки воды, обработка сточных вод и сложности с их сбросом.

Известно, что одним из наиболее перспективных методов интенсификации технологических процессов в ряде отраслей промышленности является радикальное увеличение степени дисперсности систем, переход на микропузырьковую газожидкостную среду (МГС) с размерами газовых пузырьков от единиц до сотен микрометров.

Данная работа рассматривает процесс удаления гидрокарбоната кальция из водных растворов с использованием микропузырьковой обработки. Целью работы являлось изучение механизма образования зародышей карбоната кальция в водном растворе, обработанном микропузырьковым способом.

### Экспериментальная часть

Для получения МГС использовали гидродинамический генератор (рис.1), представляющий собой вертикальный, в лучшем случае, или горизонтальный аппарат, в котором мембрана имеет живое сечение от 5 % и выше, в зависимости от физико-химических свойств жидкой фазы, а диаметр отверстий, начинается от 30 мкм и выше, с учетом наличия частичек твердой фазы, во избежание засорения мембраны в процессе эксплуатации.

Для исследования изменения показателей после микропузырьковой обработки, таких как pH, солесодержание, удельная электропроводность (УЭП), концентрация ионов кальция и гидрокарбонат-ионов, использовали модельный раствор с концентрацией ионов кальция и гидрокарбонат-ионов, соответствующей их содержанию в подземных водах [4]. Также, в ходе экспериментов использовали водопроводную воду.

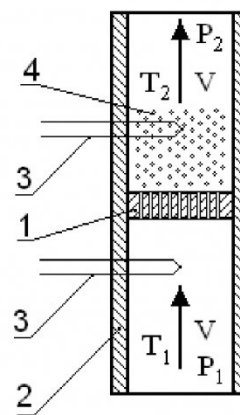


Рис.1. Схема экспериментальной установки  
 $V$  – направление материального потока;  $T_1$  – температура потока на входе;  $T_2$  – температура потока на выходе;  $P_1$  – давление на входе;  $P_2$  – давление на выходе  
 1 – мембрана; 2 – корпус установки; 3 – термометры для регистрации показаний;  
 4 – микропузырьки, выделившиеся из воды

Для исследования изменения показателей водного раствора после микропузырьковой обработки, таких как pH, солесодержание, удельная электропроводность (УЭП), концентрация ионов кальция и гидрокарбонат-ионов, общую жесткость, использовали модельный раствор с концентрацией ионов кальция и гидрокарбонат-ионов, соответ-

Таблица 1. Изменение показателей модельного раствора при гидродинамической обработке в зависимости от величины избыточного давления

Наименование образца	$\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	pH	УЭП, мкСм/см	Солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>
Исходный модельный раствор	84,16	7,52	1020	501
$P_{\text{изб}}$ , МПа	0,1	80,16	7,70	1006
	0,2	76,15	7,87	1004
	0,3	74,15	8,05	989

Таблица 2. Изменение физико-химических свойств водопроводной воды после обработки водных растворов с получением МГС

До обработки				
$\text{HCO}_3^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	Общая жесткость, °Ж	pH	УЭП, мкСм/см	Солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>
390	6,0	7,25	573	278
После обработки				
378	5,8	7,39	554	271

Таблица 3. Характеристики электрического поля микропузырьковой газожидкостной среды

Температура воды $T_1$ , °С	Температура воды $T_2$ , °С	Электрический потенциал $E$ в потоке, мВ	ЭДС, мВ	Напряженность $H$ электростатического поля, кВ/м
14	15,4	-98,8 мВ	-28,3	-1,4 кВ/м

вующей содержанию данных ионов в подземных водах. Также в ходе экспериментов использовали водопроводную воду г. Томска.

В ходе обработки модельного раствора в гидродинамическом генераторе с получением МГС, происходило изменение следующих показателей раствора: концентрации ионов кальция, pH, УЭП и солесодержания (табл. 1). Прохождение водного потока через мембрану осуществлялось при давлениях 0,1, 0,2, 0,3 МПа. Из результатов таблицы 2 видно, что после обработки модельных растворов, с получением микропузырьковых газожидкостных сред, pH раствора увеличивалось, в то время как удельная электропроводность и солесодержание раствора уменьшались.

Из данных табл. 2 видно, что при микропузырьковой обработке водопроводной воды также уменьшались значения УЭП и солесодержания, в то время как значения pH

увеличивались.

В ходе экспериментов контролировали изменение температуры раствора после прохождения через мембрану. После обработки полученных данных было установлено, что повышение температуры воды при прохождении потока через мембрану составило 1,5°С при начальном давлении в системе  $P_1$ , равном 0,25 МПа (табл.3).

Проведен ряд экспериментов по определению свойств водного раствора, обработанного микропузырьковым способом. Экспериментальные данные представлены в табл. 3. Изменение показателей водопроводной воды после микропузырьковой обработки - в табл. 2.

На фотографии (рис. 2) имеет место отклонение микропузырей при воздействии на раствор магнитного поля

#### Обсуждение результатов

Увеличение значений pH и уменьшение кон-

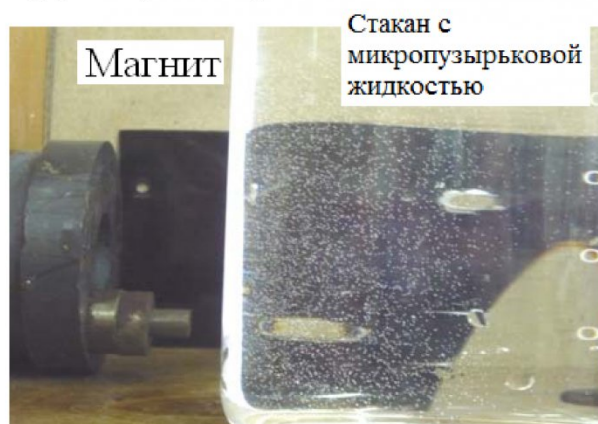


Рис.2. Отклонение микропузырей в растворе при воздействии магнитного поля

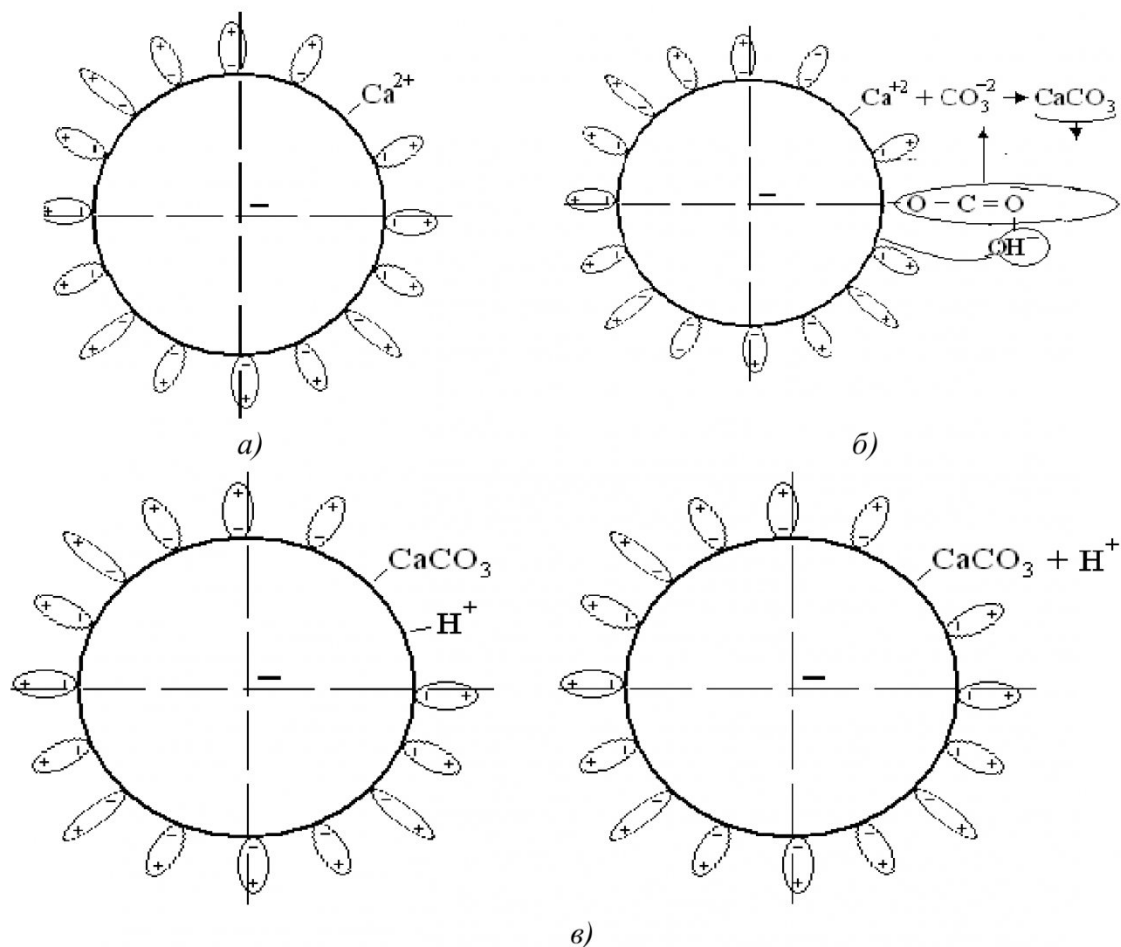


Рис. 3. Вероятный механизм образования зародыша карбоната кальция на газовом пузырьке

центрации ионов кальция, гидрокарбонат-ионов, общей жесткости, УЭП и солесодержания (таблицы 1,2) после прохождения водного раствора через мембрану с образованием МГС происходило вследствие образования зародышей кристаллов карбоната кальция.

При воздействии магнитного поля на МГС наблюдалось отклонение образовавшихся в растворе газовых пузырей в направлении магнита (рис.2). Исходя из полученных данных, было предположено, что микропузыри имеют заряд. Проведенные эксперименты по определению характеристик электрического поля, образующейся МГС (таблица 3), показали что газовый микропузырек имеет отрицательный заряд. Тогда, вероятный механизм образования карбоната кальция при микропузырьковой обработке водных растворов, содержащих ионы кальция и гидрокарбонат-ионы можно представить следующим образом:

1) к отрицательно заряженному газовому пузырьку присоединяется положительно заряженный ион кальция (рис. 3а)

2) в растворе происходит диссоциация гидрокарбонат-иона с образованием протона водорода и карбонат-иона (рис. 3б),

3) в результате взаимодействия ионов кальция и карбонат-ионов происходит образование карбо-

ната кальция на поверхности газового пузырька (рис. 3в).

Была предложена методика расчета количества газовых пузырьков в 1 см<sup>3</sup> водного раствора в зависимости от их диаметра.

Согласно экспериментальных данных, мы имеем объем газовой фазы в воде 5-7 %об. Исходя из предположения, что в 1 см<sup>3</sup> водного раствора содержится 5-7 % растворенных газов, объем выделившегося газа  $V_{г}$  из 1 см<sup>3</sup> составляет 0,05 см<sup>3</sup>. Предположим, что диаметр  $d$  воздушных пузырьков – 100 мкм, или 0,01 см.

Тогда объем шара газового пузырька:

$$V_{en} = \frac{1}{6} \pi d^3 = 5,23 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \quad (1)$$

число газовых пузырей  $n$  с диаметром  $d=0,01$  см:

$$n = \frac{V_{г}}{V_{en}} \quad (2)$$

$$n_{0,01} = 95602 \text{ шт.} \quad (3)$$

Для газовых пузырьков диаметром  $d=50$  мкм:

$$V_{en} = \frac{1}{6} \pi d^3 = 6,54 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \quad (4)$$

$$n_{0,005} = 764292 \text{ шт.} \quad (5)$$

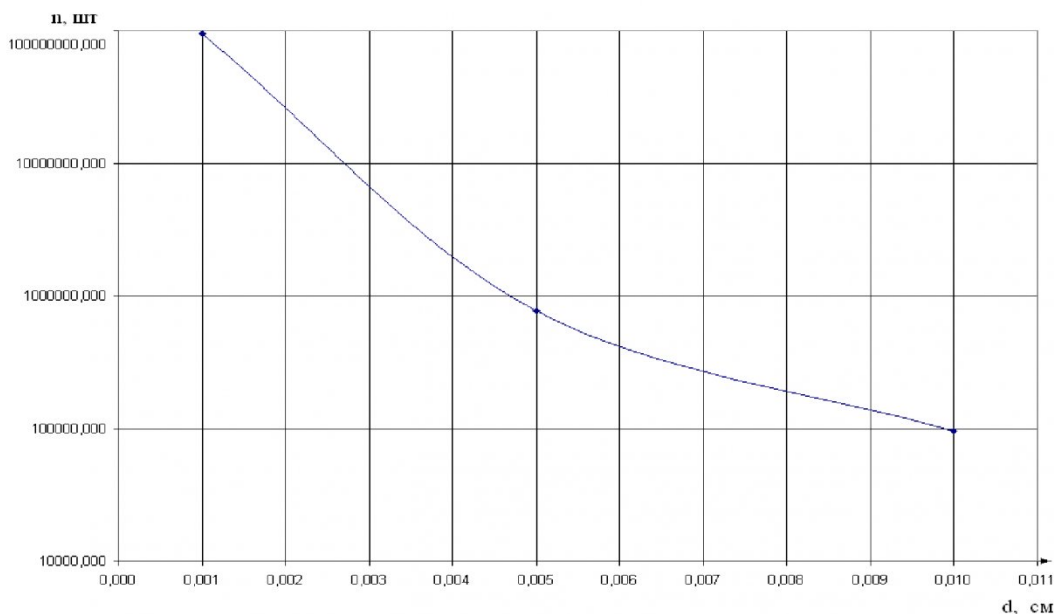


Рис.4. Зависимость количества газовых пузырьков от их диаметра в 1 см<sup>3</sup> водного раствора

Для газовых пузырьков диаметром  $d=0,001$  см.

$$V_{en} = \frac{1}{6} \pi d^3 = 5,23 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \quad (6)$$

$$n_{0,001} = 95602294 \text{ шт.} \quad (7)$$

Графически зависимость количества газовых пузырьков от их диаметра показана на рис. 4.

#### Выводы

Для удаления гидрокарбоната кальция из водных растворов использовали микропузырьковую обработку, в результате которой образовывалась микропузырьковая газожидкостная среда (МГС) с диаметром газовых пузырьков от 10 до 100 мкм. Была предложена методика расчета количества пузырьков, применение которой позволило установить, что количество пузырьков в обработанном водном растворе находится в диапазоне от 95602

до 95602294 шт. Проведенные эксперименты показали, что образующиеся газовые пузырьки имеют отрицательный заряд. Исходя из результатов, проведенных экспериментов по изучению изменения показателей водных растворов и характеристик электрического поля МГС, был предложен вероятный механизм образования карбоната кальция на поверхности газового пузыря. Таким образом, микропузырьковая обработка может быть использована в качестве предварительной подготовки воды при умягчении и обессоливании воды для интенсификации процесса образования нерастворимых солей из водных растворов.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России за 2007-2013 гг.» (Государственный контракт № 11. 519.11.5025 от 12.03.2012 г.)*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».
2. Директива Совета Европейского Союза 98/93/ЕС по качеству воды, предназначенной для потребления человеком.
3. *Кульский, Л.А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды. - Киев: Наукова думка, 1980. - 253с.
4. *Савичев, О.Г.* Реки Томской области: состояние, использование и охрана. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 202с.

□ Авторы статьи:

Папин  
Андрей  
Владимирович,  
канд.техн.наук, до-  
цент, нач. НИУ  
КузГТУ.  
Тел. (8-3842) 583073

Маланова  
Наталья  
Викторовна,  
аспирант ТПУ  
Тел. 8-923-421-29-97

Косинцев  
Виктор  
Иванович,  
докт.техн.наук, про-  
фессор ТПУ  
Тел. (3822) 563-784

Сечин  
Александр  
Иванович,  
докт.техн. наук,  
профессор ТПУ.  
Тел. (3822) 563-78

Журавков  
Сергей  
Павлович,  
ст. науч. сотр. НИИ  
высоких напряжений  
Тел. 8-913-852-29-