



УДК 628.1.034.2:54

С.И. ЭПШТЕЙН, к.т.н., ведущий научный сотрудник, А.В. ПРОКОПЕНКО, инженер

Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь» (УкрГНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

К ВОПРОСУ О ПРОГНОЗИРОВАНИИ ХИМСОСТАВА ВОДЫ ПОСЛЕ ШЛАМОНАКОПИТЕЛЕЙ И ПРУДОВ-УСРЕДНИТЕЛЕЙ

Предложена методика расчета химсостава воды после шламонакопителей и прудов-усреднителей в части тех компонентов и параметров, которые влияют на образование карбонатных отложений; приведен пример расчета.

шламонакопитель, пруд-усреднитель, карбонатные отложения, метастабильность, комплексообразование, расчет химсостава воды

Шламонакопители на многих металлургических предприятиях являются важным узлом системы водоснабжения и водоотведения, но с течением времени накопление шлама приводит к уменьшению рабочего объема сооружений и возникает необходимость в наращивании дамб по периметру существующих накопителей или в строительстве новых. В связи с этим в последние годы на тех заводах, где имеются шламонакопители, наблюдается тенденция к прекращению сброса в них загрязненных сточных вод и к созданию локальных оборотных циклов. Однако представляется целесообразным сохранить шламонакопители в качестве резервуаров-усреднителей, исходя из того, что сбрасываемые в шламонакопитель сточные воды смешиваются и содержащиеся в них компоненты вступают в реакции с образованием нерастворимых солей, которые выпадают в осадок, в результате чего вода становится более стабильной и может быть направлена на повторное использование. Вышеизложенное свидетельствует о том, что в отдельных случаях имеет смысл сохранить шламонакопители как элемент оборотной системы водоснабжения предприятия, но при условии, что сброс сточных вод будет осуществляться только после их очистки от взвешенных веществ. Более того, при наличии соответствующих условий по размещению очистных сооружений возможна организация оборотного водоснабжения ряда производств через естественный или искусственно созданный усреднитель (пруд-усреднитель, отстойник-усреднитель и т.д.), для чего необходимо предварительно разработать методы прогнозирования состава воды после шламонакопителей и усреднителей.

Как известно, одно из самых распространенных осложнений в работе оборотных систем водоснабжения – образование карбонатных отложений. Поэтому цель данной работы – оценить способность воды после шламонакопителя к образованию карбонатных отложе-

ний, т.е. осуществить прогноз химсостава воды в части тех компонентов, которые участвуют в образовании этих отложений.

Принято считать [1], что карбонатные отложения образуются в том случае, когда произведение активностей (Пр. акт.) ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} превышает произведение растворимости (Пр) CaCO_3 при температуре, соответствующей условиям образования отложений, т.е.

$$\text{Пр. акт.} = f_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}] > \text{Пр CaCO}_3, \quad (1)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$ – концентрации свободных (т.е. находящихся в диссоциированном состоянии) ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , моль/дм³;

f_{Ca} и f_{CO_3} – коэффициенты активности соответствующих ионов.

Предлагается оценивать тенденцию к образованию отложений индексом DFI [2]

$$\text{DFI} = \frac{f_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]}{\text{Пр CaCO}_3} \quad (2)$$

Чем больше величина DFI, тем большая способность воды к образованию отложений. Как известно, наличие в воде органических или поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также ингибиторов накипеобразования замедляет образование карбонатных отложений. В этих случаях, даже если произведение $f_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]$ превосходит (и иногда в десятки раз) величину Пр CaCO_3 , и, независимо от того, проявляется или нет действие каких-либо ингибирующих факторов, отложения могут не образовываться. Но в любом случае для оценки стабильности воды необходимо определить содержание ионов Ca^{2+} , щелочность и pH воды на выходе из усреднителя. Предположение, что вода после длительного пребывания в накопителе стабильна, т.е. выполняется условие $\text{Пр. акт.} = f_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}] \leq \text{Пр CaCO}_3$, ошибочно.

Анализы данных [3] по химсоставу воды из прудов показывают, что даже после длительного пребывания воды в водоемах произведение Pr. акт. может быть значительно выше, чем Pr. CaCO_3 . Это объясняется проявлением метастабильности раствора. Вопросы образования карбонатных отложений в системах гидрозолоудаления затрагиваются Г.С. Чекановым и В.А. Зориным [4], которые отмечают наличие двух зон метастабильности. В первой зоне превышение концентрации карбоната кальция по отношению к состоянию насыщения составляет до 0,3 мг-экв/дм³, следовательно, образование новых кристаллов невозможно. Во второй зоне метастабильности, где превышение концентрации составляет $\Delta C = (0,3 - 1,2)$ мг-экв/дм³, возможна замедленная самопроизвольная кристаллизация. В так называемой лабильной зоне ($\Delta C > 1,2$ мг-экв/дм³) образование новых кристаллов в объеме воды происходит очень интенсивно. Следует отметить, что и во второй, и даже в первой зоне возможно образование твердой фазы (кристаллизации) на уже имеющейся твердой поверхности (стенках сосудов, дне резервуаров и водоемов, поверхности взвешенных частиц), однако в осветленной воде после шламонакопителей содержание взвешенных веществ мало и мала площадь поверхностей, ограждающих объем воды шламонакопителя (площадь шламонакопителя, отнесенная к общему объему воды). Поэтому можно полагать, что пересыщение воды шламонакопителя карбонатом кальция не опустится ниже верхней границы первой зоны метастабильности и даже может быть выше.

В качестве примера предлагаются некоторые зависимости, описывающие равновесие в воде различных ингредиентов, формирующих химсостав воды шламонакопителя. Допустим, в усреднитель сбрасывается несколько видов сточных вод с расходами Q_i и концентрациями $[\text{Ca}^{2+}]_i$, $[\text{Mg}^{2+}]_i$, тогда в смешанном стоке

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ.}}^0 = \frac{\sum [\text{Ca}^{2+}]_i \cdot Q_i}{\sum Q_i}, \quad (3)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ.}}^0 = \frac{\sum [\text{Mg}^{2+}]_i \cdot Q_i}{\sum Q_i}, \quad (4)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ.}}^0$, $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ.}}^0$ – общее содержание кальция и магния в смешанном стоке (в диссоциированном виде и в виде недиссоциированных ионов и молекул), моль/дм³. Для щелочности и сульфатов

$$\text{Щ}_{\text{общ.}}^0 = \frac{\sum \text{Щ}_i \cdot Q_i}{\sum Q_i}; \quad (5)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ.}}^0 = \frac{\sum [\text{SO}_4^{2-}]_i \cdot Q_i}{\sum Q_i}. \quad (6)$$

Аналогичные уравнения возможны и для других компонентов.

Известно, что

$$\text{Щ}_{\text{общ.}} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-], \quad (7)$$

где $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{OH}^-]$ – концентрации ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- (г-экв/дм³).

За время нахождения воды в усреднителе возможно образование карбоната кальция CaCO_3 , который выпадает в осадок. При этом концентрация кальция уменьшается на величину ΔCa и на такую же величину уменьшается щелочность (за счет связывания кальцием ионов CO_3^{2-}).

Кроме того, в усреднитель может сбрасываться в больших количествах железо (в составе отработанных травильных растворов). При $\text{pH} = 7 - 9,5$, что в большинстве случаев имеет место в шламонакопителях, железо будет окисляться и большая часть его выпадет в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$. При этом каждый моль железа выводит из воды 3 г-экв щелочности, следовательно

$$\text{Щ}_{\text{общ.}} \approx \text{Щ}_{\text{общ.}}^0 - 2\Delta \text{Ca} - 3[\text{Fe}]_0, \text{ г-экв,}$$

где $[\text{Fe}]_0$ – начальная общая концентрация железа в смешанном стоке, моль/дм³.

Таким образом, с течением времени щелочность и концентрация кальция могут уменьшаться на некоторые неизвестные величины. Для того, чтобы определить на выходе из усреднителя концентрацию интересующих компонентов, содержание которых может измениться по сравнению со средней концентрацией на входе в усреднитель (Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , pH), предлагается воспользоваться результатами работы [3], в которой приведен расчет концентрации свободных ионов Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} при известном общем содержании Ca^{2+} , щелочности и pH . Основанием для этого может служить то обстоятельство, что в шламонакопителях pH обычно не превышает 9–9,5. При таких значениях pH содержание ионов OH^- еще мало и им можно пренебречь так же, как и образованием и выпадением гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Применительно к рассматриваемому вопросу, уравнения, приведенные в работе [5], приобретают вид

$$[\text{Ca}] + \beta_1 f_2 [\text{Ca}][\text{HCO}_3] + \beta_2 f_2^2 [\text{Ca}] \frac{K_2 f_1 [\text{HCO}_3]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}} + \beta_7 f_2^2 [\text{Ca}][\text{SO}_4] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ.}}^0 - \Delta \text{Ca} = [\text{Ca}]_{\text{общ.}}, \quad (8)$$

$$[\text{Mg}] + \beta_3 f_2 [\text{Mg}][\text{HCO}_3] + \beta_4 f_2^2 [\text{Mg}] \frac{K_2 f_1 [\text{HCO}_3]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}} + \beta_8 f_2^2 [\text{Mg}][\text{SO}_4] = [\text{Mg}]_{\text{общ.}}, \quad (9)$$



$$[\text{SO}_4] + \beta_7 f_2^2 [\text{Ca}][\text{SO}_4] + \beta_8 f_2^2 [\text{Mg}][\text{SO}_4] = [\text{SO}_4]_{\text{общ}}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & [\text{HCO}_3] + \beta_1 f_2 [\text{Ca}][\text{HCO}_3] + \beta_3 f_2 [\text{Mg}][\text{HCO}_3] + \\ & + 2 \frac{K_2 f_1 [\text{HCO}_3]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}} \cdot (1 + \beta_2 f_2^2 [\text{Ca}] \beta_4 f_2^2 [\text{Mg}]) = \text{Щ}_{\text{общ}} = \\ & = \text{Щ}_{\text{общ}}^0 - \Delta[\text{Ca}] - 3[\text{Fe}^{3+}] \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь, в уравнениях (8–11), K_2 – константа второй ступени диссоциации угольной кислоты;

f_1, f_2 – коэффициенты активности одно- и двухвалентных ионов;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_7, \beta_8$ (нумерация сохранена в соответствии с работами [5] [6]) – константы устойчивости комплексов (в данном случае – недиссоциированных молекул и ионов [7], [8]), которые являются коэффициентами в уравнениях, описывающих комплексообразование [6]:

$$f_1 [\text{CaHCO}_3] = \beta_1 f_1 f_2 [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-] \quad \beta_1 = 18,19 \quad (12)$$

$$[\text{CaCO}_3] = \beta_2 f_2^2 [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad \beta_2 = 15,85 \quad (13)$$

$$f_1 [\text{MgHCO}_3] = \beta_3 f_1 f_2^2 [\text{Mg}^{2+}][\text{HCO}_3^-] \quad \beta_3 = 14,45 \quad (14)$$

$$[\text{MgCO}_3] = \beta_4 f_2^2 [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad \beta_4 = 25,12 \quad (15)$$

$$[\text{CaSO}_4] = \beta_7 f_2^2 [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad \beta_7 = 20,40 \quad (16)$$

$$[\text{MgSO}_4] = \beta_8 f_2^2 [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad \beta_8 = 22,90 \quad (17)$$

В левой части уравнений (12–17) – концентрации недиссоциированных молекул и ионов; в правой части – произведение активностей свободных (т.е. находящихся в диссоциированном виде) ионов, моль/дм³.

К приведенным выражениям (9–12) следует присовокупить уравнение диссоциации угольной кислоты

$$\frac{f_1 [\text{HCO}_3^-] 10^{-\text{pH}}}{[\text{CO}_2]} = K_1, \quad (18)$$

где $[\text{CO}_2]$ – концентрация CO_2 в воде на выходе из шламо-накопителя, K_1 – константа первой ступени диссоциации угольной кислоты.

Уравнения (8–13) содержат неизвестные pH, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, ΔCa , $[\text{SO}_4^{2-}]$.

Уравнения (8, 9) можно упростить, исходя из расчетов [5], которые показали, что лишь незначительная часть ионов HCO_3^- связывается кальцием и магнием и, одновременно, малая доля кальция и магния связывается ионами HCO_3^- , а также ионами CO_3^{2-} (поскольку концентрация ионов $[\text{CO}_3^{2-}]$, как правило, мала в сравнении с концентрацией ионов HCO_3^- и SO_4^{2-}). Тогда, что основным

видом ионов, связывающих кальций и магний, является SO_4^{2-} . Учитывая это, в уравнениях (8, 9) можно опустить слагаемое, содержащее $[\text{HCO}_3^-]$, и тогда

$$[\text{Ca}] + \beta_7 f_2^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}}, \quad (19)$$

$$[\text{Mg}] + \beta_8 f_2^2 \cdot [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ}}, \quad (20)$$

Руководствуясь работой [5], можно ввести еще одно упрощение. Ввиду того, что $\beta_1, \beta_3, \beta_7$ имеют, соответственно, тот же порядок, что и $\beta_2, \beta_4, \beta_8$, условно вводится (вместо кальция и магния) некий двухвалентный металл Me, общая концентрация которого $[\text{Me}]_{\text{общ}} = [\text{Ca}]_{\text{общ}} + [\text{Mg}]_{\text{общ}}$, и задаются коэффициенты устойчивости комплексов

$$\bar{\beta}_1 = \beta_{\text{MeHCO}_3} = \frac{\beta_1 [\text{Ca}]_{\text{общ}} + \beta_3 [\text{Mg}]_{\text{общ}}}{[\text{Me}]_{\text{общ}}}, \quad (21)$$

$$\bar{\beta}_2 = \beta_{\text{MeCO}_3} = \frac{\beta_2 [\text{Ca}]_{\text{общ}} + \beta_4 [\text{Mg}]_{\text{общ}}}{[\text{Me}]_{\text{общ}}}, \quad (22)$$

$$\bar{\beta}_3 = \beta_{\text{MeSO}_4} = \frac{\beta_7 [\text{Ca}]_{\text{общ}} + \beta_8 [\text{Mg}]_{\text{общ}}}{[\text{Me}]_{\text{общ}}}, \quad (23)$$

тогда уравнение (10) приобретает вид

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{SO}_4^{2-}] + \bar{\beta}_3 f_2^2 [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{Me}]. \quad (24)$$

Можно объединить уравнения (19, 20)

$$\begin{aligned} [\text{Me}]_{\text{общ}} &= [\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}}^0 + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{общ}}^0 - \Delta\text{Ca} = \\ &= [\text{Me}] + \bar{\beta}_3 f_2^2 [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{Me}], \end{aligned} \quad (25)$$

$$\text{тогда } [\text{Me}] = \frac{[\text{Me}]_{\text{общ}}}{1 + \bar{\beta}_3 f_2^2 [\text{SO}_4^{2-}]}. \quad (26)$$

Подставив значение Me (26) в (24) и разрешив полученное уравнение относительно $[\text{SO}_4^{2-}]$, находим

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ}} = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ}} \cdot \bar{\beta}_3 f_2^2}}{2\bar{\beta}_3 f_2^2}, \quad (27)$$

где $B = 1 + \bar{\beta}_3 f_2^2 ([\text{Me}]_{\text{общ}} - [\text{SO}_4^{2-}])$.

Зная величину $[\text{SO}_4^{2-}]$, можно, воспользовавшись уравнением (19), найти концентрацию свободных ионов $[\text{Ca}^{2+}]$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\text{Ca}_{\text{общ}}}{1 + \beta_7 [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_2^2}. \quad (28)$$

Для того, чтобы найти произведение активности ионов $[Ca^{2+}]$ и $[CO_3^{2-}]$, необходимо вначале определить концентрацию свободных ионов $[CO_3^{2-}]$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{f_1 [HCO_3^-] \cdot K_2}{f_2 \cdot 10^{-pH}} \quad (29)$$

Величину $[HCO_3^-]$ можно определить по формуле [18], предварительно установив связь между pH и содержанием $[CO_2]$ в воде водоемов. Такая зависимость найдена в результате анализа химсостава воды прудов (данные приведены в работе [3] и представлены в табл. 1 и на рис. 1).

Таблица 1 – Значения $Pr. акт. = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_3 \cdot f_{Ca}$ и $[CO_2]$ и для различных pH в воде прудов

pH	$[CO_2]$		Pr. акт = $f_2 [Ca] f_2 [CO_3]$	-lg Pr. акт
	моль/дм ³	мг/дм ³		
7,45	$1,41 \cdot 10^{-4}$	6,20	$1,39 \cdot 10^{-9}$	8,857
7,6	$1,84 \cdot 10^{-4}$	8,01	$4,52 \cdot 10^{-9}$	8,345
7,75	$1,3 \cdot 10^{-4}$	5,72	$5,87 \cdot 10^{-9}$	8,231
8,0	$7,74 \cdot 10^{-5}$	3,40	$8,83 \cdot 10^{-9}$	8,054
8,1	$6 \cdot 10^{-5}$	2,64	$1,55 \cdot 10^{-8}$	7,81
8,3	$2,33 \cdot 10^{-5}$	1,02	$1,18 \cdot 10^{-8}$	7,928
8,6	$1,82 \cdot 10^{-5}$	0,80	$5,08 \cdot 10^{-8}$	7,294
8,7	$1,69 \cdot 10^{-5}$	0,74	$10,8 \cdot 10^{-8}$	6,967

Графическая зависимость, связывающая величины -lg. Pr. акт. pH, приведенная на рис. 2, будет использована для проверки правильности расчетов.

Приступая к расчету, необходимо, прежде всего, определить коэффициенты активности ионов при исходных концентрациях ингредиентов в поступающей воде ($[Ca^{2+}]_{общ}^0, [Mg^{2+}]_{общ}^0, [SO_4^{2-}]_{общ}^0$ и т.д.). Затем, используя величину pH (рис. 1), определяется $[CO_2]$ и вычисляется $[HCO_3^-]$ по формуле (18) и $[CO_3^{2-}]$ – по формуле (29).

Как правило, при $pH \leq 9,0$ концентрация карбонат-ионов мала по сравнению с содержанием ионов $[HCO_3^-]$. Учитывая то, что ионы $[HCO_3^-]$ в малой степени связыва-

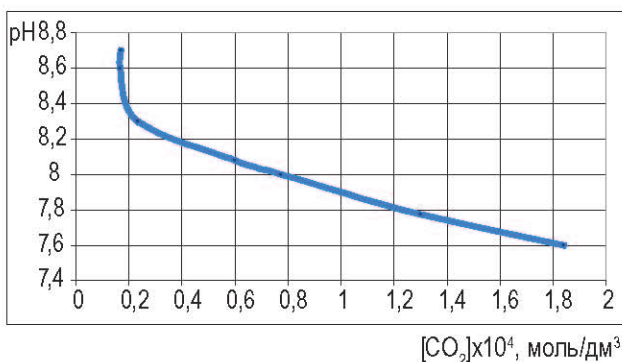


Рисунок 1 – Зависимость $[CO_2]$ от pH в воде прудов

ются ионами Ca и Mg, возможно в первом приближении принять

$$HCO_3^- \approx \Sigma \approx \Sigma^0 - 2\Delta Ca - 3[Fe^{3+}]_{об.} \quad (30)$$

Отсюда определяются ΔCa и $[Ca]_{общ} = [Ca^{2+}]_{общ}^0 - \Delta Ca$, затем $[SO_4^{2-}]$ по формуле (27), учитывая, что известны $[Ca^{2+}]_{общ.}$ и $[Mg^{2+}]_{общ.} = [Mg^{2+}]_{общ.}^0$ (т.е. $Me_{общ} = [Ca^{2+}]_{общ.} + [Mg^{2+}]_{общ.}$). Далее определяется концентрация свободных ионов $[Ca^{2+}]$ по формуле (28), после этого вычисляется произведение активностей свободных ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} по формуле (1)

$$Pr. акт. = f_2^2 [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

Если $Pr. акт. < Pr. CaCO_3$, следует принять большее значение pH, если $Pr. акт. > Pr. CaCO_3$ – то меньшее значение pH и продолжить вычисления до достижения равенства $Pr. акт. \approx f_2^2 \cdot [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$. Соответствующее этому равенству содержание ионов Ca^{2+} обозначается $[Ca]_{нас.}$. Следует учесть, что концентрация ионов Ca^{2+} не снизится до $[Ca]_{нас.}$, а остановится, по крайней мере, на верхней границе первой зоны. Следовательно, фактическое содержание ионов кальция – $[Ca]_{ф.}$

$$[Ca]_{ф.} = [Ca]_{нас.} + 0,3 / (2 \cdot 1000) = ([Ca]_{нас.} + 0,00015), \text{ моль/дм}^3$$

На такую же величину (0,3 мг-экв/дм³ = 0,0003 моль/дм³) увеличится и щелочность, причем большая часть прироста относится к $[HCO_3^-]$, т.е. $[HCO_3^-]_{ф.} = [HCO_3^-]_{нас.} + 0,0003$.

По графику (рис. 1) необходимо найти такое $pH_{ф.}$, при котором выполняется соотношение

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-]_{ф.} \cdot f_1 \cdot 10^{-pH}}{[CO_2]_{ф.}}$$

Затем, используя значения $pH_{ф.}$ и $[HCO_3^-]_{ф.}$ по формуле (29) определяется $[CO_3^{2-}]_{ф.}$. Общая концентрация $[CO_3]_{общ.ф.}$ вычисляется по формуле

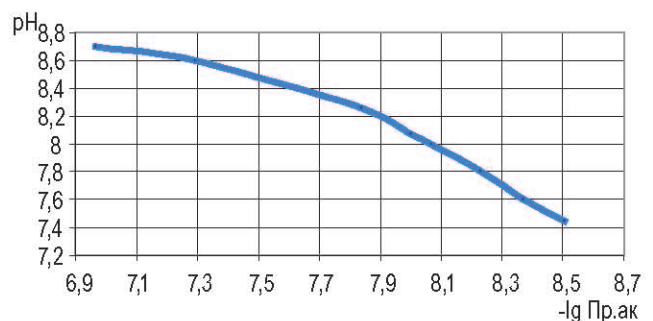


Рисунок 2 – Зависимость -lg (Pr. акт.) от pH в воде прудов



$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot (1 + \beta_3 [\text{Me}]_{\text{общ}} \cdot f_2^2).$$

Таким образом, найдены концентрации на выходе из шламонакопителя или усреднителя всех компонентов, влияющих на образование карбонатных отложений, величина которых изменяется в течение времени пребывания в накопителе (рН, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$).

Предлагается пример расчета химсостава воды на выходе из шламонакопителя – определение рН воды и содержания ионов Ca^{2+} , $[\text{HCO}_3^-]$ (бикарбонатная щелочность) и $[\text{CO}_3^{2-}]$ в воде после шламонакопителя, в который поступает несколько видов стоков с различным химсоставом.

С применением формул (3, 4, 5, 6) получены следующие значения концентраций ингредиентов в смешанном стоке:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 6 \text{ мг-экв/дм}^3 = 0,003 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 2 \text{ мг-экв/дм}^3 = 0,001 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Na}^+] = 154 \text{ мг/дм}^3 = 0,0067 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5,6 \text{ мг/дм}^3 = 0,0003 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 384 \text{ мг/дм}^3 = 8 \text{ мг-экв/дм}^3 = 0,004 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Cl}^-] = 71 \text{ мг/дм}^3 = 2 \text{ мг-экв/дм}^3 = 0,002 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{Щ}_{\text{общ}} = 5 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Расчет производится таким образом. Допустим, что в воде на выходе из накопителя подавляющая часть щелочности представлена ионами $[\text{HCO}_3^-]$ (если это не так, то производится перерасчет).

Определим ионную силу раствора при тех концентрациях ингредиентов, которые имеют место в смешанном стоке при поступлении воды в шламонакопитель.

$$\begin{aligned} \mu_o &= \frac{1}{2} ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}]) \cdot 4 + ([\text{Na}^+] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot (0,003 + 0,001 + 0,004) \cdot 4 + (0,0067 + 0,004 + 0,002) \approx 0,03 \end{aligned}$$

(под обозначениями концентраций ионов стоят их численные значения в моль/дм³; концентрация железа на порядок меньше остальных и при определении μ не учитывалась). При данном значении μ коэффициенты активности одновалентных и двухвалентных по [7]: $f_1=0,086$; $f_2=0,57$.

После нескольких попыток (соответствующие расчеты здесь опущены) принято рН=7,55, при этом значении, по графику (рис. 1), находим: $[\text{CO}_2] = 1,7 \cdot 10^{-4}$. Дальнейшие расчеты производим по формулам

$$\begin{aligned} (18): [\text{HCO}_3^-] &= \frac{4,15 \cdot 10^{-7} \cdot 1,7 \cdot 10^{-4}}{0,86 \cdot 10^{-7,65}} = \\ &= 0,00291 \text{ моль / дм}^3 = \text{Щ}_{\text{общ}}, \text{ где } K_1 = 4,15 \cdot 10^{-7}; \end{aligned}$$

$$(30): \Delta \text{Ca} = \frac{1}{2} ([\text{Щ}]_0 - [\text{Щ}]_{\text{общ}} - 3[\text{Fe}]) = 0,000895;$$

$$[\text{Ca}]_{\text{общ}} = [\text{Ca}]_{\text{общ}} - \Delta \text{Ca} = 0,003 - 0,000785 \approx 0,0023;$$

$$\text{Me}_{\text{общ}} = [\text{Ca}]_{\text{общ}} + [\text{Mg}]_{\text{общ}} = 0,0021 + 0,001 = 0,0031;$$

$$(23): \bar{\beta}_3 = \frac{\beta_7 \cdot 0,002215 + \beta_8 \cdot 0,001}{0,002215 + 0,001} = 212,$$

$$\text{где } \beta_7 = 204; \beta_8 = 229;$$

$$\begin{aligned} (27): \text{B} &= 1 + \bar{\beta}_3 \cdot f_2^2 \cdot ([\text{Me}]_{\text{общ}} - [\text{SO}_4]_{\text{общ}}) = \\ &= 1 + 212 \cdot 0,57^2 \cdot (0,00313 - 0,004) = 0,94; \end{aligned}$$

$$(27): [\text{SO}_4] = \frac{-0,94 + \sqrt{0,94^2 + 4 \cdot 0,004 \cdot 0,57^2 \cdot 212}}{2 \cdot 212 \cdot 0,57} = 0,0034;$$

$$(26): \text{Me} = \frac{0,0031}{1 + 204 \cdot 0,0034 \cdot 0,57^2} = 0,00252;$$

$$(28): [\text{Ca}] = \frac{0,0021}{1 + 204 \cdot 0,0034 \cdot 0,57^2} = 0,00171;$$

$$(29): [\text{CO}_3] = \frac{0,86 \cdot 4,2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,00291}{0,57 \cdot 10^{-7,55}} = 6,54 \cdot 10^{-6};$$

$$(1): \text{Пр. акт.} = 0,00291 \cdot 6,54 \cdot 10^{-6} \cdot 0,57^2 = 3,63 \cdot 10^{-9}.$$

Наконец, определяется $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}}$:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}} &= [\text{CO}_3] \cdot (1 + \beta_2 \cdot f_2^2 \cdot \text{Me}) = 6,54 \cdot 10^{-6} \cdot \\ &\cdot (1 + 1884 \cdot 0,57^2 \cdot 0,00252) = 1,662 \cdot 10^{-5} \text{ моль / дм}^3 \end{aligned}$$

$$\text{(по формуле (22)): } \bar{\beta}_2 = \frac{1585 \cdot 0,0021 + 2512 \cdot 0,001}{0,0031} = 1884 \text{.)}$$

Полученное значение Пр. акт. = $3,63 \cdot 10^{-9}$ всего на 4,5 % меньше произведения растворимости $[\text{CaCO}_3^{2-}]$ при $t=20^\circ\text{C}$ ($3,8 \cdot 10^{-9}$), поэтому примем его в качестве окончательного, соответствующего состояния насыщения.

Однако, как указывалось выше, состояние насыщения не достигается, пересыщение составляет, как минимум, 0,3 мг-экв/дм³.

Содержание кальция, применительно к данному случаю, необходимо увеличить на 0,3 мг-экв/дм³ = 0,00015 моль/дм³, т.е. $[\text{Ca}]_{\text{общ. ф.}} = 0,00225 \text{ моль/дм}^3$.

Щелочность воды также следует увеличить на 0,3 мг-экв/дм³, причем, в виду того, что $[\text{CaCO}_3^{2-}]_{\text{общ}}$ весь-

ма мало, основное увеличение щелочности следует отнести на бикарбонат-ион, приняв его содержание равным $0,00291+0,0003\approx 0,0032$ моль/дм³.

С использованием графика (рис. 1) найдено значение $pH=7,65$, которому соответствует $[HCO_3^-]\approx 0,0032$. Действительно, при $pH=7,65$ $[CO_2]=1,45\cdot 10^{-4}$, а

$$[HCO_3^-] = \frac{4,15\cdot 10^{-7} \cdot 1,45\cdot 10^{-4}}{0,86\cdot 10^{-7,65}} = 0,00313, \text{ что всего на}$$

2% меньше, чем принятое значение $[HCO_3^-]=0,0032$ моль/дм³.

При $[HCO_3^-]=0,0032$ и $pH=7,65$

$$[CO_3] = \frac{0,86\cdot 4,2\cdot 10^{-11}\cdot 0,0032}{0,57\cdot 10^{-7,65}} \approx 9,0\cdot 10^{-6}.$$

По формулам (23, 27, 28):

$$\bar{\beta}_3 \approx 212; B=0,94; [SO_4] = 0,0034; [Ca]=0,00183;$$

$$\text{Пр. акт.} = 0,57^2 \cdot 9,0\cdot 10^{-6} \cdot 0,00183 = 5,35\cdot 10^{-9};$$

$$-\lg 5,35\cdot 10^{-9} = 8,27.$$

По графику (рис. 2), величине $pH=7,65$ соответствует $(-\lg \text{Пр. акт.}) \approx 8,3$, т.е. совпадение удовлетворительное.

Таким образом, на основании расчетов получены следующие показатели химсостава воды после шламонакопителя:

$$pH=7,65; \text{Щ}=3,2 \text{ мг-экв/дм}^3; [Ca^{2+}]=0,00225 \text{ моль/дм}^3 = 4,5 \text{ мг-экв/дм}^3; [Fe^{3+}]\approx 0.$$

Концентрации остальных компонентов – SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} – не изменятся.

ВЫВОДЫ

В данной работе предложена методика приближенного определения pH , $[Ca^{2+}]_{\text{общ.}}$, $[HCO_3^-]_{\text{общ.}}$, $[CO_3^{2-}]_{\text{общ.}}$

Запропоновано методику розрахунку хімічного складу води після шламонагромаджувачів та ставів-усереднювачів у частині тих компонентів та параметрів, які впливають на утворення карбонатних відкладень; наведено приклад розрахунку.

в воде после шламонакопителей. В дальнейшем предполагается уточнить, что при пересыщении увеличивается не только $[HCO_3^-]$, но и $[CO_3^{2-}]$ (при более высоких pH). Кроме того, целесообразно выполнить анализ данных по химсоставу воды в шламонакопителях металлургических предприятий и построить графики, аналогичные представленным (рис. 1, 2).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Клячко В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин – М. : Стройиздат, 1971. – 580 с.
2. Кучеренко Д.И. Обратное водоснабжение (системы водяного охлаждения) / Д.И. Кучеренко, В.А. Гладков. – М. : Стройиздат, 1980. – 168 с.
3. Кульский Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. Т. 1. / [Кульский Л.А., Горонковский И.Т., Кагановский А.М., Шевченко М.А.] // К. : Наукова думка, 1980. – 680 с.
4. Чеканов Г.С. Образование отложений в системах гидрозолюдаления / Г.С. Чеканов, В.А. Зорин. – М. : Энергоиздат, 1987. – 176 с.
5. Эпштейн С.И. Упрощенный метод определения тенденции к росту карбонатных отложений в оборотных системах водоснабжения / С.И. Эпштейн, А.И. Кондратенко, З.С. Музыкина // Экология и промышленность. – 2007. – № 3. – С. 37–40.
6. Эпштейн С.И. Определение тенденции к образованию карбонатных отложений в оборотных системах водоснабжения / С.И. Эпштейн, А.И. Кондратенко, Л.Н. Кузнецова, Я.А. Чепракова // Экология и промышленность. – 2007. – № 2. – С. 41–45.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия. – 1979. – 480 с.
8. Родзиллер Н.Д. Прогноз качества воды водоемов – приемников сточных вод. / И.Д. Родзиллер. – М. : Стройиздат, 1984. – 262 с.

Поступила в редакцию 30.09.2009

The technique for calculating chemical composition of water after sludge tanks and balancing ponds regarding those components and parameters, which influence on carbonate deposit formation, is proposed; the example of calculation is given.