

УДК 628.5

Д.В. СТАЛИНСКИЙ, докт. техн. наук, профессор, генеральный директор,**С.И. ЭПШТЕЙН**, канд. техн. наук, с.н.с., ведущий научный сотрудник,**З.С. МУЗЫКИНА**, канд. техн. наук, ученый секретарь,**Ю.А. ЩЕРБАК**, младший научный сотрудник, **А.Ю. КАПУСТЯК**, младший научный сотрудник

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

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕНДЕНЦИИ К ОБРАЗОВАНИЮ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ОБОРОТНЫХ ЦИКЛАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Представлена методика определения величины $DFI = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_2^2$, которая является показателем тенденции к образованию карбонатных отложений. Методика учитывает образование комплексов и недиссоциированных молекул, ввиду чего концентрации свободных ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , входящие в выражение для DFI, меньше значений $[Ca]_{\text{общ}}$ и $[CO_3^{2-}]_{\text{общ}}$, определяемых химическим анализом. Это позволяет более точно определить тенденцию к образованию карбонатных отложений в исследуемых водах. Разработана компьютерная программа определения величины DFI, позволяющая значительно сократить время, необходимое для расчетов.

Ключевые слова: карбонатные отложения, тенденция к образованию отложений, комплексобразование, концентрация свободных ионов, оборотные циклы водоснабжения, программа расчета.

Карбонатные отложения, образующиеся в трубопроводах и охлаждаемом оборудовании, значительно осложняют эксплуатацию оборотных систем водоснабжения. Для борьбы с этим негативным явлением необходимо правильно оценить тенденцию к образованию отложений.

Как уже отмечалось в работах [1, 2], для оценки этой тенденции используют различные методы: по индексу Ланжелье [3], по карбонатному индексу [4], по показателю DFI [5] и т.п. Последний показатель наиболее точно характеризует склонность воды к образованию карбонатных отложений.

Известно, что показатель DFI определяется следующим выражением [5]

$$DFI = \frac{[Ca^{2+}] \cdot f_{Ca} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_{CO_3}}{S_{CaCO_3}}, \quad (1)$$

где $[Ca^{2+}]$ и CO_3^{2-} – концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} соответственно, выраженные в моль/дм³;

f_{Ca} и f_{CO_3} – коэффициенты активности ионов;

S_{CaCO_3} – произведение растворимости $CaCO_3$.

Очевидно, что если $DFI = 1$, т.е. произведение активности ионов – Ca^{2+} и равно произведению растворимости S_{CaCO_3} , то карбонатные отложения образовываться не будут. Если же $DFI > 1$, то теоретически должно начаться образование карбонатных отложений, хотя практически этот процесс еще может быть незаметен, поэтому связать значение DFI с началом образования карбонатных

отложений сложно. Но этот показатель может быть использован для сравнения тенденции к образованию отложений в различных оборотных системах, чтобы понять, почему, например, в оборотном цикле на одном предприятии отложения образуются, а в аналогичном оборотном цикле на другом предприятии их нет.

Как уже отмечалось [1, 2], в выражение (1) должны входить концентрации свободных ионов Ca^{2+} , в то время как в результате анализа определяется общая концентрация отдельных компонентов: щелочность, жесткость, кальций, магний сульфаты, хлориды (остальные компоненты, кроме легких металлов, как правило, представлены в малом количестве и ими можно пренебречь).

В работе [1] получена система уравнений, связывающих общие концентрации компонентов $[Ca^{2+}]_{\text{общ}}$, $[Mg^{2+}]_{\text{общ}}$, $[Na^+]_{\text{общ}}$, $[SO_4^{2-}]_{\text{общ}}$, $[HCO_3^-]_{\text{общ}}$, $[CO_3^{2-}]_{\text{общ}}$, $[OH^-]_{\text{общ}}$ и концентрации свободных ионов этих веществ, – $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$, $[Na^+]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[OH^-]$:

$$[Ca] \cdot \left(\begin{array}{l} 1 + \beta_1 \cdot f_2 \cdot [HCO_3^-] + \\ + \beta_2 \cdot f_2^2 \cdot [CO_3^{2-}] + \beta_7 \cdot f_2^2 \cdot [SO_4^{2-}] + \\ + \beta_{11} \cdot f_2 \cdot [OH^-] + \beta_{12} \cdot f_1^2 \cdot f_2 \cdot [OH^-]^2 \end{array} \right) = [Ca]_{\text{общ}} \cdot * \quad (2)$$

$$[Mg] \cdot \left(\begin{array}{l} 1 + \beta_3 \cdot f_2 \cdot [HCO_3^-] + \\ \beta_4 \cdot f_2^2 \cdot [CO_3^{2-}] + \beta_8 \cdot f_2^2 \cdot [SO_4^{2-}] + \\ + \beta_{13} \cdot f_2 \cdot [OH^-] \end{array} \right) = [Mg]_{\text{общ}}; \quad (3)$$



$$[\text{Na}] \cdot \left(\begin{array}{l} 1 + \beta_5 \cdot f_2^2 \cdot [\text{HCO}_3] + \\ + \beta_6 \cdot f_2 \cdot [\text{CO}_3] + \beta_9 \cdot f_2 \cdot [\text{SO}_4] \end{array} \right) = [\text{Na}]_{\text{общ}}; \quad (4)$$

$$[\text{SO}_4] \cdot \left(\begin{array}{l} 1 + \beta_7 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Ca}] + \\ + \beta_8 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Mg}] + \beta_9 \cdot f_2 \cdot [\text{Na}] \end{array} \right) = [\text{SO}_4]_{\text{общ}}; \quad (5)$$

$$\text{Щ}_{\text{общ}} = [\text{OH}]_{\text{общ}} + 2 \cdot [\text{CO}_3]_{\text{общ}} + [\text{HCO}_3]_{\text{общ}}. \quad (6)$$

В уравнениях (2)–(6) условные обозначения и значения констант β приняты такими же, как и в работе [1]. Начиная с формулы (2), обозначения зарядов известных ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- опущены с целью достижения большей компактности (например, Ca, Mg вместо Ca^{2+} , Mg^{2+} и пр.).

Теоретически в воде могут находиться в разных концентрациях все виды ионов, определяемых в совокупности как щелочность (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-). Однако при наличии заметного количества ионов HCO_3^- концентрация ионов OH^- столь мала, что ею можно пренебречь. Если же в воде присутствует заметное количество ионов OH^- , то можно считать, что $[\text{HCO}_3] = 0$.

В работе [2] приведена система уравнений для случая, когда щелочность представлена в основном бикарбонатами и карбонатами, и указан приближенный метод ее решения. При этом в системе уравнений (2–6) концентрация ионов OH^- принята равной нулю, а концентрация $[\text{CO}_3^{2-}]$ выражена через $[\text{CO}_3]$. В соответствии с уравнением 2-ой степени диссоциации

$$[\text{CO}_3] = \frac{K_2 \cdot f_1 \cdot [\text{HCO}_3]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}}, \quad (7)$$

где K_2 – константа 2-ой степени диссоциации угольной кислоты.

Система уравнений (2)–(6) преобразуется и сводится к системе из четырех уравнений:

$$(\text{Ca}) \cdot \left(\begin{array}{l} 1 + \beta_1 \cdot f_2 \cdot [\text{HCO}_3] + \\ + \beta_2 \cdot f_2^2 \cdot \frac{K_2 \cdot f_1 \cdot [\text{HCO}_3]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}} + \\ + \beta_7 \cdot f_2^2 \cdot [\text{SO}_4] \end{array} \right) = [\text{Ca}]_{\text{общ}}; \quad (8)$$

$$(\text{Mg}) \cdot \left(\begin{array}{l} 1 + \beta_3 \cdot f_2 \cdot [\text{HCO}_3] + \\ + \beta_4 \cdot f_2^2 \cdot \frac{K_2 \cdot f_1 \cdot [\text{HCO}_3]}{f_2 \cdot 10^{-\text{pH}}} + \\ + \beta_8 \cdot f_2^2 \cdot [\text{SO}_4] \end{array} \right) = [\text{Mg}]_{\text{общ}}; \quad (9)$$

$$[\text{SO}_4] \cdot (1 + \beta_7 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Ca}] + \beta_8 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Mg}]) = [\text{SO}_4]_{\text{общ}}; \quad (10)$$

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

Ввиду того, что $\beta_1, \beta_3, \beta_7$ имеют соответственно тот же порядок, что и $\beta_2, \beta_4, \beta_8$, в работе [2] предложено вместо кальция и магния условно ввести двухвалентный металл Me, общая концентрация которого $[\text{Me}]_{\text{общ}} = [\text{Ca}]_{\text{общ}} + [\text{Mg}]_{\text{общ}}$, а коэффициенты устойчивости комплексов заданы следующим образом:

$$\bar{\beta}_1 = \beta_{\text{MeHCO}_3} = \frac{\beta_1 \cdot [\text{Ca}]_{\text{общ}} + \beta_3 \cdot [\text{Mg}]_{\text{общ}}}{[\text{Me}]_{\text{общ}}}; \quad (12)$$

$$\bar{\beta}_2 = \beta_{\text{MeCO}_3} = \frac{\beta_2 \cdot [\text{Ca}]_{\text{общ}} + \beta_4 \cdot [\text{Mg}]_{\text{общ}}}{[\text{Me}]_{\text{общ}}}; \quad (13)$$

$$\bar{\beta}_3 = \beta_{\text{MeSO}_4} = \frac{\beta_7 \cdot [\text{Ca}]_{\text{общ}} + \beta_8 \cdot [\text{Mg}]_{\text{общ}}}{[\text{Me}]_{\text{общ}}}. \quad (14)$$

Тогда уравнения (8) и (9) можно заменить одним

$$[\text{Me}] \cdot \left(\begin{array}{l} 1 + \bar{\beta}_1 \cdot f_2 \cdot [\text{HCO}_3] + \\ + \bar{\beta}_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{CO}_3] + \bar{\beta}_3 \cdot f_2^2 \cdot [\text{SO}_4] \end{array} \right) = [\text{Me}]_{\text{общ}}. \quad (15)$$

Уравнения (10) и (11) примут вид:

$$[\text{SO}_4] + \bar{\beta}_3 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}] \cdot [\text{SO}_4] = [\text{SO}_4]_{\text{общ}}; \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{Щ} = & [\text{HCO}_3] \cdot \left\{ 1 + \bar{\beta}_1 \cdot f_2 \cdot [\text{Me}] + \right. \\ & \left. + 2 \cdot \frac{K_2 \cdot f_1 \cdot 10^{\text{pH}}}{f_2} \cdot (1 + \bar{\beta}_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}]) \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

Из уравнений (16) и (17) следует

$$[\text{SO}_4] = \frac{[\text{SO}_4]_{\text{общ}}}{1 + \bar{\beta}_3 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}]}; \quad (18)$$

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3] = & \\ = & \frac{\text{Щ}}{1 + \bar{\beta}_1 \cdot f_2 \cdot [\text{Me}] + 2 \cdot \frac{K_2 \cdot f_1 \cdot 10^{\text{pH}}}{f_2} \cdot (1 + \bar{\beta}_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}])}. \end{aligned} \quad (19)$$

Подставив (18) и (19) в уравнение (15), получаем уравнение с одним неизвестным относительно $[\text{Me}]$

$$[\text{Me}] \cdot \left(\begin{array}{l} 1 + \frac{\bar{\beta}_1 \cdot f_2 \cdot \text{Щ} \cdot (1 + \beta_2 \cdot f_1 \cdot K_2 \cdot 10^{\text{pH}})}{1 + \bar{\beta}_1 \cdot f_2 \cdot [\text{Me}] + \frac{2 \cdot K_2 \cdot f_1 \cdot (1 + \bar{\beta}_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}])}{10^{-\text{pH}} \cdot f_2}} + \\ + \frac{\bar{\beta}_3 \cdot f_2^2 \cdot [\text{SO}_4]_{\text{общ}}}{1 + \bar{\beta}_3 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}]} \end{array} \right) = [\text{Me}]_{\text{общ}} \quad (20)$$

Определив значение [Me] из уравнения (19), находим [SO₄²⁻] и [HCO₃⁻] из уравнений (17), (18) и значение [Ca] из уравнения (7). Затем можно определить [CO₃] и Пр_{акт}(CaCO₃)

$$\text{Пр}_{\text{акт}}(\text{CaCO}_3) = f_2^2 [\text{Ca}] \cdot [\text{CO}_3] \quad (21)$$

В приведенной методике расчета из экспериментальных данных, характеризующих щелочность, используются только значения общей щелочности воды и pH, а значения HCO₃⁻ и CO₃²⁻ вычисляются. Если же карбонатная щелочность намного выше бикарбонатной (например, CO₃²⁻ > 0,9Щ_{общ}), то, определив из выражения (20) величину [Me], можно найти [CO₃]

$$[\text{CO}_3] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{общ}}}{1 + \bar{\beta}_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}]} \quad (22)$$

И затем Пр_{акт} – по формуле (21).

Если же щелочность представлена ионами CO₃²⁻ и OH⁻, задача упрощается, так как концентрация свободных ионов OH⁻ определяется по формуле

$$[\text{OH}] = \frac{K_w \cdot 10^{\text{pH}}}{f_1} \quad (23)$$

Выражение для [Me]_{общ} в этом случае имеет вид:

$$\text{Me}_{\text{общ}} = \text{Me} \cdot \left\{ \begin{aligned} &1 + \frac{\bar{\beta}_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{CO}_3]_{\text{общ}}}{1 + \bar{\beta}_2 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}]} + \\ &+ \bar{\beta}_4 \cdot f_2 \cdot [\text{OH}] + \bar{\beta}_5 \cdot f_2^2 \cdot [\text{OH}]^2 + \\ &+ \frac{\bar{\beta}_3 \cdot f_2^2 \cdot [\text{SO}_4]_{\text{общ}}}{1 + \bar{\beta}_3 \cdot f_2^2 \cdot [\text{Me}]} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

При этом коэффициенты $\bar{\beta}_4$ и $\bar{\beta}_5$ определяются по аналогии с $\bar{\beta}_1$, $\bar{\beta}_2$ и $\bar{\beta}_3$

$$\bar{\beta}_4 = \frac{\beta_{41} \cdot [\text{Ca}] + \beta_{42} \cdot [\text{Mg}]}{[\text{Ca}] \cdot [\text{Mg}]} \quad (25)$$

$$\bar{\beta}_5 = \frac{\beta_{51} \cdot [\text{Ca}] + \beta_{52} \cdot [\text{Mg}]}{[\text{Ca}] \cdot [\text{Mg}]} \quad (26)$$

где $\beta_{41}=14,1$, $\beta_{42}=363$, $\beta_{51}=355$, $\beta_{52}=0$ – коэффициенты устойчивости комплексов соответственно Ca(OH)⁺, Mg(OH)⁺, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ [3]. По данным, приведенным в [3, табл. 36], можно предположить, что комплексы Mg(OH)₂ не образуются, т.е. $\beta_{52}=0$.

Зная [Me], можно, как это было показано выше, найти [CO₃], [SO₄], а затем и [Ca]

$$[\text{Ca}] = \frac{[\text{Ca}]_{\text{общ}}}{\left(1 + \beta_{21} \cdot f_2^2 \cdot [\text{CO}_3] + \beta_{41} \cdot f_2 \cdot [\text{OH}] + \beta_{51} \cdot f_2^2 \cdot [\text{OH}]^2 + \beta_{31} \cdot [\text{SO}_4]\right)} \quad (27)$$

Далее определяем Пр_{акт} CaCO₃ и затем – DFI

$$\text{DFI} = \frac{\text{Пр}_{\text{акт}} \cdot \text{CaCO}_3}{\text{Пр} \cdot \text{CaCO}_3} \quad (28)$$

В УкрГНТЦ «Энергосталь» разработана методика расчета DFI на персональном компьютере с использованием программы «Microsoft Excel».

В качестве примера сравним величины DFI для оборотной воды в системах чистых оборотных циклов водоснабжения конвертеров таких предприятий, как ПАО «МК «Азовсталь», ПАО «Енакиевский металлургический завод» и ОАО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат». Химический состав оборотной воды этих предприятий и значения [Ca], [CO₃] и DFI приведены в табл. 1.

Как следует из приведенных данных, тенденция к образованию карбонатных отложений в наименьшей степени выражена в оборотной системе ККЦ ОАО «ЕВРАЗ НТМК», а в наибольшей – в оборотном цикле ККЦ ПАО «МК «Азовсталь», что и подтверждается практикой эксплуатации. Очевидно, что на ПАО «МК «Азовсталь» для предотвращения отложений в тракте осветленной воды (от приемной камеры осветленной воды до форсунок в аппаратах газоочисток) необходима стабилизация

Таблица 1 – Химический состав воды в условно чистых оборотных циклах кислородно-конвертерных цехов (ККЦ) некоторых предприятий

Показатели	Размерность	ПАО «ЕМЗ»	ПАО «МК «Азовсталь»	ОАО «НТМК»
pH		7,9	8,07	7,86
Щелочность	мг-экв/дм ³			
• по ф/ф		0	0,17	0
• по м/о		3,9	1,98	1,4
Жесткость, Ca ²⁺	мг-экв/дм ³	3	7,59	1,4
Магний	мг-экв/дм ³	2,8	7,81	1,3
Сульфаты	мг/дм ³	886	1203	64,3
Хлориды	мг/дм ³	460	311	21,2
DFI		3,12	5,38	0,62



ционная обработка воды, в то время как на ОАО «НТМК» в такой обработке нет необходимости.

Следует отметить, что без учета комплексообразования вычисленная величина DFI для воды оборотного цикла ККЦ ПАО «МК «Азовсталь» составляла бы около 7,5, т.е. кажущаяся тенденция к образованию отложений была бы больше истинной, которой соответствует $DFI=5,38$.

ВЫВОДЫ

Разработана методика определения тенденции к образованию карбонатных отложений в оборотных системах водоснабжения для различных вариантов химсостава воды: а) щелочность представлена только бикарбонат-ионами и карбонат-ионами; б) щелочность представлена только карбонат-ионами и гидрат-ионами. При этом учитывается образование в воде комплексов и недиссоциированных молекул.

Разработанная методика позволяет определять тенденцию к образованию карбонатных отложений с использованием компьютерной программы «Microsoft Excel», что значительно сокращает необходимое время для расчета.

Надано методику визначення величини $DFI = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_2^2$, яка є показником тенденції до утворення карбонатних відкладень. Методика враховує утворення комплексів та недисоційованих молекул, через що концентрації вільних іонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} , які входять у вираз для DFI, менші за значення $[Ca]_{\text{общ}}$ і $[CO_3^{2-}]_{\text{общ}}$, що визначаються хімічним аналізом. Це дозволяє точніше визначити тенденцію до утворення карбонатних відкладень у досліджуваних водах. Розроблено комп'ютерну програму визначення величини DFI, що дозволяє значно скоротити необхідний для розрахунків час.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. 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.
2. Эпштейн, С.И. Упрощенный метод определения тенденции к росту карбонатных отложений в оборотных системах водоснабжения / С.И. Эпштейн, А.И. Кондратенко, З.С. Музыка // Экология и промышленность. – 2007. – № 3. – С. 37–40.
3. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: справ. изд. / Ю.Ю. Лурье. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.: ил.
4. Федоренко, В.И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса / В.И. Федоренко // Мембраны. Сер. Критические технологии. – 2003. – № 2 (18). – С. 23–30.
5. Кучеренко, Д.И. Обратное водоснабжение / Д.И. Кучеренко, В.А. Гладков. – М.: Госстройиздат, 1980. – 168 с.

Поступила в редакцию 15.04.2011

A method for determining the value of $DFI = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_2^2$, which showing the tendency towards carbonate deposit formation is given. The method enables taking into account formation of complexes and undissociated molecules, where the concentration of free ions Ca^{2+} and CO_3^{2-} in the expression of the DFI, smaller than values of $[Ca]_{\text{total}}$ and $[CO_3^{2-}]_{\text{total}}$, determined by chemical analysis. It enables determining more accurately the tendency to formation of carbonate deposits in waters. The computer program for determining the value of DFI enables significantly reducing the time necessary for the calculations was developed.