

УДК 628.543

С.И. ЭПШТЕЙН, к.т.н., заведующий лабораторией, **Я.А. ЧЕПРАКОВА**, младший научный сотрудник
Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь», г. Харьков

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ В ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ОЦЕНКА ОЖИДАЕМОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ ДОБАВОЧНОЙ ВОДЫ ПРИ ПОДКИСЛЕНИИ (ЧАСТЬ II) *

В первой части данной статьи было предложено выражение для движущей силы процесса десорбции диоксида углерода при охлаждении оборотной воды на градирне.

Данная работа демонстрирует возможность использования полученного выражения при расчетах водно-химического режима оборотных циклов водоснабжения.

системы оборотного водоснабжения, свободная углекислота, стабилизационная обработка воды, подкисление, уравнение баланса, карбонатные отложения

Из уравнения (3), приведенного в первой части данной статьи*, можно определить величину α . Для этого на основе анализа воды, поступающей на градирни и охлажденной, следует определить значения $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]$. Заметим, что при рН, имеющих место в оборотных циклах ТЭЦ, $[\text{OH}^-]$ мало и

$$\text{Щ} \approx [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}], \quad (6)**$$

где Щ – щелочность воды.

$$\text{Следовательно, } [\text{HCO}_3^-] = \text{Щ} - 2 [\text{CO}_3^{2-}].$$

Учитывая это, из известного уравнения диссоциации HCO_3^- получаем

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \cdot \text{Щ}}{f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot 10^{-\text{pH}} + 2K_2 \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}. \quad (7)$$

Из уравнения диссоциации H_2CO_3 находим

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{(\text{Щ} - 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]) \cdot 10^{-\text{pH}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}{K_1}, \quad (8)$$

где $[\text{CO}_3^{2-}]$ определяется по формуле (7);

K_1 и K_2 – константы первой и второй ступени диссоциации углекислоты.

Затем по формуле (4) определяем $[\text{CO}_2]_{\text{обц}}$ для нагретой ($[\text{CO}_2]_{\text{обц.вх}}$) и охлажденной ($[\text{CO}_2]_{\text{обц.вых}}$) воды. Исходя

* первая часть статьи опубликована в журнале «Экология и промышленность», 2008, № 4, стр. 39

** нумерация формул в данной работе является продолжением нумерации, начатой в первой части статьи

из предположения, что процессы взаимного перехода различных форм углекислоты происходят очень быстро по сравнению с процессами диффузии и массопередачи, можно считать, что в воде CO_2 и ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} находятся в равновесии [6].

Для определения коэффициента массопередачи α необходимо по формуле (2) найти $M_{\text{CO}_2\text{дес}}$, затем по фор-

муле (5) определить $\Delta C_{\text{д.с}}$ и, наконец, α

$$\alpha = \frac{M_{\text{CO}_2\text{дес}}}{\Delta C_{\text{д.с}}}. \quad (9)$$

После того, как найден коэффициент α , можно приступать к расчету содержания CO_2 в оборотной воде после подкисления. При подкислении добавочной воды щелочность ее уменьшается на величину D_k г-экв/дм³ (D_k – доза кислоты), а содержание свободной углекислоты увеличивается на D_k моль/дм³ (1 г-экв/дм³ кислоты переводит 1 г-экв/дм³ HCO_3^- в 1 г-моль/дм³ H_2CO_3), т.е. может возрасти в десятки и даже сотни раз. Общее же содержание углекислотных компонентов $[\text{CO}_2]_{\text{обц.д.об.}}$ не изменится, так как CO_2 из воды удаляется медленно, и для его удаления необходимо создать условия интенсивного массообмена, что и имеет место на градирне. Величина же $\text{Щ}'_{\text{об}}$ в оборотной воде после подкисления определяется по формуле [2]

$$\text{Щ}'_{\text{об}} = K_y \cdot \text{Щ}'_{\text{доб}}, \quad (10)$$

где K_y – коэффициент упаривания.



Величины $[\text{CO}_2]_{\text{общ. об.}}$, $[\text{CO}_2]_{\text{общ. охл.}}$, $[\text{CO}_2]_{\text{общ. доб}}$ связаны соотношением

$$[\text{CO}_2]_{\text{общ. об.}} \cdot Q_{\text{об}} = [\text{CO}_2]_{\text{общ. доб}} \cdot Q_{\text{доб}} + [\text{CO}_2]_{\text{общ. охл.}} \cdot Q_{\text{охл.}} \quad (11)$$

Необходимо отметить, что в оборотных циклах условно-чистых вод pH редко превышает 8,6–9,0 и содержание ионов CO_3^{2-} и OH^- мало по сравнению с $[\text{HCO}_3^-]$. После подкисления концентрация свободной углекислоты возрастет, а концентрации ионов CO_3^{2-} и OH^- станут еще меньшими, и ими как слагаемыми по сравнению с $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{CO}_2]$ можно пренебречь, не учитывая переход CO_3^{2-} в HCO_3^- и далее в H_2CO_3 , т.е. в CO_2 , тогда

$$[\text{CO}_2]_{\text{общ. доб}} \approx [\text{CO}_2]_{\text{доб}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{доб}} = [\text{CO}_2] + \text{Щ}'_{\text{доб}} \quad (12)$$

Но зависимость (10) показывает, что $\text{Щ}'$ (в данном случае, с учетом (12), – концентрация ионов HCO_3^-) ведет себя как пассивная растворимая примесь, которая концентрируется в оборотной воде в зависимости от коэффициента упаривания K_y (по аналогии, например, с Cl). Следовательно, можно в таком случае не учитывать переход HCO_3^- в CO_2 и рассматривать отдельно баланс свободной углекислоты в системе. С этой целью используется уравнение (2), в котором заменяется $[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}$ на $[\text{CO}_2]$ и исключается величина $M_{\text{CO}_2\text{отп.}}$ (так как количество отложений уменьшится), а также зависимость

$$[\text{CO}_2]_{\text{охл.}} = \frac{Q_{\text{об}} \cdot [\text{CO}_2]_{\text{об}} - Q_{\text{доб}} \cdot [\text{CO}_2]_{\text{доб}}}{Q_{\text{охл.}}}, \quad (13)$$

которая следует из (11) и согласуется с уравнением баланса углекислоты, приведенным в работе [2].

Если в уравнение (2) подставить $[\text{CO}_2]_{\text{охл.}}$, выраженное по формуле (13), то получится уравнение с одним неизвестным $[\text{CO}_2]_{\text{об}}$

$$Q_{\text{доб}} \cdot [\text{CO}_2]'_{\text{доб}} - (Q_{\text{пр}} + Q_{\text{капл}}) [\text{CO}_2]'_{\text{об}} = \alpha \cdot \Delta C_{\text{д.с.}} \quad (14)$$

где $\Delta C_{\text{д.с.}} =$

$$\frac{[\text{CO}_2]'_{\text{об}} \cdot \left(1 - \frac{Q_{\text{об}}}{Q_{\text{охл.}}}\right) + [\text{CO}_2]'_{\text{доб}} \cdot \frac{Q_{\text{доб}}}{Q_{\text{охл.}}} - [\text{CO}_2]_{\text{р.об}} + [\text{CO}_2]_{\text{р.охл.}}}{2,3 \cdot \lg \frac{[\text{CO}_2]_{\text{об}} - [\text{CO}_2]_{\text{р.об}}}{[\text{CO}_2]_{\text{об}} \cdot \frac{Q_{\text{об}}}{Q_{\text{охл.}}} - [\text{CO}_2]_{\text{доб}} \cdot \frac{Q_{\text{доб}}}{Q_{\text{охл.}}} - [\text{CO}_2]_{\text{р.охл.}}}} \quad (15)$$

($[\text{CO}_2]'_{\text{об}}$ и $[\text{CO}_2]'_{\text{доб}}$ – концентрация CO_2 в оборотной

и добавочной воде после подкисления).

Для вычисления $\Delta C_{\text{д.с.}}$ применено уравнение (6), так как изменение содержания CO_2 в воде происходит только за счет десорбции и не связано, как уже отмечено, со взаимным превращением различных форм углекислоты.

Определив из уравнений (14, 15) величину $[\text{CO}_2]_{\text{об}}$, можно найти новое значение DFI' и, сравнив его со значением DFI до подкисления, оценить, во сколько раз после обработки воды снизилась тенденция к образованию отложений.

Коэффициент α , к примеру, определяется так. Пусть расходы и химсостав воды оборотного цикла (рис. 1)* определяются в соответствии с табл. 1. Циркуляционная оборотная вода с расходом $Q_{\text{об}} = 17700 \text{ м}^3/\text{час}$ поступает на конденсаторы и нагревается до $42,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Из общего количества нагретой воды на химводоочистку отбираются 450 м^3 , остальные $17250 \text{ м}^3/\text{час}$ поступают на градирню, где $160 \text{ м}^3/\text{час}$ испаряются (каплеунос составляет $90 \text{ м}^3/\text{час}$, коэффициент упаривания $K_y = 1,297$).

На основании данных, приведенных в табл. 1, по формуле (2) было определено количество углекислоты, удаляемой на градирне, – $77 \text{ моль}/\text{час}$.

Таблица 1 – Расходы, химсостав циркуляционной (оборотной), охлажденной и подпиточной воды и содержание углекислотных компонентов

Показатели	Единицы измерения	Циркуляционная вода	Охлажденная вода	Добавочная вода	Примечания
Расход	$\text{м}^3/\text{час}$	17700	17000	700	
Температура, $t_{\text{ф}}$	$^\circ\text{C}$	42,5	35,0	20	
pH ₀		8,50	8,55	8,0	Измерено при $t = 20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$
pH _ф		8,35	8,48	8,0	
Щ	$\text{мг-экв}/\text{дм}^3$	4,80	4,85	3,7	рН ₀ , Щ, Ж, Ca^{2+} , Cl ⁻ , SO_4^{2-} приняты по данным за 02.06.03
Ж	$\text{мг-экв}/\text{дм}^3$	6,7		5,2	
Ca^{2+}	$\text{мг-экв}/\text{дм}^3$	3,6		2,8	
Cl ⁻	$\text{мг}/\text{дм}^3$	57		44	
SO_4^{2-}	$\text{мг}/\text{дм}^3$	350		370	

*см. рис. 1 в первой части статьи (журнал «Экология и промышленность», 2008, № 4, стр. 39)

Таблица 1 – Продолжение

Показатели	Единицы измерения	Циркуляционная вода	Охлажденная вода	Добавочная вода	Примечания
Коэффициенты активности					
f_1		0,87	0,87	0,89	
f_2		0,58	0,58	0,60	
K_w		$4,2 \cdot 10^{-14}$	$2,7 \cdot 10^{-14}$	10^{-14}	
K_1		$4,9 \cdot 10^{-7}$	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$3,52 \cdot 10^{-7}$	
K_2		$6,2 \cdot 10^{-11}$	$5,62 \cdot 10^{-11}$	$3,53 \cdot 10^{-11}$	
HCO_3^-	моль/дм ³	0,00460	0,00461	0,003661	определено расчетом при $t_{\text{ф}}$
CO_3^{2-}	моль/дм ³	0,000096	0,000185	0,000019	
CO_2	моль/дм ³	0,000036	0,000026	0,000090	
$[\text{CO}_2]_{\text{общ.}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]$	моль/дм ³	0,00473	0,00377	0,004103	
Примечания					
1. Показатели 14, 15, 16 определены расчетами по формулам (7, 8).					
2. Константы в строчках 11, 12, 13 отнесены к фактической температуре воды, $t_{\text{сп}}$.					
3. Определение pH произведено интерполированием и экстраполированием с помощью таблиц (табл. XIX-1, XIX-2), приведенных в работе [3].					

Поскольку определение содержания CO_2 в воздухе в районе расположения градирен не производилось, то в данном примере расчета примем парциальное давление CO_2 равным 0,1 % [4]. При этом $[\text{CO}_2]_{\text{р.охл.}} \approx 1,11 \text{ мг/м}^3 = 0,000025 \text{ моль/дм}^3$; $[\text{CO}_2]_{\text{р.об.}} = 0,000021 \text{ моль/дм}^3$; $\Delta c_{\text{д.с.}}$ (по формуле 5) = $0,000009 \text{ моль/дм}^3$. Тогда $\alpha = 77/0,000009 = 8,56 \cdot 10^8 \text{ дм}^3/\text{час}$.

Теперь можно определить $[\text{CO}_2]_{\text{об}}$ – содержание свободной углекислоты в оборотной воде при температуре 42,5 °С после подкисления добавочной воды дозой кислоты, равной 2 мг-экв/дм³. В соответствии с вышеизложенным, содержание углекислоты в добавочной воде составит $0,00009 + 0,002 = 0,00209 \text{ моль/дм}^3$, а щелочность (т.е. концентрация HCO_3^-) – $0,0037 - 0,002 = 0,0017 \text{ мг-экв/дм}^3$. Подставляя в уравнения (14, 15) значения $[\text{CO}_2]_{\text{доб}}' = 0,00209 \text{ моль/дм}^3$; $[\text{CO}_2]_{\text{р.об.}} = 0,000021 \text{ моль/дм}^3$; $[\text{CO}_2]_{\text{р.охл.}} = 0,000025 \text{ моль/дм}^3$; $\alpha = 8,56 \cdot 10^8 \text{ дм}^3/\text{час}$, в результате решения этих уравнений получаем $[\text{CO}_2]_{\text{об}} = 0,000222 \text{ моль/дм}^3 \approx 9,78 \text{ мг/дм}^3$. Из уравнения (13) следует

$$[\text{CO}_2]_{\text{охл.}}' = 0,000145 \text{ моль/дм}^3 \approx 6,4 \text{ мг/дм}^3.$$

$\text{Щ}'_{\text{об}}$ определяем по формуле (13)

$$\text{Щ}'_{\text{об}} = \text{Щ}'_{\text{доб}} \cdot K_y = (3,7 - 2,0) \cdot 1,297 = 2,2 \text{ мг-экв/дм}^3 = 0,0022 \text{ моль/дм}^3.$$

Значение pH' и содержание $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{об}}$ в оборотной воде определяются с помощью уравнений углекислотного равновесия и значений f_1, f_2, K_1, K_2 , приведенных в табл. 1. В результате расчетов получаем

$$\text{pH}_{\text{об}} = 7,231; [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{об}} \approx 0,000004.$$

Величина $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{об}}$ очень мала по сравнению с $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{CO}_2]$, что подтверждает возможность пренебрежения ею как слагаемым в предыдущих расчетах.

Найдем величину DFI (индекса движущей силы) для оборотной воды при отсутствии обработки и при подкислении

$$\text{DFI} = \frac{f_2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{S_{\text{CaCO}_3}}, \quad (16)$$

где S_{CaCO_3} – произведение растворимости CaCO_3 [3]. $S_{\text{CaCO}_3} = 2,91 \cdot 10^{-9}$ при $t = 42,5 \text{ °С}$. При отсутствии подкисления $\text{DFI}_{\text{об}} = 7,5$; при подкислении дозой 2 мг-экв/дм³ $\text{DFI}'_{\text{об}} = 0,83$.

Таким образом, если принять (в соответствии с [2]), что величина DFI характеризует тенденцию к образованию карбонатных отложений, то из сопоставления $\text{DFI}_{\text{об}}$ и $\text{DFI}'_{\text{об}}$ следует, что при подкислении дозой 2 мг-экв/дм³ эта тенденция уменьшается в 9 раз (в данном случае образование отложений прекращается).

На основе вышеизложенного можно рекомендовать следующую методику определения свободной углекислоты в оборотной воде существующих систем водоснабжения и оценки стабильности оборотной воды после подкисления добавочной (подпиточной) воды:

1. Выполнить анализы оборотной воды до и после градирни, а также добавочной воды с замером температуры воды и особо тщательным определением величин pH, щелочности Щ и углекислотных компонентов HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; CO_2 . Определить CO_2 в воздухе района расположения градирни.

2. Составить водный баланс (определить $Q_{\text{об}}$, $Q_{\text{доб}}$, $Q_{\text{пр}}$, $Q_{\text{капл}}$, K_y).



3. Определить величину десорбции CO_2 по уравнению (2) и коэффициент α (коэффициент десорбции) из уравнения (9).

4. Задавшись дозой кислоты D_k на подкисление добавочной воды, принять

$\text{Щ}_{\text{доб}} = \text{Щ}_{\text{доб}}^{\circ} - D_k$, $[\text{CO}_2]_{\text{доб}} = [\text{CO}_2]_{\text{доб}}^{\circ} + D_k$ ($\text{Щ}_{\text{доб}}^{\circ}$ – щелочность добавочной воды до подкисления)

5. Найти $[\text{CO}_2]_{\text{об}}$. Из уравнений (14, 15); найти $\text{Щ}_{\text{об}} = \text{Щ}_{\text{доб}} \cdot K_y$, а также, пользуясь уравнениями углекислотного равновесия, определить $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{об}}$. Убедиться, что $[\text{CO}_3^{2-}]$ мало по сравнению с $[\text{HCO}_3^-]_{\text{об}}$ и $[\text{CO}_2]_{\text{об}}$ (т.е. не привело ли пренебрежение величиной $[\text{CO}_3^{2-}]$ как слагаемым к значительной ошибке).

6. Найти величину DFI и DFI' для оборотной воды до и после подкисления и, сопоставив их, оценить уменьшение тенденции к образованию отложений при принятой дозе кислоты.

Необходимо заметить, что данная методика определения коэффициента α применима, если имеет место заметное превышение содержания углекислоты в оборотной и охлажденной воде $[\text{CO}_2]_{\text{об}}$, $[\text{CO}_2]_{\text{охл}}$ над равновесным содержанием углекислоты $[\text{CO}_2]_{\text{р.об}}$, $[\text{CO}_2]_{\text{р.охл}}$. Поэтому для определения α из совокупности имеющихся данных следует отобрать данные за тот период времени, когда pH оборотной воды было минимальным, или принять меры для временного понижения pH оборотной воды на период отбора проб для анализа. Однако полученное значение коэффициента α не изменяется в зависимости от состава воды, и его можно использовать для расчетов и при других значениях pH оборотной воды.

ВЫВОДЫ

1. Предложено уравнение баланса углекислоты в оборотном цикле водоснабжения, учитывающее работу градирни как массообменного аппарата (десорбера) для удаления углекислого газа из оборотной воды. Из данного уравнения на основании экспериментальных данных

по содержанию различных форм углекислоты в оборотной воде можно определить коэффициент массопередачи α для процесса десорбции свободной углекислоты на градирне.

2. При известных значениях содержания свободной углекислоты в подпиточной воде после стабилизационной обработки ее подкислением, зная величину α , можно определить содержание и концентрацию $[\text{CO}_2]_{\text{об}}$ в оборотной воде и далее – концентрацию иона CO_3^{2-} в оборотной воде $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{об}}$.

3. Полученное значение $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{об}}$ используется для определения DFI (индекса движущей силы образования карбонатных отложений). Сопоставляя значения DFI до и после подкисления, можно оценить, во сколько раз уменьшилась тенденция к образованию карбонатных отложений в системе оборотного водоснабжения в результате стабилизационной обработки воды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК*

1. СНиП 2.04.02 – 84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М.: Стройиздат, 1985. – 136 с.
2. Кучеренко Д.И. Обратное водоснабжение: (Системы водяного охлаждения) / Д.И. Кучеренко, В.А. Гладков. – М.: Стройиздат, 1980. – 168 с.
3. Клячко В.А. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин. – М.: Стройиздат, 1962. – 820 с.
4. Кастальский А.А. Проектирование устройств для удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки. – М.: Стройиздат, 1957. – 148 с.
5. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
6. Мартынова О.И. Водоподготовка. Расчеты на персональном компьютере / Мартынова О.И., Никитин А.В., Очков В.Ф. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 214 с.

Поступила в редакцию 13.10.2008

У першій частині даної статті запропоновано вираз для рушійної сили процесу десорбції діоксиду вуглецю при охолодженні оборотної води на градирні. Надана робота демонструє можливість використання отриманого виразу у розрахунках водно-хімічного режиму оборотних циклів водопостачання.

The first part of the paper suggested the expression for driving force of carbon dioxide desorption process during circulating water cooling on a cooling stack. This work shows the opportunity of using the derived expression at calculating water-chemical mode of water supply cycles.

*Библиографический список к I и II части статьи