

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Маланова Наталья Викторовна

**ПРОЦЕССЫ УДАЛЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ  
ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕРАТОРА  
МИКРОПУЗЫРЬКОВОЙ ОБРАБОТКИ И ГИДРОКСИДА АММОНИЯ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель д.т.н., профессор В.И. Косинцев  
д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

Томск 2015

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И АНАЛИЗ СПОСОБОВ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ .....	9
1.1. Понятие жесткости воды и единицы измерения .....	9
1.2. Кристаллографические модификации карбоната кальция .....	14
1.3. Классификация способов умягчения воды.....	17
1.3.1. Термический способ .....	18
1.3.2. Реагентные способы.....	19
1.3.3. Способы ионного обмена .....	22
1.3.4. Магнитная обработка воды .....	23
1.4. Понятие и получение микропузырьковых газожидкостных сред.....	25
1.5. Постановка задач исследования .....	29
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	32
2.1. Объекты исследований .....	32
2.2. Методики анализов .....	33
2.3. Программа проведения экспериментов и лабораторный стенд для микропузырьковой обработки водных растворов с использованием гидроксида аммония .....	37
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА АММОНИЯ.....	43
3.1. Термодинамика процесса удаления гидрокарбоната кальция с использованием гидроксида аммония.....	43
3.2. Исследование кинетики образования карбоната кальция в присутствии гидроксида аммония .....	53

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОПУЗЫРЬКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС УДАЛЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ С УЧАСТИЕМ ГИДРОКСИДА АММОНИЯ .....	59
4.1. Микропузырьковая обработка водных растворов с применением гидроксида аммония .....	73
4.2. Исследование состава осадков карбоната кальция.....	75
4.3. Разработка аппаратурно-технологической схемы микропузырьковой обработки с использованием гидроксида аммония для удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод.....	80
4.3.1. Расчет диаметра отверстий решетки.....	81
4.3.2. Расчет диапазона изменений перепада давления на решетке .....	84
4.3.3. Определение конструктивных размеров решетки.....	84
4.3.4. Описание аппаратурно-технологической схемы микропузырьковой обработки с использованием гидроксида аммония для удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод .....	85
ВЫВОДЫ .....	88
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	90
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ПРИМЕР РАСЧЕТА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА НА ЗАДАННУЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ .....	100
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ....	105

## ВВЕДЕНИЕ

Жесткость воды – общая проблема для муниципальных систем водоснабжения, промышленных предприятий и тепловых станций. Особенно чувствительна данная проблема там, где для хозяйственно-питьевого водоснабжения используют подземные и грунтовые воды. Например, в Западно-Сибирском регионе для водоснабжения в основном используются подземные воды, которые характеризуются жесткостью, связанной с наличием в составе минеральных примесей до 70–80 мас. % гидрокарбоната кальция. Ионы кальция и магния, обуславливающие жесткость воды, образуют малорастворимые соединения, инкрустирующие поверхности теплообменных аппаратов, теплоэнергетических установок, трубопроводов, что приводит к резкому снижению эффективности их работы, перерасходу топлива, частым остановкам для чистки. Для использования таких подземных вод в питьевых и технических целях необходимо применение водоподготовки с обязательной стадией умягчения воды.

Для снижения жесткости воды используют следующие методы: термические, реагентные, ионный обмена, мембранные, магнитная обработка и комбинированные, представляющие собой различные их сочетания. Перечисленные методы хотя и получили широкое распространение, но имеют ряд недостатков, связанных с большим расходом реагентов, необходимостью предварительной подготовки воды, обработкой сточных вод и сложностью с их сбросом. Наличие перечисленных недостатков приводит к поиску новых технологических решений для интенсификации процесса снижения жесткости воды. В настоящее время развиваются комбинированные технологии водоподготовки, сочетающие «классические» процессы с физическими.

Известно, что перспективным способом интенсифицирования технологических процессов является увеличение степени дисперсности взаимодействующих систем и поверхности контакта фаз. Одним из решений, которое можно использовать для этой цели, является создание микропузырьковых

газожидкостных сред [1, 2]. Микропузырьковые газожидкостные среды применяются для интенсификации технологических процессов в химической, металлургической, пищевой, микробиологической промышленности. Тем не менее в настоящее время не существует способов умягчения воды, основанных на применении микропузырьковых газожидкостных сред. Также вопрос влияния гидроксида аммония на процесс осаждения карбоната кальция в условиях создания микропузырьковой газожидкостной среды изучен недостаточно.

Поэтому разработка способа удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод с применением микропузырьковой обработки и гидроксида аммония является актуальной.

Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом №11.519.11.5025 «Исследование и разработка способа обессоливания воды с применением жидкого катализатора и активации импульсными электрическими разрядами» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы» и государственным заданием «Наука» (ГЗ 7.1504.2015).

**Цель работы** – разработка процессов удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод с применением генератора микропузырьковой обработки и гидроксида аммония и аппаратурно-технологической схемы для его реализации.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Рассчитать термодинамические и определить кинетические параметры разрабатываемого процесса.
2. Определить изменение физико-химических показателей (водородного показателя, удельной электропроводности, условного солесодержания, концентрации ионов кальция и общей жесткости) исследуемых водных растворов.
3. Установить стадии процесса удаления гидрокарбоната.
4. Изучить фазовый состав карбоната кальция, образующегося в результате обработки воды с применением гидроксида аммония.

5. Разработать методику расчета гидродинамического генератора, применяемого для создания микропузырьковой газожидкостной среды.

6. Разработать аппаратно-технологическую схему удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1. Установлено, что при создании микропузырьковой газожидкостной среды водородный показатель (рН) увеличивается до значения  $8,05 \pm 0,02$  за счет перехода растворенного диоксида углерода в газовую фазу, что способствует смещению углекислотного равновесия в направлении разрушения гидрокарбонат-ионов и образования карбонат-ионов.

2. Установлено, что концентрация ионов кальция в модельном растворе с усредненным составом подземных вод снижается с 84,16 до 4,68 мг/дм<sup>3</sup> (на 92 %) при содержании гидроксида аммония 0,01 мас. %. Конечная концентрация ионов кальция не зависит от начальной концентрации, а определяется лишь значением водородного показателя (рН) модельного раствора.

3. Установлено, что реакция взаимодействия гидрокарбоната кальция с гидроксидом аммония протекает в переходной области ( $E_a = 26,4$  кДж/моль), т. е. на ускорение данной реакции могут одновременно влиять и создание микропузырьковой газожидкостной среды, и концентрация гидроксида аммония. Константа скорости реакции образования карбоната кальция при температуре 15 °С составляет  $0,019$  (с<sup>-1</sup>), порядок реакции равен 0,48.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты термодинамических расчетов процесса удаления гидрокарбоната кальция из водных растворов, указывающие на то, что расход гидроксида аммония определяется не только содержанием в воде гидрокарбоната кальция, но и присутствием растворенного диоксида углерода.

2. Последовательность стадий образования карбоната кальция при формировании микропузырьковой газожидкостной среды и введении гидроксида аммония, а именно: пересыщение раствора путем удаления растворенного

диоксида углерода, инициирование зародышеобразования карбоната кальция на поверхности пузырька и последующий рост кристаллов карбоната кальция.

3. Результаты кинетических расчетов образования карбоната кальция из гидрокарбоната кальция в присутствии гидроксида аммония с применением уравнения Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича.

4. Аппаратурно-технологическая схема удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод при создании микропузырьковой газожидкостной среды и введении гидроксида аммония, основными аппаратами которой являются гидродинамический генератор, бак-реактор и патронный фильтр.

**Практическая значимость** работы заключается в следующем:

1. Получены исходные данные для расчета основного аппарата удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод – гидродинамического генератора и предложена аппаратурно-технологическая схема, реализованная на научно–внедренческом предприятии «Эчтех» (Акт об использовании результатов диссертационной работы прилагается).

2. Предложено использование разработанного способа очистки воды от гидрокарбоната кальция для организации орошаемого земледелия и в тепличных хозяйствах для устранения засоления почв.

3. Разработаны программная система расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде («П2С2Р3КА»), алгоритм, блок-схема, что защищено свидетельством о государственной регистрации программного продукта для ЭВМ.

**Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на I Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (г. Томск, 2011 г.), VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев–2012» (г. Санкт-Петербург, 2012 г.), XIII Всероссийской научно-практической конференции им. профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2012 г.), IX

Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2012 г.), VII Международном форуме по стратегическим технологиям «The 7th International Forum on Strategic Technology IFOST–2012» (г. Томск, 2012 г.), XIV Всероссийской научно-практической конференции им. профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2013 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 5 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК, патент № 25522602 «Способ умягчения воды», заявка № 2014119074 на патент «Способ получения микродисперсных систем», Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014617992 «Программная система расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде («П2С2Р3КА»)).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка использованной литературы из 118 наименований. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 19 рисунков и 24 таблицы, 3 приложения.



# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И АНАЛИЗ СПОСОБОВ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

## 1.1. Понятие жесткости воды и единицы измерения

Жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных содержанием в ней щелочноземельных элементов, главным образом ионов кальция и магния [3]. Жесткость воды является одним из основных показателей, определяющих возможность ее применения в различных отраслях.

В таблице 1 приведены основные катионы металлов [4], определяющие жесткость воды, и главные анионы, с которыми они ассоциируются.

Таблица 1. Катионы и анионы, обуславливающие жесткость воды

Катионы	Анионы
Кальций ( $\text{Ca}^{2+}$ )	Гидрокарбонат-ион ( $\text{HCO}_3^-$ )
	Сульфат-ион ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
Магний ( $\text{Mg}^{2+}$ )	Хлорид-ион ( $\text{Cl}^-$ )

Двухвалентное железо, марганец и стронций оказывают на жесткость небольшое влияние по сравнению с кальцием и магнием. Алюминий и трехвалентное железо также влияют на жесткость, но при значениях pH природных вод их растворимость и, соответственно, вклад в жесткость малы. Ионы кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ), а также других щелочноземельных металлов, обуславливающих жесткость, содержатся во всех минерализованных водах. Их источником являются известняки, доломиты и гипс. В результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с минералами ионы кальция и магния поступают в воду. Жесткость воды в некоторых случаях может служить показателем ее загрязнения, так как в результате распада органических веществ образуется угольная кислота, которая может выщелачивать из почвы соли

кальция и магния, что приводит к образованию растворимых двууглекислых соединений [5].

Обычно в маломинерализованных водах преобладает жесткость до 70–80 мас. %, вызванная ионами кальция, хотя в редких случаях магниевая жесткость может достигать 50–60 мас. %. С увеличением степени минерализации воды концентрация ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) быстро падает и редко превышает 1 г/дм<sup>3</sup> [6]. Содержание же ионов магния наоборот возрастает, т. к. магний обладает более высокой химической активностью.

В России в качестве единицы измерения жесткости воды используют градусы жесткости (°Ж). Градус жесткости соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной 1/2 его моля, выраженной в мг/дм<sup>3</sup> (г/м<sup>3</sup>) [7]. Национальные единицы жесткости воды, принятые за рубежом, приведены в таблице 2 [8].

Таблица 2. Соотношения национальных единиц жесткости воды, принятых за рубежом

Страна	Обозначение единицы жесткости воды	Россия	Германия	Великобритания	Франция	США
Россия	°Ж	1	2,80	3,51	5,00	50,04
Германия	°DH	0,357	1	1,25	1,78	17,84
Великобритания	°Clark	0,285	0,80	1	1,43	14,3
Франция	°F	0,20	0,56	0,70	1	10
США	ppm	0,002	0,056	0,070	0,10	1

Единицы измерения жесткости:

$$1^\circ\text{Ж} = 20,04 \text{ мг } \text{Ca}^{2+} \text{ или } 12,15 \text{ мг } \text{Mg}^{2+} \text{ в } 1 \text{ дм}^3 \text{ воды};$$

$$1^\circ\text{DH} = 10 \text{ мг } \text{CaO} \text{ в } 1 \text{ дм}^3 \text{ воды};$$

$$1^\circ\text{Clark} = 10 \text{ мг } \text{CaCO}_3 \text{ в } 0,7 \text{ дм}^3 \text{ воды};$$

$$1^\circ\text{F} = 10 \text{ мг } \text{CaCO}_3 \text{ в } 1 \text{ дм}^3 \text{ воды};$$

1 ppm = 1 мг CaCO<sub>3</sub> в 1 дм<sup>3</sup> воды.

По классификации отечественного гидрогеохимика О.А. Алекина [9], по степени жесткости воду делят:

- на очень мягкую (0–1,5 °Ж);
- мягкую (1,5–3 °Ж);
- средней жесткости (3–6 °Ж);
- жесткую (6–9 °Ж);
- очень жесткую (более 9 °Ж);

Вода с жесткостью выше 4 °Ж вызывает в распределительных системах водоснабжения отложение накипи и шлаков, особенно при нагревании. Поэтому нормами Котлонадзора [10, 11] предъявляются особые нормативы по жесткости воды, используемой для питания котлов (0,05–0,1 °Ж). Жесткую воду нельзя использовать, например, для производства бумаги, крашения тканей, в производстве полупроводников [12, 13]. В строительной практике необходимо учитывать жесткость воды, контактирующей с бетоном, так как MgCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> и MgSO<sub>4</sub> вызывают коррозию бетона. Поэтому использование жесткой воды для промышленных целей в ряде случаев возможно только после умягчения воды.

При использовании воды в питьевых целях жесткость влияет на органолептические показатели, изменяя вкусовые качества воды.

Различают временную жесткость (карбонатную) и постоянную (некарбонатную) жесткость воды. Временная жесткость обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния – Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Карбонатная жесткость воды легко удаляется при кипячении воды. При повышении температуры воды гидрокарбонаты распадаются, в результате образуются диоксид углерода и нерастворимые карбонат кальция и гидроксид магния. Постоянная жесткость вызвана присутствием в воде кальциевых или магниевых солей сильных кислот, главным образом хлоридов и сульфатов – CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>; общая жесткость определяется суммарным содержанием солей кальция и магния:

$$Ж_{\text{общ}} = Ж_{\text{к}} + Ж_{\text{н.к.}}$$

В природных водах, кроме гидрокарбонат-ионов, а в некоторых случаях и карбонат-ионов, содержится также растворенный в воде диоксид углерода и его гидрат  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Кинетическое равновесие между различными формами угольной кислоты определяется величиной рН [14].

Соотношение между взаимосвязанными формами существования угольной кислоты подчиняется закономерностям диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  по I и II ступеням:

$$\left( C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-} \right) / C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^I / f_I^2;$$

$$\left( C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-} \right) / C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{II} / f_{II},$$

где  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^I$  и  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{II}$  – константы диссоциации угольной кислоты по I и II ступеням;  $C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ ,  $C_{\text{HCO}_3^-}$ ,  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ ,  $C_{\text{H}^+}$  – концентрации в воде соответственно молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{H}^+$ , моль/л;  $f_I$ ,  $f_{II}$  – коэффициенты активности одно- и двухвалентных ионов [15–17].

Из уравнений диссоциаций угольной кислоты в водном растворе следует, что соотношение между ее формами  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  при данной температуре зависит от значения рН (таблица 3).

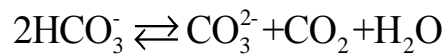
Таблица 3. Зависимость количества угольной кислоты и ее производных (% мол) от величины рН воды (без учета коэффициентов активности) в воде [18]

Содержание в растворе (воде), % мол	рН								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	99,5	95,4	87,7	17,3	2,0	1,0	0,2	–	–
$\text{HCO}_3^-$	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,1	14,3
$\text{CO}_3^{2-}$	–	–	–	–	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Так, при рН = 4,3 вся находящаяся в воде угольная кислота представлена практически только  $\text{CO}_2$  и его гидратированной формой  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , составляющей лишь десятые доли процента суммарной концентрации ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ). С

увеличением pH концентрация  $\text{CO}_2$  уменьшается с одновременным увеличением концентрации  $\text{HCO}_3^-$ , и при значении  $\text{pH} = 8,35$  практически вся угольная кислота присутствует в воде в форме гидрокарбонат-ионов, а при величине  $\text{pH}=12$  она представлена только карбонат-ионами.

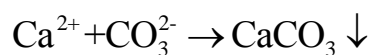
Равновесие между различными формами угольной кислоты суммарно выражается уравнением



из которого следует, что для поддержания в растворе определенной концентрации  $\text{HCO}_3^-$  требуется, чтобы в воде присутствовало эквивалентное этой концентрации количество диоксида углерода  $\text{CO}_2$ .

При содержании  $\text{CO}_2$  большем равновесной концентрации, его избыток реагирует с  $\text{CaCO}_3$  при контакте воды, например, с бетонными сооружениями, доломитовыми и известняковыми породами, что приводит к их разрушению.

Наоборот, при недостатке  $\text{CO}_2$  по сравнению с равновесной концентрацией будет наблюдаться распад части гидрокарбонатных ионов с образованием дополнительного количества карбонатных ионов и выделением из системы твердой фазы карбоната кальция по уравнению



Образующийся карбонат кальция в зависимости от условий может кристаллизоваться в различных модификациях: кальцит, арагонит и ватерит. Наличие модификации  $\text{CaCO}_3$  зависит от таких факторов, как температура воды, давление, величина пересыщения и ионная сила раствора. Таким образом, образуется кристалл такой модификации, которой соответствует минимум свободной энергии Гиббса при данных условиях [19]. Наибольший интерес в процессе водоподготовки представляет получение арагонитовой структуры карбоната кальция, исключаящей инкрустацию осадка на поверхностях оборудования. Ниже представлены сравнение кристаллографических модификаций карбоната кальция и краткий обзор существующих методов получения арагонита из водных растворов.

## 1.2. Кристаллографические модификации карбоната кальция

Способы удаления временной жесткости воды основаны на переводе гидрокарбонатов кальция и магния в нерастворимые карбонат кальция и гидроксид магния. Карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) существует в следующих кристаллографических модификациях: кальцит, арагонит и ватерит [20–23].

При термическом разложении кальцита образуются оксид кальция ( $\text{CaO}$ ) и диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), содержание которых составляет 56 мас. %, 44 мас. % соответственно. Также в составе могут содержаться примеси магния, железа, марганца (до 8 мас. %), гораздо реже цинка и стронция (до мас. 2 %). Кальцит кристаллизуется в тригональной сингонии и представляет собой искажённую структуру  $\text{NaCl}$ , в которой атомы  $\text{Na}$  заменены атомами  $\text{Ca}$ , атомы  $\text{Cl}$  – группами  $[\text{CO}_3]$ , а кубическая гранецентрированная ячейка сжата по тройной оси до ромбоэдрической гранецентрированной. Кальцит образует правильные кристаллы – призматические, ромбоэдрические, скаленоэдрические. Средняя удельная плотность кальцита составляет  $2,71 \text{ г/см}^3$ .

Химический состав арагонита аналогичен составу кальцита. Арагонит относится к ромбической системе и имеет такие формы кристаллов, как игольчатые, длиннопризматические. Кристаллическая структура арагонита отличается от структуры кальцита тем, что атомы  $\text{Ca}$  и  $\text{CO}_3$  упакованы по способу плотнейшей гексагональной кладки [24], чем и обусловлена наблюдающаяся псевдогексагональная симметрия тройников кристаллов (углы между гранями призмы в единичных кристаллах немного отличаются от  $60^\circ$  и  $120^\circ$ ). Как в решетке кальцита, так и в решетке арагонита каждая группа  $[\text{CO}_3]$  окружена шестью атомами кальция. Удельная плотность арагонита –  $2,93 \text{ г/см}^3$  [20]. Кристаллическая структура арагонита более плотная, чем структура кальцита, о чем свидетельствует разница между удельными плотностями.

Вместе с тем кристаллы карбоната кальция, полученные в условиях массовой кристаллизации, по морфологии отличаются. Из рисунка 1 видно, что кристаллы кальцита более правильной формы, в то время как кристаллы

арагонита имеют дендритную структуру и игольчатую форму, нередко арагонит образует кристаллические псевдогексагональные сростки, радиально-лучистые, шестоватые и звёздчатые агрегаты.



Рисунок 1. Кристаллы карбоната кальция при 10000-кратном увеличении:

а) кальцит

б) арагонит

Кристаллы карбоната кальция в форме арагонита обладают более низкими значениями свободной поверхностной энергии по сравнению с кристаллами кальцита [25], что обуславливает низкую адгезию к материалу теплообменной поверхности, а также низкую когезию кристаллов арагонита между собой. Исходя из вышесказанного, получение карбоната кальция в модификации арагонита дает возможность исключить его отложение на поверхностях оборудования и сделать управляемым процесс водоподготовки.

Анализ литературных источников [25–29] показал, что при определенном воздействии на воду карбонат кальция кристаллизуется в форме арагонита. Наиболее известными и широко применяемыми в нашей стране и за рубежом методами, вызывающими такую структурную перестройку, являются безреагентные способы обработки воды, которые заключаются в воздействии на соли жёсткости физических полей – магнитного, ультразвукового [31]. Воздействие магнитного поля на воду носит комплексный многофакторный характер и в конечном результате сказывается на изменениях структуры воды и гидратированных ионов, физико-химических свойствах и поведении растворённых в ней неорганических солей [26]. При воздействии на воду

магнитного поля в ней изменяются скорости химических реакций за счет протекания конкурирующих реакций растворения и осаждения растворенных солей, происходит образование и распад коллоидных комплексов, улучшается электрохимическая коагуляция с последующей седиментацией и кристаллизацией солей [32]. В результате такого воздействия процесс кристаллизации карбоната кальция протекает не на поверхности оборудования, а в объеме воды в виде шлама, своевременное удаление которого обеспечивает чистоту поверхности аппаратов. Такой противонакипный эффект связывают с образованием арагонитовой формы карбоната кальция. Тем не менее магнитная обработка не получила широкого практического применения ввиду дополнительных энергетических затрат, связанных с нагревом воды до температур не ниже 50 °С.

В работе [33] показано, что изменение формы кристаллизации карбоната кальция с преобладанием арагонитовой структуры происходит в результате электрохимической обработки воды. Главным результатом исследований, проведенных авторами электрохимической технологии, является установление того факта, что изменение формы кристаллизации карбоната возможно при электрохимической обработке воды с применением растворимых анодов (железо, медь, алюминий). При использовании нерастворимых анодов, например графитовых, карбонат кальция кристаллизовался в форме кальцита.

В работах [33–38] показано формирование арагонита при введении водорастворимых органических добавок, таких как полиакриловая кислота, полиэтиленгликоль и органофосфаты.

Ватерит является метастабильной полиморфной модификацией карбоната кальция, относится к гексагональной сингонии и часто имеет кристаллы игольчатого габитуса [39].

Проведенный анализ литературы показал, что получение карбоната кальция в арагонитовой форме является одним из возможных решений проблемы отложения накипи на теплообменных поверхностях при использовании жесткой воды.



### 1.3. Классификация способов умягчения воды

Огромный вклад в данную область исследований внесли академик Л.А. Кульский, А.В. Думанский, Г.И. Николадзе и такие организации, как Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского.

Способы умягчения воды, применяемые в настоящее время, можно разделить на четыре основные группы: термические, реагентные, ионного обмена и физические (безреагентные). Реагентные способы предусматривают введение в воду химических соединений с целью осуществления химических реакций, необходимых для улучшения качества обрабатываемой воды. К безреагентным относятся способы, в которых воздействие осуществляется при помощи физических факторов.

Целесообразность применения того или иного метода умягчения определяется исходя из химического состава исходной воды, требований к качеству очищенной воды, надежности, технологичности, экономических затрат и экологической безопасности. Например, для умягчения подземных вод применяют катионитные методы; для умягчения поверхностных вод, когда дополнительно требуется осветление воды, применяют известковый или известково-содовый метод, а при необходимости глубокого умягчения воды – последующее катионирование. При умягчении воды для хозяйственно-питьевых целей рекомендуется применять реагентные методы (известковый или известково-содовый) и метод частичного Na-катионирования.

Согласно СНиП 2.04.02-84 [40] для умягчения воды следует применять следующие методы:

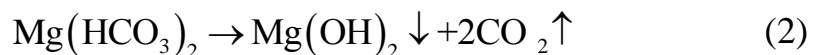
– для удаления временной жесткости – известкование или водород-катионитное умягчение с «голодной» регенерацией катионита;

– для удаления временной и постоянной жесткости – известково-содовое, натрий-катионитное или водород-натрий-катионитное умягчение.

### 1.3.1. Термический способ

Термический способ обработки применяется в тех случаях, когда не требуется глубокого умягчения воды и при содержании в исходной воде в основном гидрокарбоната кальция, так как образование гидроксида магния и выпадение его в осадок происходит очень медленно. Наличие органических веществ в исходной воде замедляет процесс кристаллизации и выпадения шлама, что также значительно снижает эффективность термического способа. Указанные ограничения делают метод практически мало приемлемым. Термический способ находит применение как в быту, так и в промышленности, например на ТЭЦ [41, 42].

Данный способ основан на смещении углекислотного равновесия при нагревании воды в направлении образования карбоната кальция и гидроксида магния, устраняет только временную (карбонатную) жесткость. При этом образование солей карбонатной жесткости протекает по следующим стехиометрическим уравнениям реакций [43]:



К термическим методам умягчения относится дистилляционный метод (перегонка), осуществляющийся на установках, основными элементами которых являются испаритель и конденсатор.

Еще одним способом термического умягчения является взрывное вскипание, которое происходит при значительном запасе тепла, распределенного в объеме жидкости и расходуемого на образование пара. Когда температура жидкости становится равной температуре предельного перегрева, происходит взрывное вскипание перегретых слоев и капля жидкости отбрасывается от поверхности.

Недостатками способа являются значительные энергозатраты [44].

### 1.3.2. Реагентные способы

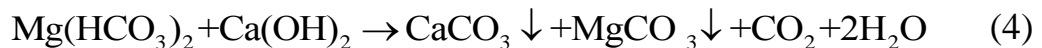
Умягчение воды реагентными методами основано на обработке ее веществами, образующими с кальцием и магнием малорастворимые соединения, такие как гидрокарбонат кальция, гидроксид магния, ортофосфаты кальция и магния и другие, с последующим их отделением в осветлителях, тонкослойных отстойниках и осветлительных фильтрах. В качестве реагентов для умягчения используют гидроксид кальция, карбонат натрия, гидроксид натрия, ортофосфат натрия.

Известковый способ используют для частичного устранения из воды карбонатной жесткости.

При добавлении в воду гидроксида кальция гидрокарбонат кальция осаждается в виде карбонатов:



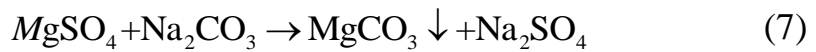
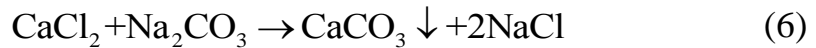
Дальнейшее добавление в воду гидроксида кальция приводит к гидролизу магниевых солей и образованию малорастворимого гидроксида магния, который при значениях pH выше 10,2...10,3 выпадает в осадок:



Устранение временной жесткости нейтрализацией гидрокарбонатов гидроксидом кальция применяется редко вследствие образования мелкодисперсного осадка, который медленно осаждается, поэтому требуется дополнительное укрупнение частиц [42, 45]. Кроме того, высокое содержание мелкодисперсных органических веществ препятствует образованию осадка [46, 47].

Известково-содовый способ используют для удаления одновременно карбонатной и некарбонатной жесткости, когда не требуется глубокого умягчения воды.

Процесс удаления солей некарбонатной жесткости описывается следующими уравнениями:



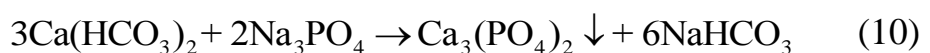
(Уравнения реакций устранения карбонатной жесткости с применением извести описаны выше – уравнения 3–5.)

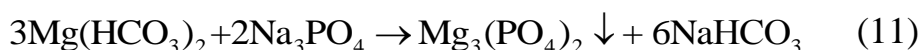
После введения в воду реагентов происходит образование коллоидных соединений  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , но их переход от коллоидного состояния в грубодисперсное занимает длительное время [48]. Поэтому часто известково-содовый способ сочетают с термическим, например, для умягчения воды, которую используют для питания котлов низкого давления, для подпитки теплосети и т. д. [49, 50].

Жёсткость воды при использовании известково-содового метода снижается до 1...2 °Ж; при нагреве воды до 80...90 °С жесткость снижается до 0,2...0,4 °Ж [51, 52].

Фосфатное умягчение обычно осуществляют при нагреве воды до 105...150 °С, при этом жесткость снижается до 0,02...0,03 °Ж [53, 54]. Фосфатный метод обычно используют для доумягчения воды, предварительно умягченной известью и содой вследствие высокой стоимости фосфата натрия [55]. Данный метод используется, например, для подготовки питательной воды для котлов среднего и высокого давления (588...980 кПа) [56, 57].

Сущность фосфатного способа заключается в образовании кальциевых и магниевых солей ортофосфорной кислоты, обладающих невысокой растворимостью в воде и поэтому достаточно полно выпадающих в осадок. Фосфатный способ умягчения воды описывается следующими уравнениями реакций:





При применении щелочного способа используют гидроксид натрия, который в процессе умягчения воды расходуется на нейтрализацию растворенного в воде диоксида углерода [58–61]. Сода, образующаяся при нейтрализации диоксида углерода, используется для устранения некарбонатной жесткости.

Значение остаточной жесткости при применении щелочного способа составляет 1,0 °Ж, а при подогреве умягчаемой воды – 0,2...0,4 °Ж [62].

На кафедре общей химической технологии Томского политехнического университета под руководством профессора В.И. Косинцева был разработан реагентный способ удаления солей временной жесткости с использованием аммиачного раствора в аппаратах интенсивного перемешивания [63]. Метод позволяет снизить общую жесткость подземных вод до 1,5...2 °Ж (патент РФ № 246422 «Способ умягчения воды от солей жесткости» [64]). Недостатком метода являются высокие энергозатраты.

Кроме того, аммиак используется для обработки питательной воды в случаях [51, 65, 66]:

1) если необходимо в питательной воде связать диоксид углерода для защиты питательных трубопроводов от углекислотной коррозии (повышение рН питательной воды);

2) если необходимо связать диоксид углерода, выделяющийся в пар, из-за термического распада и гидролиза бикарбонатной и карбонатной щелочности.

Связывание диоксида углерода протекает [51]:

при рН = 8,4 – 8,5 по реакции



при рН = 9 – 10 по реакции:



Ввод 1%-го раствора аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  целесообразно проводить также в химически обработанную воду, так как при дозировке во всасывающую линию

питательных насосов с раствором в деаэрированную воду может попасть кислород. Для связывания угольной кислоты в бикарбонат аммония дозировка аммиака проводится из расчета 0,4 мг  $\text{NH}_3$  на 1 мг  $\text{CO}_2$ .

Вся аппаратура, насосы и арматура, соприкасающиеся с гидроксидом аммония, должны быть изготовлены из стали, не допускается изготовление деталей из цветных металлов, например латуни и меди, вследствие возможности образования комплексных соединений. Для исключения попадания в атмосферу аммиака необходимо предусматривать герметичность бака для приготовления аммиачного раствора.

Несмотря на то что реагентные способы умягчения находят применение, их использование ограничено необходимостью предварительной подготовки воды, большим расходом реагентов, и утилизацией продуктов очистки. Поэтому, наряду с реагентными способами, применяют методы ионного обмена с использованием ионообменных смол.

### **1.3.3. Способы ионного обмена**

Сущность ионного обмена заключается в способности ионообменных смол (ионитов) поглощать из воды (раствора электролита) положительные (катионы кальция и магния) или отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество ионов ионита (натрия, водорода) [67–70]. При катионировании происходит глубокое умягчение воды, содержащей незначительное количество взвешенных веществ [71, 72]. Достоинства метода катионирования: высокое качество получаемой воды, небольшие капитальные и энергозатраты, небольшой объем воды на собственные нужды, остаточное содержание солей жесткости соответствует нормам промышленных и энергетических объектов.

Недостатками катионирования являются: подготовка очищаемой воды; большой расход реагентов для регенерации ионообменных смол и воды для отмывки ионита от регенерационного раствора; большое количество сточных вод,

качество которых не соответствует нормативам. Остаточная жесткость воды после проведения ионного обмена составляет 0,01...0,1 °Ж [15, 67, 72–74].

#### **1.3.4. Магнитная обработка воды**

В последние десятилетия, как в России, так и за рубежом, для борьбы с образованием накипи и инкрустацией применяют магнитную обработку воды [26, 27, 31, 75, 76]. Ее широко используют в конденсаторах паровых турбин, в парогенераторах низкого давления с малой производительностью, в тепловых сетях и системах горячего водоснабжения, в различных теплообменных аппаратах.

В сравнении с методами умягчения воды, описанными выше, магнитную обработку отличают простота, безопасность, экологичность и низкие эксплуатационные расходы [77, 78].

Условия применения аппаратов для магнитной обработки воды приведены в справочнике [78]:

- нагрев воды должен осуществляться до температуры не выше 95 °С;
- карбонатная жесткость должна быть не выше 9 °Ж;
- содержание растворенного кислорода должно быть не более 3 мг/дм<sup>3</sup>, а сумма хлоридов и сульфатов – не более 50 мг/дм<sup>3</sup>;
- содержание двухвалентного железа в подземной воде допускается не более 0,3 мг/дм<sup>3</sup>.

Несмотря на все достоинства аппаратов для магнитной обработки воды, на практике эффект обработки зачастую проявлялся только в первый период использования, затем результат пропадал, в связи с чем появился термин – «эффект привыкания воды». Свои свойства омагниченная вода сохраняет меньше суток [26, 27, 65, 79].

**Электромагнитное воздействие с переменной частотой.** Аппараты для обработки воды электромагнитными волнами в диапазоне звуковых частот имеют существенные преимущества перед аппаратами для магнитной обработки воды.

Их отличают небольшие габариты, простота монтажа и обслуживания, низкие эксплуатационные расходы и экологическая безопасность. Значительно расширен диапазон условий их применения, в первую очередь для воды с высокой жесткостью, отсутствуют высокие требования по общему содержанию солей, а также «эффект привыкания воды». Кроме того, обработанная питьевая вода сохраняет кальций и магний, необходимые нашему организму для опорно-двигательной, сердечно-сосудистой и нервной систем.

Устройства данного типа можно использовать не только для защиты теплообменного оборудования, систем горячего водоснабжения, но и для систем водоочистки и коммуникаций питьевой воды. Еще одним преимуществом применения данных аппаратов является разрушение сформировавшихся ранее отложений солей жесткости в течение 1–3 месяцев. Вода при обработке не меняет химический состав, что сохраняет ее качества питьевой воды без потерь необходимых химических элементов [80].

Основным назначением фильтров магнитной системы является взаимодействие ионов металлов, присутствующих в воде (магнитный резонанс), и одновременный процесс химической кристаллизации. Ферромагнитные частицы, растворенные в воде, под действием постоянных магнитов с весьма сильным магнитным полем становятся центрами электрохимической кристаллизации, связывая при этом ионы кальция и магния [72, 81].

Магнитные системы могут применяться в промышленных условиях: для умягчения воды, используемой в системах охлаждения различного технологического оборудования, на компрессорных станциях, мощных электрических машинах. Установки магнитной обработки рассчитаны на расход воды от 0,08 до 1100 м<sup>3</sup>/час, соответственно на трубопроводы диаметром от 15 до 325 мм, также есть опыт создания магнитных аппаратов для ТЭЦ с размерами трубопроводов от 400 до 2000 мм.

Проведенный аналитический обзор показал, что процессы снижения жесткости воды являются гетерогенными и протекают на границе раздела фаз. Термические и реагентные методы основаны на получении нерастворимых



соединений кальция и магния. При использовании магнитного способа умягчения воды ферромагнитные частицы, растворенные в воде, становятся центрами зародышеобразования электрохимической кристаллизации, связывая при этом ионы кальция и магния. В этом случае формирование межфазной поверхности протекает за счет образования «частиц» новой фазы. Другим же способом формирования межфазной поверхности является диспергирование однофазного материала [82], например получение микропузырьковой газожидкостной системы (МГС). Ниже представлены понятие и способ формирования данных сред.

#### **1.4. Понятие и получение микропузырьковых газожидкостных сред**

Одним из наиболее перспективных путей интенсификации технологических процессов в химической, металлургической, пищевой, микробиологической и других отраслях промышленности является радикальное увеличение дисперсности систем, переход на микропузырьковые газожидкостные среды (МГС) с размерами газовых пузырьков от единиц до сотен микрометров. Под МГС подразумевается движущаяся пузырьковая газожидкостная среда, в которой газ в виде дискретных образований – пузырьков микроскопического размера содержится в непрерывной жидкой фазе. МГС были получены академиками В.В. Струминским и Б.В. Бошнятовым в 1984 г. [83] и предложены для дальнейшего детального изучения. В МГС расстояние между отдельными пузырьками достаточно большое в отличие от пен, состоящих из пузырьков газа, разделённых тонкими, достаточно прочными перегородками жидкости, благодаря чему МГС, имеют текучесть аналогичную текучести других жидкостей. Вместе с тем присутствие микропузырьков в жидкости придаёт данным средам уникальные акустические и гидрофизические свойства.

До настоящего времени исследования пузырьковых сред ограничивались двумя случаями. В первом случае в качестве дисперсионной среды использовали высоковязкие жидкости [84]. В другом случае если дисперсионной средой являлась обычная жидкость, например вода, объемная концентрация

микропузырьков ( $\varphi$ ) не превышала величин порядка  $10^{-4}$  [85]. Поэтому МГС с повышенным содержанием пузырьков (до газосодержания  $\varphi = 10^{-2}$ ) представляет собой малоизученный вид дисперсных систем, а их создание в обычных жидкостях без присутствия поверхностно-активных веществ (ПАВ) или микродисперсных твердых частиц является труднорешаемой задачей. С другой стороны, расчеты показывают, что замена крупнодисперсных газожидкостных сред в ряде технологических процессов, таких как микробиологические, барботажные или флотационные, на микропузырьковые уже при газосодержаниях порядка  $10^{-2}$  может дать значительный экономический эффект.

МГС практически никогда не бывают монодисперсными. Средний размер пузырьков и их дисперсность в значительной мере зависят от вязкости жидкости, поверхностного натяжения, условий формирования среды и других факторов. Как показано в работе [2], одним из важных свойств МГС, отличающих их от пузырьковых сред, имеющих  $Re_b > 1$  (размер пузырьков в воде более 100 мкм), является повышенная агрегативная устойчивость.

Существенным недостатком процесса получения МГС является самопроизвольный процесс коалесценции. Этот процесс объединения пузырьков при их соприкосновении играет важную роль во многих природных явлениях и промышленных процессах. Так, например, в пузырьковых газожидкостных реакторах, которые широко используются в нефтяной, химической, фармацевтической и других отраслях промышленности, коалесценция является основным препятствием для повышения эффективности соответствующих технологических процессов. Тем не менее, из-за чрезвычайной сложности данного явления, которое характеризуется взаимодействием сил поверхностного натяжения, вязкости и сил инерции, оно до сих пор остается недостаточно изученным.

В настоящее время коалесценцию пузырьков описывают на основе анализа и обобщения имеющихся экспериментальных данных, полученных в основном при размерах пузырьков от 1 до 10 мм, и приближённых полуэмпирических теорий [85, 86]. В литературе имеются лишь единичные случаи исследования

коалесценции пузырьков микроскопического размера [87]. Многие полуэмпирические модели коалесценции основаны на учете только геометрических параметров [86] (критического расстояния между пузырьками, критического объема пузырьков и др.) и не учитывают влияния, например, температуры [88] или вязкости дисперсионной жидкости. Масштабный перенос таких размерных моделей из условий данного лабораторного эксперимента на натурные (и даже на условия другого лабораторного эксперимента) представляет собой самостоятельную проблему.

В последние годы получили распространение математические модели коалесценции, основанные на более фундаментальном анализе уравнений гидродинамики, в том числе и уравнении Навье–Стокса [89]. Однако все они базируются на априорном физическом предположении о так называемом, «дренажном механизме» коалесценции, который предполагает, что коалесценция пузырьков наступает после того, как закончится дренаж тонкой жидкой пленки, разделяющей два пузырька после их столкновения.

Основанием для использования водогазовой системы послужило неожиданное свойство микропузырьковой газожидкостной среды (размер пузырьков менее 100 микрон), в которой практически отсутствует коалесценция пузырьков, в том числе и в турбулентных потоках [90,91].

Микропузырьковые газожидкостные среды обладают целым рядом уникальных гидродинамических свойств: они значительно стабильнее (в смысле расслоения жидкости и газа), чем все известные до настоящего времени газожидкостные среды, и обладают текучестью, аналогичной текучести обычных (т. е. однофазных) жидкостей; распространение звуковых и ударных волн в них сопровождается значительным погашением; благодаря большой удельной поверхности контакта газа с жидкостью и низкой скорости всплытия пузырей с их помощью можно эффективно растворять различные газы и газовые смеси.

Пузырьковые газожидкостные реакторы и установки, ввиду их высокой экономичности и надежности, получили широкое распространение в химической, атомной, микробиологической, пищевой отраслях промышленности. В

пузырьковых газожидкостных средах и потоках газовая фаза движется в непрерывной жидкой среде в виде дискретных пузырьков. Поскольку взаимодействие газа с жидкостью происходит по поверхности непосредственного контакта фаз, то основным параметром, характеризующим эффективность любого газожидкостного аппарата, является удельная межфазная поверхность, равная отношению суммарной поверхности контакта фаз к активному объему реактора,  $a = S/Q$ .

Вторым важным параметром газожидкостных пузырьковых реакторов, определяющим их габариты, является время взаимодействия пузыря с жидкостью. Пузырек диаметром 6...10 мм, типичный для современных пузырьковых реакторов, имеет скорость всплытия около 0,25...0,3 м/с, и чтобы увеличить время взаимодействия, по крайней мере до 1 мин, необходимо иметь высоту реактора около 15 м.

Эффективность газожидкостного аппарата (реактора) оценивается соотношением[92]:

$$K_{эфф} = G/\Omega N,$$

где  $K_{эфф}$  – критерий эффективности аппарата;  $G$  – масса переработанного (или полученного) продукта в единицу времени;  $\Omega$  – объем аппарата;  $N$  – мощность, затрачиваемая на транспорт газа и жидкости через аппарат:

$$N = N_{Г} + N_{Ж}.$$

Поскольку  $G/\Omega$  прямо пропорционально удельной поверхности взаимодействия фаз, то  $K_{эфф} \sim a/N$ , где  $a = S/Q$ . Для простоты принимают, что пузыри газа имеют сферическую форму и одинаковые размеры, тогда

$$a = 6\phi/d,$$

$$K_{эфф} \sim 6\phi/d \cdot (N_{Г} + N_{Ж}),$$

где  $d$  – диаметр пузырька.

В МГС диаметр пузырьков по крайней мере в 100 раз меньше, чем пузырей в современных промышленных реакторах. Из формулы видно, что можно достичь десятикратного увеличения эффективности аппарата даже при десятикратном уменьшении газосодержания (до единиц процента), и соответственно, при

уменьшении потребляемой мощности  $N_{\Gamma}$ , что дополнительно приводит к увеличению  $K_{\text{эфф}}$ . Вторым важным преимуществом микропузырьковых газожидкостных реакторов является увеличение времени взаимодействия фаз из-за очень малой скорости всплытия пузырьков. С другой стороны, пузырьки с меньшим диаметром испытывают большее лапласово давление по сравнению с крупными пузырьками.

Таким образом, микропузырьковые газожидкостные реакторы при заданной производительности не только будут иметь значительно меньшие габариты, но и существенно больший КПД использования газа, что дает значительный экономический эффект, в особенности когда производство требует использования дорогостоящего газового реагента.

Флотация является ведущим процессом при обогащении руд цветных металлов (при этом руду измельчают до размеров, меньших, чем 0,1 мм), а также в пищевой, микробиологической отраслях промышленности, когда возникает задача концентрирования суспензий с размером частиц менее 0,1 мм. Расчеты показали, что использование МГС во флотационных системах дрожжевого производства позволит повысить концентрацию биомассы на выходе из флотатора до необходимых 450 кг/м<sup>3</sup>.

Из вышеизложенного следует, что применение МГС с диаметром пузырьков менее 0,1 мм позволяет в десятки раз увеличить и величину удельной межфазной поверхности, и время взаимодействия фаз, что, безусловно, открывает широкие перспективы радикального увеличения эффективности технологических процессов и создания малогабаритных и экономичных газожидкостных реакторов нового поколения.

### **1.5. Постановка задач исследования**

Проведенный аналитический обзор показал, что процесс умягчения воды исследуется давно, но интерес к нему продолжает поддерживаться на достаточно высоком уровне, и на сегодняшний день существует целый ряд способов для

снижения жесткости воды. Тем не менее вопрос повышения эффективности существующих методов умягчения воды остается актуальным. В настоящее время развиваются комбинированные технологии водоподготовки, сочетающие «классические» процессы с физическими [93].

Одним из перспективных способов интенсифицирования технологических процессов является увеличение дисперсности взаимодействующих систем и поверхности контакта фаз. Для решения этой задачи можно использовать микропузырьковые газожидкостные среды [1, 2]. Микропузырьковые газожидкостные среды применяются в разных отраслях промышленности, таких как химическая, металлургическая, пищевая, микробиологическая. Вместе с тем до настоящего времени не были рассмотрены вопросы повышения эффективности промышленных процессов умягчения воды путем применения микропузырьковых газожидкостных сред.

Неизученным остается вопрос о формах кристаллизации основного продукта реагентных способов умягчения воды – карбоната кальция. Как развитие работ в данном направлении следует считать исследования влияния гидроксида аммония на форму кристаллизации карбоната кальция, проведенные под руководством профессора кафедры общей химической технологии ТПУ В.И. Косинцева. Результаты выполненных работ представлены в диссертации М.В.Куликовой «Устранение временной жесткости аммиачным способом в аппаратах интенсивного перемешивания получен патент РФ № 246422 «Способ умягчения воды от солей жесткости. В выполненных исследованиях не отражено влияние других щелочных реагентов на форму кристаллизации карбоната кальция.

В соответствии с вышеизложенным, **цель** настоящей работы заключается в разработке процессов удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод с применением генератора микропузырьковой обработки и гидроксида аммония и аппаратурно-технологической схемы для его реализации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Рассчитать термодинамические и определить кинетические параметры разрабатываемого процесса.
2. Определить изменение физико-химических показателей (водородного показателя, удельной электропроводности, условного солесодержания, концентрации ионов кальция и общей жесткости) исследуемых водных растворов.
3. Установить стадии процесса удаления гидрокарбоната.
4. Изучить фазовый состав карбоната кальция, образующегося в результате обработки воды с применением гидроксида аммония.
5. Разработать методику расчета гидродинамического генератора, применяемого для создания микропузырьковой газожидкостной среды.
6. Разработать аппаратно-технологическую схему удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Объекты исследований

В качестве объекта исследований использовали модельный раствор, содержащий ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, концентрации которых соответствовали их содержанию в подземных водах [9]. Для приготовления модельного раствора использовали реактивы  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$  классификации х.ч.

Как видно из таблицы 4 [94], большинство подземных вод Западно-Сибирского региона имеют повышенное значение жесткости, поэтому поиск новых технических решений для умягчения воды является актуальной задачей. Кроме того, необходимо изучить влияние химических примесей в воде на процесс снижения жесткости при создании микропузырьковой газожидкостной среды. Поэтому вторым объектом для исследования была выбрана водопроводная вода, в которой жесткость составляла  $5,60$  °Ж и присутствовали другие растворенные вещества. В таблице 5 приведены некоторые показатели используемых в работе водных растворов.

Таблица 4. Химический состав и показатели скважинных вод Западно-Сибирского региона

Показатель	Единица измерения	Величина показателя	
		Север Западно-Сибирского региона	Юг Западно-Сибирского региона
рН		6,0...7,0	6,8...7,7
Железо общее	мг/дм <sup>3</sup>	1,0...25,0	0,88...27,0
Марганец	мг/дм <sup>3</sup>	0,03...0,75	0,10...1,35
<i>Жесткость общая</i>	<i>°Ж</i>	<i>0,5...6,0</i>	<i>4,5...13,0</i>
Гидрокарбонаты	мг/дм <sup>3</sup>	30,0...360,0	280,0...800,0
Кремний	мг/дм <sup>3</sup>	10,0...28,0	4,5...16,0
Перманганатная окисляемость	мгО/л	3,0...14,0	0,9...3,0
Соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$		1:1 или 2:1	4:1



Таблица 5. Физико-химические показатели используемых водных растворов

Объекты исследования	рН	Концентрация ионов, мг/дм <sup>3</sup>			Удельная электропроводность (УЭП), мкСм/см	Условное солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>
		Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>		
Подземная вода	7,38	84,12	350,12	18,32	573	278
Модельный раствор	7,52	84,16	240,27	<0,12	1020	501

## 2.2. Методики анализов

Для определения химического состава вод применялись стандартные методики, в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074–01 и ГОСТ Р 51232–98, распространенные на питьевую воду, производимую и подаваемую централизованными системами водоснабжения.

Удельную электрическую проводимость (УЭП) и условное солесодержание определяли кондуктометрическим методом в соответствии с РД 52.24.495–2005. Данные показатели условно характеризуют общее содержание в воде всех растворенных веществ, способных проводить электрический ток, т. е. диссоциирующих на ионы. Условное солесодержание выражается в миллиграммах хлорида натрия в литре воды, эквивалентного измеренной величине электрической проводимости воды.

Определение УЭП и условного солесодержания растворов проводилось с помощью кондуктометра «Эксперт-002», разработанного фирмой «Эконикс». Основу метода составляет контактное измерение проводимости с использованием четырехэлектродной кондуктометрической ячейки. На токовые электроды ячейки подается переменное напряжение, на двух потенциальных электродах измеряется амплитуда напряжения и ток, проходящий через всю систему. По этим показаниям с учетом постоянной ячейки автоматически рассчитывается УЭП воды [95].

В основу расчета условного солесодержания водных растворов положен метод градуировочного графика, который заключается в построении с помощью кондуктометра графика зависимости концентрации раствора NaCl от УЭП раствора [96]. В качестве растворов электролитов также можно использовать растворы KCl, CaCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>.

Определение значений pH водных растворов осуществляли с применением pH-метра «Эксперт-pH», разработанного фирмой «Эксперт». Измерение pH проводилось с помощью стеклянного комбинированного электрода ЭКС–10601/7. Электрод изготовлен в соответствии с ГОСТ 22261–94 и техническими условиями ТУ 4215-004-35918409-2002. Для измерения температуры анализируемой среды и для автоматической температурной компенсации при измерении pH применяли температурный датчик ТДК-3. Принцип измерения pH основан на преобразовании измеренной величины ЭДС электродной системы в единицы pH по методу градуировочного графика. Прибор автоматически преобразует измеренное значение ЭДС электродной системы в единицы pH.

Измерение общей жесткости проводили методом трилонометрического титрования, в соответствии с ГОСТ 31954–2012 «Метод определения общей жесткости», основанным на образовании комплексных соединений трилона Б с ионами щелочноземельных элементов.

Измерение концентрации ионов кальция также выполняли методом трилонометрического титрования в соответствии с РД 52.24.403–2007 «Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б». Выполнение измерений основано на способности ионов кальция образовывать с трилоном Б малодиссоциирующее соединение, устойчивое в щелочной среде.

Определение суммарного содержания аммиака и ионов аммония проводили в соответствии с РД 52.24.394–2012 «Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в поверхностных водах суши потенциометрическим методом с ионоселективными электродами». Выполнение измерений потенциометрическим методом с ионоселективным пленочным

электродом, реагирующим на ионы аммония, основано на изменении потенциала электрода в зависимости от активности ионов аммония в растворе. Массовую концентрацию аммонийного азота в пробе находили, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения отрицательного логарифма активности ионов аммония.

Измерение концентрации гидрокарбонат-ионов проводили титриметрическим методом в соответствии с РД 52.24.493–2006 «Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод». Выполнение измерений массовой концентрации гидрокарбонатов основано на титровании пробы воды раствором сильной кислоты (соляной или серной), в результате чего карбонаты и гидрокарбонаты образуют слабую угольную кислоту, распадающуюся в растворе на воду и диоксид углерода. Анионы других слабых кислот, если они присутствуют в воде, превращаются в соответствующие кислоты, гидроксид-ионы – в воду.

Оптическая плотность водных растворов зависит от содержания твердой фазы карбоната кальция. Поэтому измерение оптической плотности проводили спектрофотометрическим методом при длине волны 540 нм согласно ГОСТ 3351–74 «Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности».

Характеристики методик количественного химического анализа воды представлены в таблице 6.

Таблица 6. Методы количественного химического анализа

Определяемый компонент	Единицы измерений	НД на методику количественного химического анализа			
		Нормативный документ на методику	Наименование метода	Диапазон определений	Характеристика погрешности $\Delta$ , %
Водородный показатель рН	ед. рН	ГОСТ Р 51232–98	рН-метрия	1–14	0,2
Удельная электропроводность	мкСм/см	РД 52.24.495–2005	Кондуктометрический	5–200 200–10000	0,10С 0,05С
Жесткость общая	°Ж	ГОСТ Р 31954–2012	Титриметрический	0,1–0,4 0,4–12	0,05 0,15С
Ионы кальция	мг/дм <sup>3</sup>	РД 52.24.403–2007	Титриметрический	1,0–200,0	0,08 + 0,085С
Суммарное содержание аммиака и ионов аммония	мг/дм <sup>3</sup>	РД 52.24.394–2012	Потенциометрический	0,4–11,4 11,4–180	25 15
Гидрокарбонат-ионы	мг/дм <sup>3</sup>	РД 52.24.493–2006	Потенциометрическое титрование	10,0–300,0	2,3 + 0,005С
Мутность	мг/дм <sup>3</sup>	ГОСТ 3351–74	Фотоколориметрический	0,1–0,15 0,15–0,75 0,75–5,0	30 24 20

Исследование фазового состава осадков карбоната кальция проводили с применением дифрактометра Shimadzu XRD-7000 Наноцентра ТПУ с использованием  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучения при условиях съемки  $I = 20$  мА,  $U = 20$  кВ, Скорость съемки составляла  $2\theta/\text{мин}$ . Область сканирования углов ( $2\theta$ ) ограничена интервалом  $20 \dots 70$  град. Расшифровку рентгеновских рефлексов проводили с использованием баз данных PCPDFWIN. Количественное содержание кальцита, ватерита и арагонита определяли методом Ритвельда с использованием программы Powder Cell.

Определение состава выделяющейся газовой фазы при изучении формы кристаллизации карбоната кальция проводили с использованием масс-спектрометрического комплекса для изотопного анализа Физико-технического института Томского политехнического университета.

### **2.3. Программа проведения экспериментов и лабораторный стенд для микропузырьковой обработки водных растворов с использованием гидроксида аммония**

Как указывалось ранее, удаление гидрокарбоната кальция из водных растворов может происходить как безреагентными способами, так и с применением реагентов. Целесообразность применения того или иного метода определяется исходя из состава исходной воды, требований к качеству очищенной воды, надежности, технологичности, экономических затрат и экологической безопасности.

Суть предлагаемого способа удаления гидрокарбоната кальция заключается в микропузырьковой обработке воды при добавлении гидроксида аммония, что приводит к образованию карбоната кальция с последующим его удалением из водного раствора.

Для выявления технологических параметров, таких как температура воды, концентрация гидроксида аммония, избыточное давление в системе,

влияющих на удаление гидрокарбоната кальция микропузырьковым способом в аммиачной среде, были проведены две серии экспериментов:

1. Удаление гидрокарбоната кальция из водных растворов с использованием микропузырьковой обработки водных растворов.

2. Удаление гидрокарбоната кальция с использованием микропузырьковой обработки и гидроксида аммония.

Для проведения экспериментов использовали лабораторный стенд для микропузырьковой обработки воды, приведенный на рисунке 2. Модельный раствор объемом  $8 \text{ дм}^3$  заливали в емкость для водных растворов 2. Давление для перемещения раствора из емкости 2 в камеру 5 создавали при помощи давления инертного газа (баллон с аргоном 1). Схема камеры 5 представлена на рисунке 3. Необходимое избыточное давление ( $0,1 \dots 0,4 \text{ МПа}$ ) устанавливали, следя за показаниями на манометре. Раствор поступал в камеру для микропузырьковой обработки водных растворов 5, где проходил через гидродинамический генератор 4, в результате чего создавалась микропузырьковая газожидкостная среда. После микропузырьковой обработки в камеру из сосуда 3 подавали водный раствор аммиака с концентрацией  $25 \text{ \% мас.}$  в рассчитанном количестве  $0,1 \dots 1 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ дм}^3$  обрабатываемой воды, что приводило к формированию кристаллов карбоната кальция. Образовавшаяся суспензия поступала на вакуумную фильтрацию (фильтрационная воронка 8). После фильтрации отбирали пробу обработанного водного раствора для определения химического состава. Осадок  $\text{CaCO}_3$  сушили при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 часов, затем исследовали фазовый состав.

Эксперименты по микропузырьковой обработке водопроводной воды проводили аналогичным образом, для перемещения жидкости через решетку использовали избыточное давление в водопроводной сети, которое составляло  $0,25 \text{ МПа}$ .

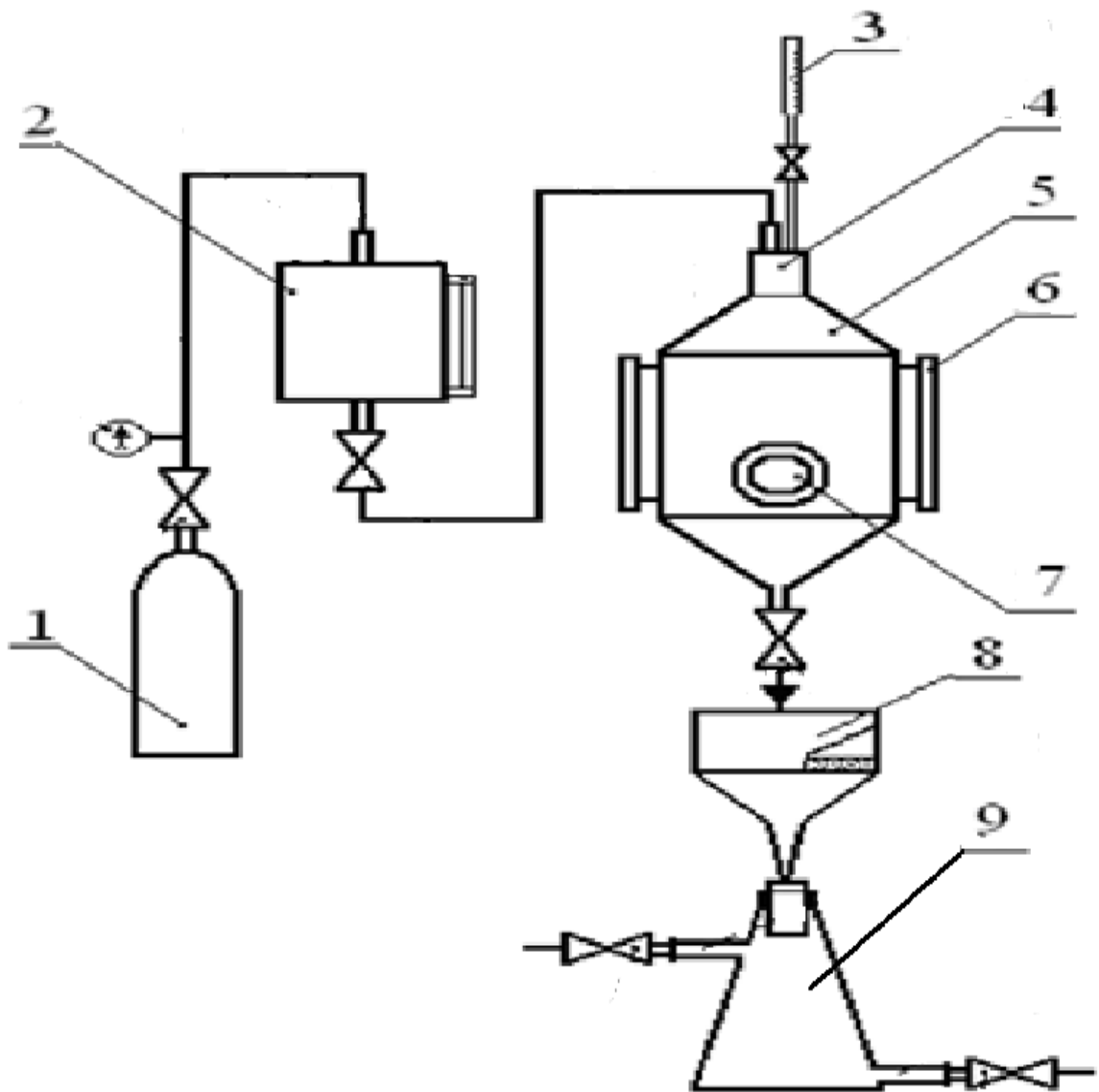


Рисунок 2. Схема лабораторного стенда для микропузырьковой обработки водных растворов с использованием гидроксида аммония:  
 1 – баллон с аргоном; 2 – емкость для водных растворов; 3 – мерная емкость гидроксида аммония; 4 – узел крепления гидродинамического генератора;  
 5 – камера для микропузырьковой обработки водных растворов;  
 6, 7 – смотровые окна; 8 – фильтрационная воронка; 9 – емкость для сбора фильтрата

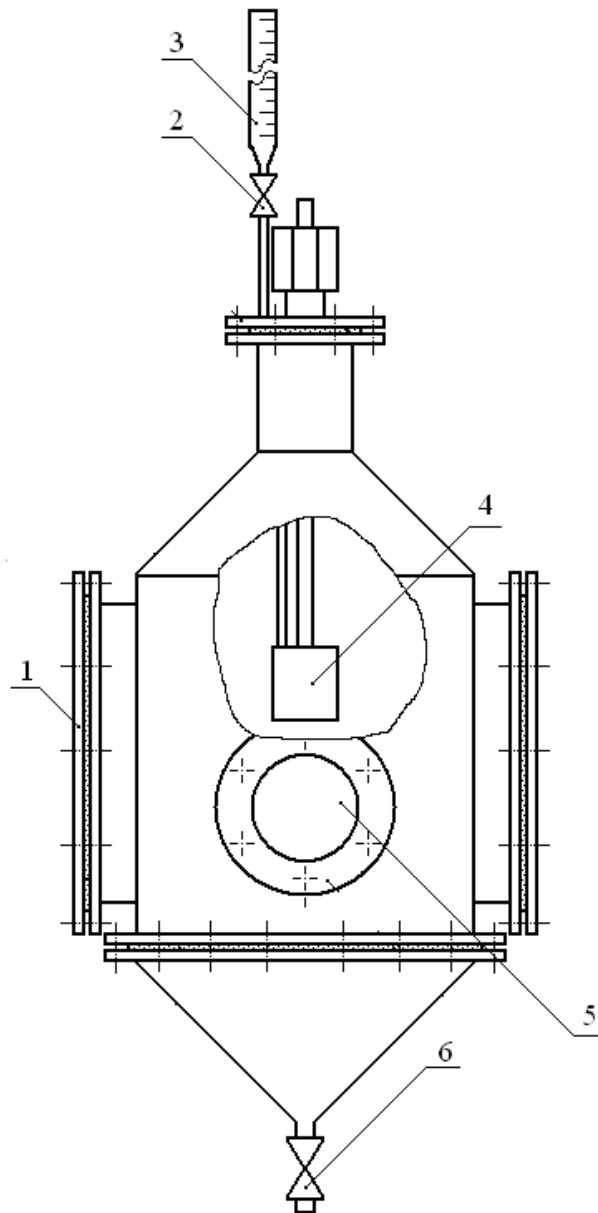


Рисунок 3. Схема камеры для микропузырьковой обработки водных растворов:

- 1 – смотровое окно; 2 – кран для подачи гидроксида аммония; 3 – мерная емкость для гидроксида аммония; 4 – гидродинамический генератор;  
5 – смотровое окно; 6 – шаровой кран

Основным блоком в экспериментальном стенде является гидродинамический генератор (рисунок 4), представляющий собой вертикальный аппарат с решеткой, имеющей значение проходного сечения, равное 5 %, и диаметр отверстий 400 мкм. Выбор процентного соотношения



обусловлен эффективным гидродинамическим режимом работы генератора (избыточным давлением  $P$  и величиной  $Re$ ). Выбор диаметра отверстий обусловлен образованием устойчивой микропузырьковой газожидкостной среды, сохраняющей дисперсное состояние в течение 10 мин с гарантированной дисперсностью  $50 \pm 30$  мкм. Длина канала отверстий  $L$  выбиралась из условия  $L \geq 10d$ , где  $d$  – диаметр одного отверстия.

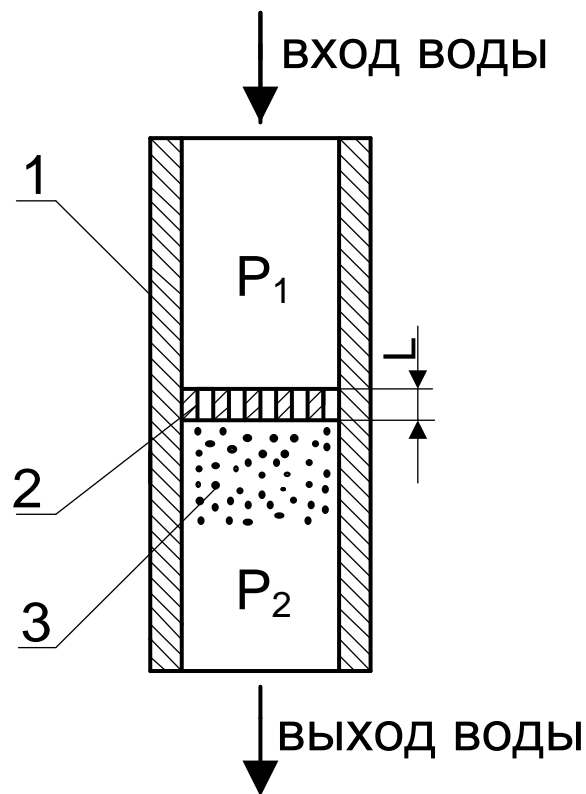


Рисунок 4. Схема гидродинамического генератора:

$P_1$  – давление на входе;  $P_2$  – давление на выходе; 1 – корпус установки;  
2 – решетка; 3 – микропузырьковая газожидкостная среда

Гидродинамический режим генератора характеризовался значениями  $Re$ , составляющими от 73 102 до 121 837. Критерий Рейнольдса связан со средней скоростью потока следующим соотношением:

$$Re = \frac{\omega d \rho}{\mu},$$

где  $\omega$  – средняя скорость потока, м/с;  $d$  – диаметр трубопровода, м;  $\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu$  – динамический коэффициент вязкости, Па.

Так, при  $Re=73\ 102$  средняя скорость потока составляла 21,2 м/с; при  $Re = 121\ 837$  – 35,4 м/с. Высокая скорость потока является закономерным явлением при турбулентном режиме.

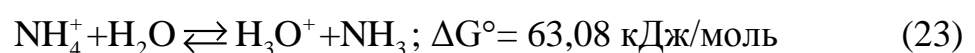
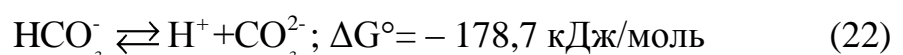
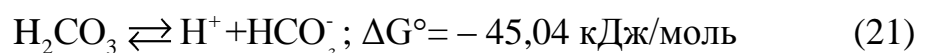
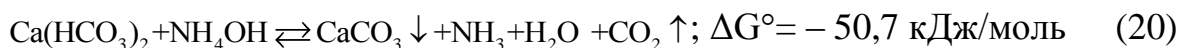
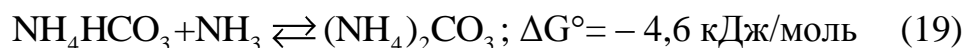
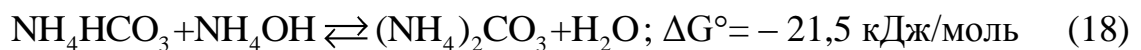
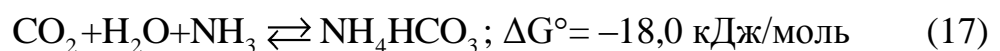
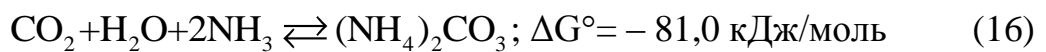
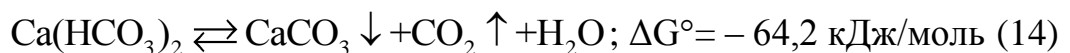
### ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА АММОНИЯ

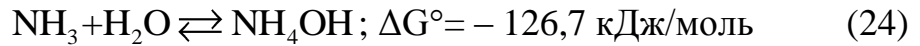
#### 3.1. Термодинамика процесса удаления гидрокарбоната кальция с использованием гидроксида аммония

Термодинамический метод изучения химических реакций позволяет сделать вывод о принципиальной возможности протекания исследуемого процесса в тех или иных условиях. Химическая термодинамика определяет такие условия протекания химических реакций, как температура и давление, и равновесные состояния, которые они достигают [97–99].

Для выполнения термодинамических расчетов необходимо из множества возможных химических реакций определить независимые реакции процесса удаления гидрокарбоната кальция с применением гидроксида аммония [100, 101].

Для данного процесса можно записать следующие теоретически возможные реакции:





Множество уравнений химических реакций можно математически рассматривать как линейное пространство, поэтому для определения линейно независимых реакций удобно воспользоваться элементами линейной алгебры. Это следует из того, что химические уравнения разрешается суммировать и умножать на произвольные коэффициенты, причем снова получаются химические уравнения [102]. Для таких операций справедливы аксиомы коммутативности, ассоциативности и т.д.

Число независимых реакций равно разности между числом веществ в системе и числом разнородных атомов, из которых образованы реагенты. Таким образом, число независимых реакций равно:  $8-5=3$ . Полученное значение показывает, что применяемая система расчета позволяет использовать только комбинацию из 3-х уравнений. Обозначим  $A_1 = \text{CO}_2$ ,  $A_2 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A_3 = \text{NH}_3$ ,  $A_4 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $A_5 = \text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $A_6 = \text{NH}_4\text{OH}$ ,  $A_7 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $A_8 = \text{CaCO}_3$ .

Для расчета констант равновесия химических реакций применялась программа «Расчет равновесия химических реакций в широком интервале температур энтальпийным методом» [103, 104], блок-схема которой представлена на рисунке 5.

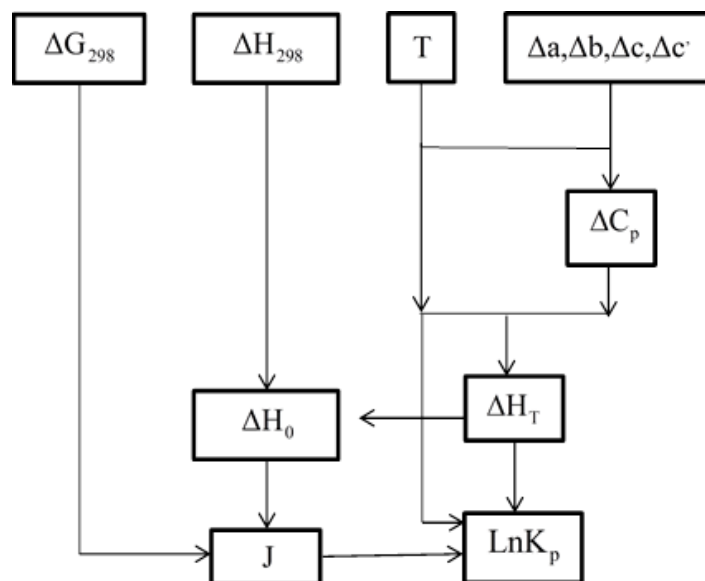


Рисунок 5. Блок-схема программы ««Расчет равновесия химических реакций в широком интервале температур энтальпийным методом»»

Рассмотрим реакции (14)–(24), реакция (14) протекает при нагревании воды. Поскольку величина энергии Гиббса реакции (15) положительна (таблица 7), то образование продуктов маловероятно.

Суммарное равновесие угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  характеризуется суммарной константой диссоциации [14]. Константа диссоциации по первой ступени имеет вид:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

по второй ступени:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Константа диссоциации первой ступени  $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ , константа диссоциации второй ступени равна  $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ . Суммарная константа описывается выражением

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 \cdot K_2$$

Значение суммарной константы составляет  $25,2 \cdot 10^{-18}$ .

Рассмотрим уравнения реакций (16)–(20), чтобы определить линейно независимые химические реакции.

Таблица 7. Результаты расчета  $\lg K_p$  и  $\Delta G$  для реакции



Температура, К	$\lg K_p$	$\Delta G$ , кДж/моль
298	-9,88	56,40
303	-9,42	54,67
308	-8,97	52,92
313	-8,54	51,18

Из теоретически возможных (реакции (16)–(20)) выбираем реакции, показывающие взаимодействие гидроксида аммония с растворенным

диоксидом углерода. Этому процессу соответствуют реакции (16), (17), (19).

Представим уравнения реакций (19), (20), (22) как систему следующих однородных алгебраических уравнений:

$$A_1 + A_2 + 2A_3 - A_4 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0;$$

$$A_1 + A_2 + A_3 + 0 - A_5 + 0 + 0 + 0 = 0;$$

$$0 + 0 + A_3 - A_4 + A_5 + 0 + 0 + 0 = 0.$$

Векторами уравнений будут:

$$a_1 (1, 1, 2, -1, 0, 0, 0, 0);$$

$$a_2 (1, 1, 1, 0, -1, 0, 0, 0);$$

$$a_3 (0, 0, 1, -1, 1, 0, 0, 0).$$

Составим скалярное произведение:

$$a_1 a_1 = 7;$$

$$a_1 a_2 = 4;$$

$$a_1 a_3 = 3;$$

$$a_2 a_2 = 4;$$

$$a_2 a_3 = 0;$$

$$a_3 a_3 = 3.$$

Для проверки линейной независимости химических реакций можно применить определитель Грама [101], который представляет собой квадрат смешанного произведения векторов:

$$[a_1 a_2 \dots a_n]^2 = \begin{vmatrix} a_1 a_1 & a_1 a_2 & a_1 a_3 & \dots & a_1 a_n \\ a_2 a_1 & a_2 a_2 & a_2 a_3 & \dots & a_2 a_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_n a_1 & a_n a_2 & a_n a_3 & \dots & a_n a_n \end{vmatrix}$$

Для системы уравнений реакций (19), (20), (22)

$$[a_1 a_2 a_3]^2 = \begin{vmatrix} a_1 a_1 & a_1 a_2 & a_1 a_3 \\ a_2 a_1 & a_2 a_2 & a_2 a_3 \\ a_3 a_1 & a_3 a_2 & a_3 a_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 7 & 4 & 3 \\ 4 & 4 & 0 \\ 3 & 0 & 3 \end{vmatrix} = 0$$

Система, состоящая из уравнений (19), (20), (22) является линейно зависимой, т. к. рассчитанный определитель Грама равен нулю. Реакции 19,

20, 22 протекают в системе, но не учитываются в дальнейших термодинамических расчетах.

Составим следующую систему теоретически возможных реакций с использованием уравнения (20), которое является определяющим в процессе удаления гидрокарбоната кальция. Система уравнений, состоящая из реакций (16), (17) и (20), показывает суммарный расход реагента на взаимодействие с диоксидом углерода и гидрокарбонатом кальция.

Представим уравнения реакций (16), (17), (20) как систему следующих однородных алгебраических уравнений:

$$A_1 + A_2 + 2A_3 - A_4 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0;$$

$$A_1 + A_2 + A_3 + 0 - A_5 + 0 + 0 + 0 = 0;$$

$$A_1 - 2A_2 - A_3 + 0 + 0 + A_6 + A_7 - A_8 = 0.$$

Векторами уравнений рассматриваемых реакций будут:

$$a_1 (1, 1, 2, -1, 0, 0, 0, 0);$$

$$a_2 (1, 1, 1, 0, -1, 0, 0, 0);$$

$$a_3 (-1, -2, -1, 0, 0, 1, 1, -1).$$

Составим скалярное произведение:

$$a_1 a_1 = 7;$$

$$a_1 a_2 = 4;$$

$$a_1 a_3 = -5;$$

$$a_2 a_2 = 4;$$

$$a_2 a_3 = -4;$$

$$a_3 a_3 = 9.$$

Для системы уравнений реакций (16), (17), (20):

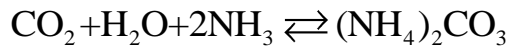
$$[a_1 a_2 a_3]^2 = \begin{vmatrix} a_1 a_1 & a_1 a_2 & a_1 a_3 \\ a_2 a_1 & a_2 a_2 & a_2 a_3 \\ a_3 a_1 & a_3 a_2 & a_3 a_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 7 & 4 & -5 \\ 4 & 4 & -4 \\ -5 & -4 & 9 \end{vmatrix} = 56 \neq 0.$$

Так как определитель Грама отличается от нуля, уравнения реакций (16), (17), (20) являются линейно независимыми.

Для этих реакций были рассчитаны логарифмы константы равновесия

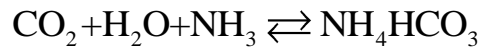
и энергии Гиббса. Результаты расчетов представлены в таблицах 8, 9, 10.

Таблица 8. Результаты расчета  $\lg K_p$  и  $\Delta G$  для реакции



Температура, К	$\lg K_p$	$\Delta G$ , кДж/моль
288	15,37	-84,75
293	14,79	-83,00
303	13,70	-79,50
313	12,68	-75,99
323	11,72	-72,48

Таблица 9. Результаты расчета  $\lg K_p$  и  $\Delta G$  для реакции



Температура, К	$\lg K_p$	$\Delta G$ , кДж/моль
288	3,79	-20,88
293	3,48	-19,54
303	2,90	-16,82
313	2,36	-14,11
323	1,84	-11,41

Таблица 10. Результаты расчета  $\lg K_p$  и  $\Delta G$  для реакции



Температура, К	$\lg K_p$	$\Delta G$ , кДж/моль
288	8,45	-46,62
293	8,67	-48,65
303	9,08	-50,70
313	9,47	-56,76
323	9,83	-60,81



Рассчитанные значения  $\lg K_p$  и свободной энергии Гиббса для реакций (16), (17), (20) в интервале температур 288...323 К указывают на то, что равновесие данных химических реакций сдвинуто в направлении образования продуктов. Из термодинамических расчетов следует, что при введении в воду гидроксида аммония образуется карбонат кальция из присутствующего в водном растворе гидрокарбоната кальция (реакция 20), также растворенный диоксид углерода поглощается аммиаком с образованием гидрокарбоната аммония и карбоната аммония (реакции 16, 17). Образование гидрокарбоната аммония протекает в две ступени: растворенный негидратированный диоксид углерода легко взаимодействует с негидратированным растворенным аммиаком, образуя карбамат аммония по реакции [105]



Образующийся карбамат аммония представляет собой соль слабых кислот и основания и гидролизует в растворе:



Таким образом, гидроксид аммония расходуется не только на образование основного продукта реакции – карбоната кальция, но и на взаимодействие с диоксидом углерода. Поэтому для более полного протекания реакции получения карбоната кальция при меньшем расходе гидроксида аммония из системы необходимо удалять растворенный диоксид углерода.

Для проведения исследований по удалению гидрокарбоната кальция из водных растворов необходимо определить равновесные концентрации ионов кальция, т.к. величины равновесных концентраций входят в основное уравнение массопередачи и являются обязательным условием для расчета коэффициента массопередачи. Кроме того, необходимо определить содержание гидроксида аммония в водном растворе, которое обеспечит максимальное удаление гидрокарбоната кальция. Для определения равновесных концентраций ионов кальция можно воспользоваться законом

действующих масс [106]. Тогда константы равновесия для реакций (16), (17), (20) можно представить в следующем виде:

$$K_{c16} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{CO}_2]};$$

$$K_{c17} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}_2]};$$

$$K_{c20} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^]}.$$

Полученную систему уравнений решали с применением программы расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде («П2С2Р3КА») [107].

Полученные значения констант равновесия позволили рассчитать равновесные концентрации ионов кальция в растворе в зависимости от массовой доли вводимого гидроксида аммония. В таблице 11 приведены равновесные концентрации ионов кальция при введении в раствор от 0,003 до 0,025 мас. % гидроксида аммония.

Таблица 11. Зависимость равновесных концентраций ионов кальция от содержания гидроксида аммония в воде

Содержание $\text{NH}_4\text{OH}$ в воде, мас. %	Равновесная концентрация $\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>
0	84,2
0,003	47,3
0,006	29,3
0,012	3,2
0,019	1,6
0,025	1,0

Уравнение массопередачи для рассматриваемой системы имеет вид:

$$M = K_y \cdot F(y - y^*), \quad (27)$$

где  $M$  – масса переносимого вещества через границу раздела фаз;  $K_y$  – коэффициент массопередачи;  $F$  – поверхность контакта фаз;  $(y - y^*)$  – движущая сила процесса.

Выражение коэффициента массопередачи в системе записывается в следующем виде:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{1}{m\beta_x}, \quad (28)$$

где  $\beta_x$  – коэффициент массоотдачи в фазе (x);  $\beta_y$  – коэффициент массоотдачи в фазе (y);  $m$  – тангенс угла наклона линии равновесия.

В условиях экспериментов (процесс периодический, интенсивное перемешивание системы после решетки) можно сделать следующие допущения:

1. Гидродинамический генератор после решетки можно рассматривать как реактор идеального смешения.

2. Концентрации распределяемого вещества на границе раздела фаз равновесны друг другу.

3. Равновесная зависимость между концентрациями в фазах линейна.

Тогда из уравнения линии равновесия следует:

$$x = y^* / m. \quad (29)$$

В уравнении (32) член  $\frac{1}{\beta_y}$  выражает сопротивление переходу вещества в фазу (y); а член  $\frac{1}{\beta_x}$  – сопротивление в фазе (x). Поскольку коэффициент массоотдачи в жидкой фазе (y) велик, то коэффициент массопередачи можно выразить следующим образом:

$$K_y = \frac{\beta_x}{m}. \quad (30)$$

Движущая сила процесса массопередачи ( $y - y^*$ ), как мера отклонения системы от равновесия, является функцией пресыщения системы по иону  $\text{Ca}^{2+}$ , которое можно выразить через абсолютное значение:

$$\Delta C = C_{\text{Ca}^{2+}} - C_{\text{Ca}^{2+}}^*, \quad (31)$$

где  $C_{\text{Ca}^{2+}}^*$  – равновесная концентрация ионов кальция.

Резкое уменьшение равновесной концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в воде при незначительном содержании  $\text{NH}_4\text{OH}$  в растворе указывает на высокую скорость протекания процесса. Это хорошо иллюстрирует рисунок 6.

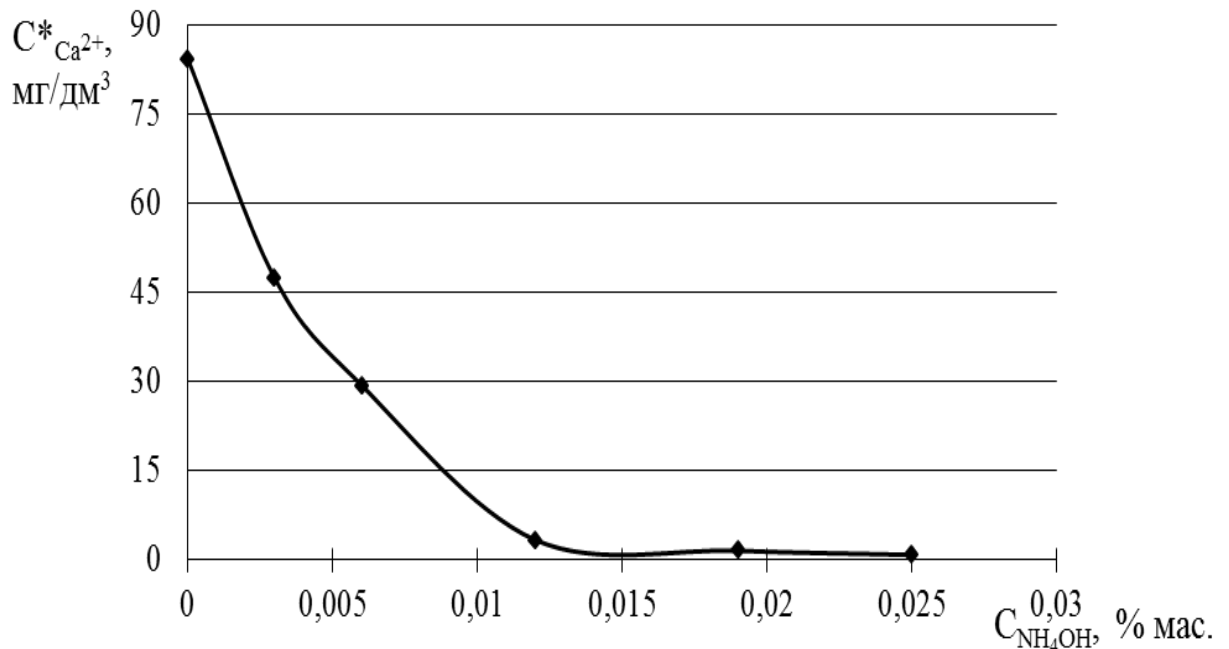


Рисунок 6. Зависимость равновесных концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в модельном растворе от содержания гидроксида аммония

На основании изложенного видно, что при добавлении  $\text{NH}_4\text{OH}$  в модельный раствор содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в воде должно снижаться. С учетом возможного образования пересыщенного по ионам  $\text{Ca}^{2+}$  раствора, следует ожидать выпадение в осадок карбоната кальция и, как следствие, снижение жесткости воды. Количественные зависимости параметров процесса предстоит определить экспериментально.

### 3.2. Исследование кинетики образования карбоната кальция в присутствии гидроксида аммония

Удаление гидрокарбоната кальция из водных растворов с образованием карбоната кальция можно отнести к топохимической реакции [102, 106]. Следовательно, для описания кинетики данной реакции можно воспользоваться уравнением Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича [108], которое использовали для определения параметров кинетического уравнения

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (32)$$

где  $\alpha$  – степень изменения концентрации ионов кальция;

$k$  – постоянная, определяющая константу скорости роста кристаллов;

$\tau$  – время контакта фаз.

Константа скорости реакции, согласно поправке Саковича, выражается следующим образом:

$$K = n \cdot k^{1/n}, \quad (33)$$

где  $n$  – порядок реакции;

$\tau$  – время контакта фаз.

Прологарифмировав дважды уравнение (35), получим уравнение

$$\lg(-\lg(1 - \alpha)) = n \lg \tau + \lg k + \lg(\lg e), \quad (34)$$

где

$$\lg k + \lg(\lg e) = B. \quad (35)$$

С учетом этого уравнение (34) можно представить как уравнение прямой линии. Строим график зависимости  $\lg(-\lg(1 - \alpha))$  как функцию от  $\lg \tau$  при различных температурах (рисунок 7). Находим тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, по которому можно рассчитать значение порядка реакции ( $\operatorname{tg} \beta = n$ ).

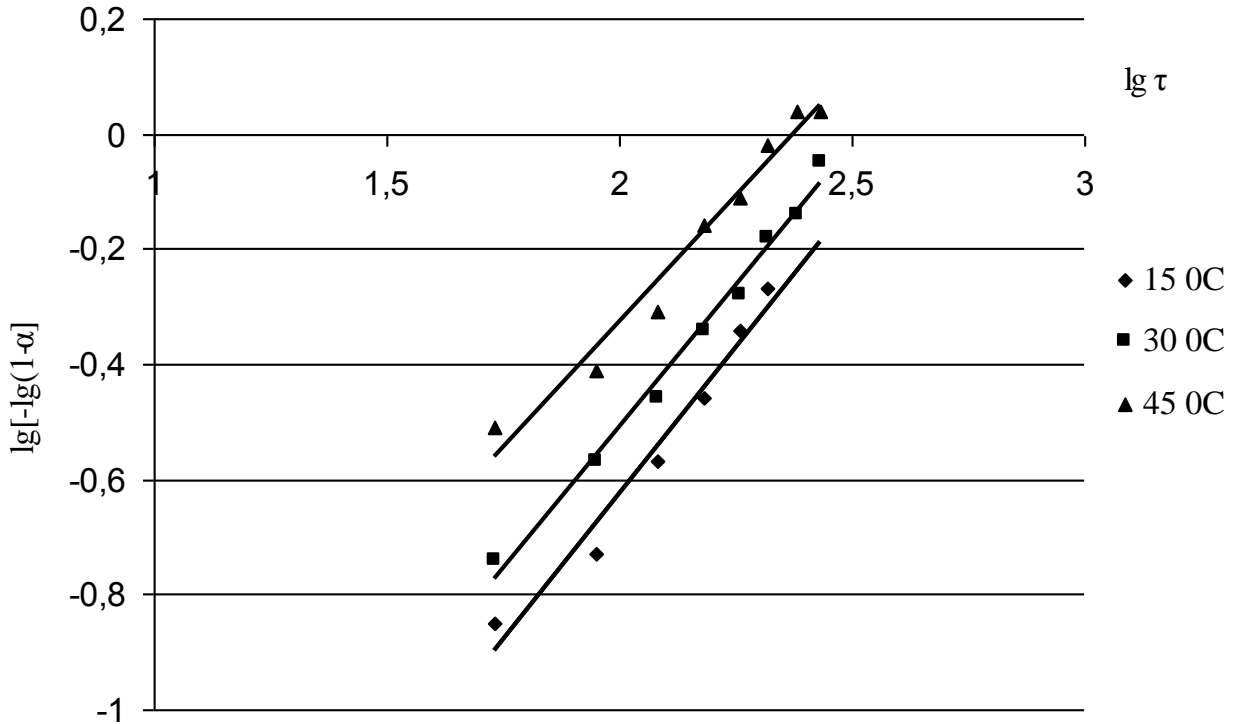


Рисунок 7. Зависимость  $\lg[-\lg(1-\alpha)]$  от  $\lg\tau$

Значение  $\lg(-\lg(1-\alpha)) = B$  находим в точке пересечения прямой с осью ординат с учетом экстраполяции.

Из уравнения (35) определяем  $\lg k$ :

$$\lg k = B - \lg(\lg e). \quad (36)$$

Результаты вычислений представлены в таблице 12.

Используя полученные результаты вычислений, согласно уравнению (33) вычисляем константу скорости реакции в зависимости от температуры.

Прологарифмировав данное уравнение, получим:

$$\lg K = \lg n + \frac{1}{n} \lg k. \quad (37)$$

Результаты вычислений представлены в таблице 13.

Таблица 12. Условия проведения экспериментов и результаты обработки опытных данных по уравнению Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\tau$	$\alpha$	$1-\alpha$	$\lg(1-\alpha)$	$\lg[-(\lg(1-\alpha))]$	$\lg\tau$
15	288	3,47 2	60	0,28	0,72	-0,14	-0,85	1,78
			90	0,35	0,65	-0,19	-0,73	1,95
			120	0,46	0,54	-0,27	-0,57	2,08
			150	0,55	0,45	-0,35	-0,46	2,18
			180	0,70	0,30	-0,52	-0,28	2,26
			210	0,75	0,25	-0,60	-0,22	2,32
			240	0,81	0,19	-0,72	-0,14	2,38
			270	0,88	0,12	-0,92	-0,04	2,43
30	303	3,24 7	60	0,34	0,66	-0,18	-0,74	1,78
			90	0,46	0,54	-0,27	-0,57	1,95
			120	0,55	0,45	-0,35	-0,46	2,08
			150	0,65	0,35	-0,46	-0,34	2,18
			180	0,70	0,30	-0,52	-0,28	2,26
			210	0,78	0,22	-0,66	-0,18	2,32
			240	0,81	0,19	-0,72	-0,14	2,38
			270	0,87	0,13	-0,89	-0,05	2,43
45	318	3,14 5	60	0,51	0,49	-0,31	-0,51	1,78
			90	0,59	0,41	-0,39	-0,41	1,95
			120	0,68	0,32	-0,49	-0,31	2,08
			150	0,80	0,20	-0,70	-0,16	2,18
			180	0,83	0,17	-0,77	-0,11	2,26
			210	0,89	0,11	-0,96	-0,02	2,32
			240	0,92	0,08	-1,10	0,04	2,38
			270	0,92	0,08	-1,10	0,04	2,43

Таблица 13. Зависимость константы скорости реакции от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$B$	$\lg k$	$k$	$\lg K$	$K, \text{c}^{-1}$
15	288	3,472	-3,179	-3,612	0,027	-1,718	0,019132
20	293	3,414	-3,058	-3,420	0,038	-1,613	0,024378
30	308	3,247	-2,604	-3,037	0,048	-1,450	0,035503
45	318	3,145	-2,186	-2,616	0,073	-1,253	0,055830

Прологарифмировав уравнение Аррениуса [106]  $K = K_0 e^{-E/RT}$  для константы скорости реакции, получаем:

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

$$\lg K = \lg K_0 - E / RT \cdot \lg e;$$

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{1}{T} \cdot \frac{E}{R} \lg e$$

По данным таблицы 13 строим график зависимости (рисунок 8).

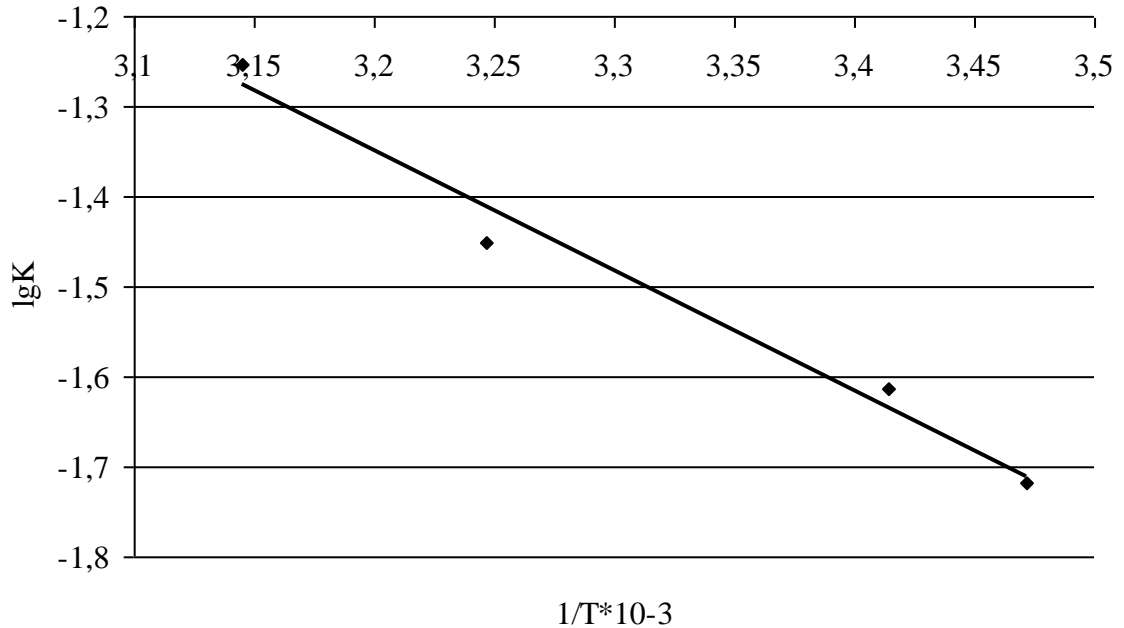


Рисунок 8. Зависимость  $\lg K$  от  $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$

Выражаем энергию активации из результатов построения прямой линии:

$$E = \frac{R \cdot \operatorname{tg} \alpha}{\lg e} = 2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Из данных рисунка 8 рассчитываем значение тангенса наклона прямой и значение энергии активации:  $\operatorname{tg} \alpha = 1,382$ ,  $E_a = 26,4$  кДж/моль.

Учитывая максимальную степень удаления ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (полученную опытным путем), на основании уравнения (37) определяем время контакта фаз на границе раздела. При максимальной степени удаления ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , которая составила 92,1 % (таблица 12), время контакта фаз будет равно 200 с



для данных экспериментальных условий. Результаты расчетов кинетических параметров сведены в таблице 14.

Таблица 14. Результаты кинетических расчетов кристаллизации карбоната кальция в присутствии гидроксида аммония

Вычисляемые параметры	Значение параметра
Порядок реакции, $n$	0,48
Энергия активации, $E_a$ , кДж/моль	26,4
Степень удаления ионов кальция, %	92,1
Время контакта фаз	200 с
Константа скорости реакции при $t = 15\text{ }^\circ\text{C}$ , $c_1$	0,019

Полученные результаты кинетических расчетов, а именно значения порядка реакции и энергии активации, указывают на протекание реакции в переходной области, т. е. превращение гидрокарбоната кальция в карбонат в присутствии гидроксида аммония может одновременно лимитироваться скоростью диффузии и скоростью химической реакции, что согласуется с литературными данными.

### Выводы по главе 3

1. Результаты термодинамических расчетов показали, что расход реагента гидроксида аммония определяется не только содержанием в воде гидрокарбоната кальция, но и присутствием растворенного диоксида углерода, что необходимо учитывать в процессе удаления гидрокарбоната кальция.

2. Установлено, что с увеличением содержания  $\text{NH}_4\text{OH}$  в растворе от 0,003 до 0,025 мас. % мас. происходит снижение равновесной концентрации ионов кальция в модельном растворе с 47,3 до 1,0 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

3. Образование карбоната кальция из гидрокарбоната кальция в присутствии гидроксида аммония протекает в переходной области, о чем свидетельствует значение энергии активации ( $E_a=26,4$  кДж/моль), т. е. может одновременно лимитироваться скоростью диффузии и скоростью химической реакции.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОПУЗЫРЬКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС УДАЛЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ С УЧАСТИЕМ ГИДРОКСИДА АММОНИЯ

### 4.1. Микропузырьковая обработка водных растворов с применением гидроксида аммония

Для изучения влияния микропузырьковой обработки на изменение химического состава модельного раствора были проведены эксперименты с применением гидродинамического генератора (глава 2). В ходе эксперимента контролировали следующие показатели раствора: концентрацию ионов кальция, рН, УЭП и условное солесодержание. Выбранные показатели чувствительны к изменению химического состава модельного раствора, который пропускали через решетку под избыточным давлением, равным 0,1; 0,2; 0,3 МПа. Температуру раствора поддерживали равной 20 °С. Результаты экспериментов представлены в таблице 15.

Таблица 15. Зависимости физико-химических показателей модельного раствора от величины избыточного давления при микропузырьковой обработке

Измеряемые показатели	До обработки	После обработки		
		$P_{\text{изб}} = 0,1$ МПа	$P_{\text{изб}} = 0,2$ МПа	$P_{\text{изб}} = 0,3$ МПа
$\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	84,16	80,16	76,15	74,15
рН	7,52	7,70	7,87	8,05
УЭП, мкСм/см	1020	1006	1004	989
Условное солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>	501	494	493	486

При прохождении раствора через отверстия в решетке гидродинамического генератора давление жидкости понижалось, тем самым

обеспечивалась дегазация раствора, а именно удаление растворенного диоксида углерода и разрыв водородных связей с образованием водяного пара. В результате этого в растворе образовывались пузырьки, заполненные парогазовой смесью (рисунок 9). Диаметр пузырьков в газожидкостной среде составлял от 0,01 до 0,08 мм. При уменьшении размера пузырька менее 0,1 мм наблюдалось практически полное отсутствие процессов коалесценции пузырьков и система обладала повышенной агрегативной устойчивостью. При более высоких размерах пузырьков создавалась неустойчивая пузырьковая среда, в которой пузыри, сталкиваясь, укрупнялись в размерах. Необходимый размер образующихся пузырьков обеспечивался выбранным диаметром отверстий решетки.

Повышение значений pH модельного раствора после обработки в гидродинамическом генераторе достигалось за счет удаления диоксида углерода и, следовательно, смещения углекислотного равновесия.

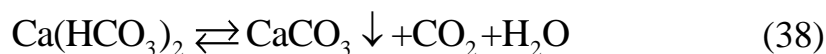
Сравнивая результаты таблицы 15, можно сделать вывод, что изменение значений pH зависит от величины перепада давления жидкости. Изменение pH при избыточном давлении аргона, равном 0,1 МПа, составило 0,18 ед. pH, а при 0,3 МПа – 0,53 ед. pH.

Согласно литературным данным [18], приведенным в таблице 16, карбонаты, гидрокарбонаты и свободный диоксид углерода представляют собой формы существования угольной кислоты и их количественные соотношения определяются величиной pH растворов независимо от концентрации гидрокарбонатов.

Таблица 16. Зависимость количества угольной кислоты и ее производных (% мол) от величины pH воды (без учета коэффициентов активности)

Форма нахождения в растворе (воде)	pH								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	99,5	95,4	87,7	17,3	2,0	1,0	0,2	–	–
$\text{HCO}_3^-$	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,1	14,3
$\text{CO}_3^{2-}$	–	–	–	–	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Результаты, представленные в таблице 16, показывают, что начиная со значений  $\text{pH} = 8,0$  происходит образование карбонат-ионов, что обеспечивает возможность формирования твердой фазы карбоната кальция по уравнению



то есть удаление диоксида углерода сопровождается переходом гидрокарбоната кальция в карбонат, вследствие чего и наблюдалось уменьшение концентрации ионов кальция, УЭП и условного солесодержания в растворе [109]. Визуально наблюдалось помутнение раствора, обусловленное образованием твердой фазы  $\text{CaCO}_3$ .

На основании данных таблицы 15 были рассчитаны степени изменения УЭП, солесодержания,  $\text{pH}$  и концентраций ионов кальция в растворе. Результаты представлены на рисунке 10. Из рисунка видно, что все показатели растут с увеличением избыточного давления в системе перед решеткой. Максимальная степень изменения содержания ионов кальция составила 11,9 %,  $\text{pH}$  – 6,6 %, УЭП и солесодержания – 3 %, что указывает на удаление из раствора ионов кальция и образование твердой фазы  $\text{CaCO}_3$ .



Рисунок 9. Фотография микропузырьковой среды, образующейся в гидродинамическом генераторе

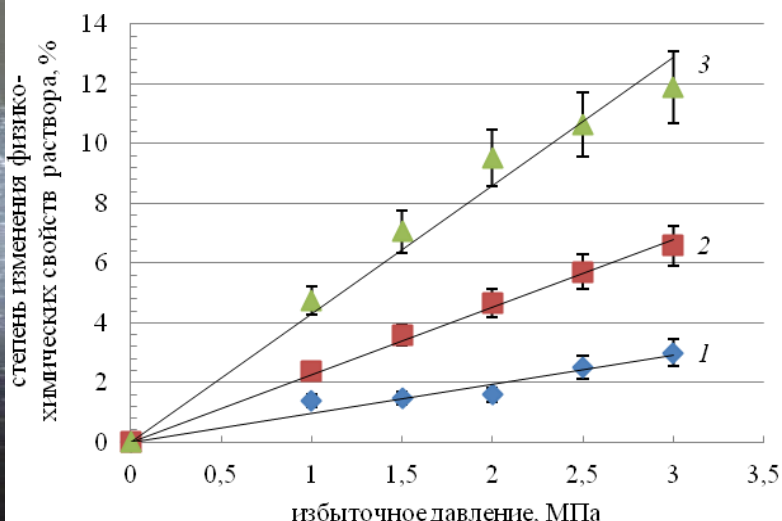


Рисунок 10. Зависимость степени изменения физико-химических показателей модельного раствора от величины избыточного давления при микропузырьковой обработке:  
1 – изменение солесодержания; 2 – изменение  $\text{pH}$ ;  
3 – изменение концентрации  $\text{Ca}^{2+}$

С учетом полученных результатов все дальнейшие эксперименты проводились при  $P_{изб} = 0,3$  МПа.

После исследований, подтверждающих эффективность применения микропузырьковой обработки для улучшения показателей модельного раствора, было изучено изменение физико-химических показателей водопроводной воды после создания микропузырьковой газожидкостной среды (МГС). Результаты представлены в таблице 17.

Таблица 17. Физико-химические показатели водопроводной воды после обработки с получением микропузырьковой газожидкостной системы (МГС)

Измеряемые показатели	До обработки	После обработки
$Ca^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	84,12	76,10
pH	7,38	7,58
УЭП, мкСм/см	573	554
Условное солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>	278,00	271,00

Из анализа данных таблицы 17 следует, что при микропузырьковой обработке водопроводной воды показатели воды изменялись аналогичным образом, происходила также дегазация раствора, в том числе и удаление диоксида углерода с последующим образованием зародышей кристаллов карбоната кальция.

Известно [110], что для осуществления процесса кристаллизации в растворе необходимо создать пересыщение, следовательно, для образования новой фазы необходима движущая сила, связанная с отклонением системы от равновесного состояния. Существуют различные способы создания пересыщения, такие как изменение давления, температуры, концентрации растворителя, протекание химической реакции. Образованию зародышей способствуют также и другие возмущения внутри раствора, вызванные

перемешиванием, встряхиванием или наложением ультразвукового, электрического, магнитного полей.

Анализируя полученные экспериментальные данные по микропузырьковой обработке модельных растворов и водопроводной воды, можно констатировать, что при создании МГС удалялся диоксид углерода, углекислотное равновесие сдвигалось в направлении образования карбонат-ионов, что создавало пересыщение водных растворов и способствовало выделению карбоната кальция в твердую фазу. Для роста (увеличения количества) новой фазы необходимо инициирование этого процесса, то есть реализация важной исходной стадии – зародышеобразования. В данном случае инициатором зародышеобразования карбоната кальция служила поверхность пузырька. Поэтому формирование карбоната кальция при микропузырьковой обработке водных растворов можно рассматривать как гетерогенное зарождение новой фазы, которое наблюдают, когда образование зародыша происходит на границе раздела фаз, в нашем случае на границе раздела жидкость–газ. После стадии зародышеобразования и формирования центров кристаллизации происходил самопроизвольный процесс роста кристаллов карбоната кальция.

С точки зрения термодинамики, изменение свободной энергии в зависимости от размера зародыша характеризуется кривой с максимумом [111] (рисунок 11).

При  $r < r_{кр}$  увеличение размера зародыша новой фазы приводит к увеличению свободной энергии и его существование неустойчиво. При определенном критическом размере зародыша  $r_{кр}$  изменение свободной энергии достигает максимума. Дальнейший рост кристаллического зародыша приводит к уменьшению  $\Delta G$ , и при  $r > r_{кр}$  рост зародыша становится термодинамически выгодным процессом, при котором зародыш может существовать и расти.

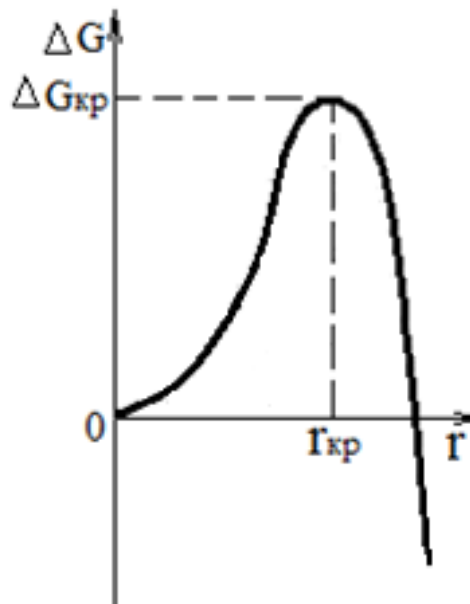


Рисунок 11. Зависимость изменения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) образования зародыша новой фазы от его радиуса ( $r$ )

Таким образом, предполагаемый механизм образования карбоната кальция при микропузырьковой обработке водных растворов можно описать тремя стадиями:

1. Пересыщение раствора путем удаления растворенного диоксида углерода, что смещает углекислотное равновесие в направлении образования карбонат-ионов.

2. Инициирование зародышеобразования карбоната кальция на поверхности пузырька.

3. Последующий рост кристаллов карбоната кальция.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что микропузырьковая обработка водных растворов обеспечивает решение нескольких задач:

1. Дегазация водных растворов.
2. Повышение рН среды, смещение углекислотного равновесия в сторону разрушения гидрокарбонат-ионов и образования карбонат-ионов.
3. Формирование границы раздела фаз и образование центров зародышеобразования карбоната кальция.



Для определения влияния микропузырьковой обработки с добавлением реагента гидроксида аммония на эффективность удаления ионов кальция из водных растворов был проведен ряд экспериментов. В таблице 18 показано изменение концентрации ионов кальция в модельном растворе после введения гидроксида аммония без действия микропузырьковой обработки.

Таблица 18. Зависимость концентрации ионов кальция в модельном растворе от содержания гидроксида аммония

Содержание $\text{NH}_4\text{OH}$ в растворе, мас. % мас.	Концентрация $\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	
	20 °С	40 °С
0	84,16	81,24
0,006	69,64	63,13
0,01	58,80	52,73
0,03	38,78	32,77

Как следует из данных таблицы 18, концентрация ионов кальция уменьшалась с увеличением количества вводимого гидроксида аммония и ростом температуры воды. В результате добавления гидроксида аммония в модельный раствор происходило снижение концентрации ионов кальция до 32,77 мг/дм<sup>3</sup>, т. е. в 2,5 раза.

В таблице 19 представлены физико-химические показатели модельного раствора, обработанного в гидродинамическом генераторе, с последующим введением гидроксида аммония. Температура модельного раствора составляла 20 °С.

Сравнивая результаты, приведенные в таблицах 18 и 19, можно сделать вывод о том, что применение микропузырьковой обработки еще больше повышает эффективность удаления гидрокарбоната кальция из

водных растворов с добавлением гидроксида аммония. В необработанном модельном растворе с температурой 40 °С и концентрацией гидроксида аммония 0,03 % мас. содержание ионов кальция составляло 32,77 мг/дм<sup>3</sup>, в то время как в обработанной воде содержание ионов кальция снижалось до 4,68 мг/дм<sup>3</sup> уже при температуре 20 °С и концентрации гидроксида аммония 0,01 мас. % .

Таблица 19. Зависимость физико-химических показателей модельного раствора, обработанного в гидродинамическом генераторе, от содержания гидроксида аммония

Содержание NH <sub>4</sub> OH в растворе, мас. %	Концентрация Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	pH	УЭП, мкСм/см	Условное солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>
0	84,16	7,52	1020	501
0,006	20,04	8,65	1068	543
0,01	4,68	9,42	1112	583
0,02	4,68	9,47	1087	584
0,03	4,68	9,52	1074	585

Создание МГС при обработке модельного раствора гидроксидом аммония позволяло достичь наиболее полного удаления гидрокарбоната кальция при меньшем расходе реагента и более низкой температуре водного раствора. На основании данных таблицы 19 была рассчитана степень изменения концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> при применении обработки в гидродинамическом генераторе и добавления гидроксида аммония в раствор. Результаты расчетов приведены на рисунке 12.

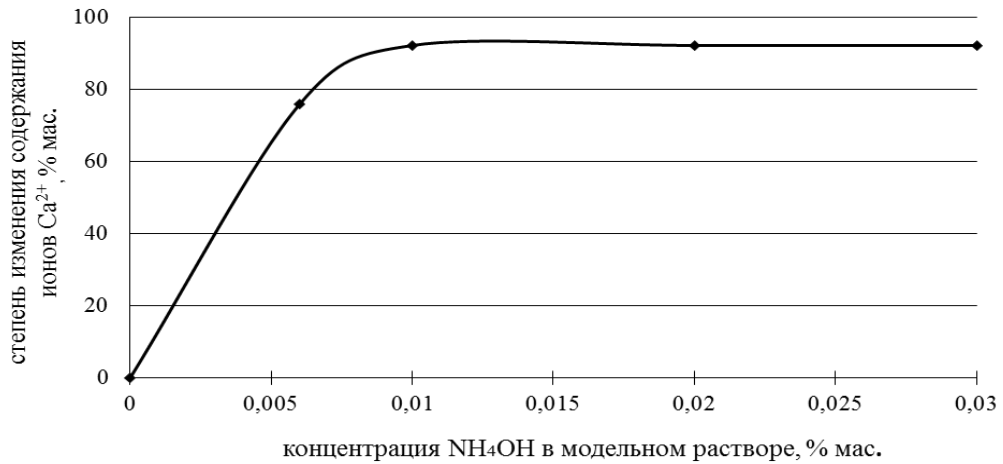


Рисунок 12. Зависимость степени изменения содержания ионов Ca<sup>2+</sup> от концентрации введенного гидроксида аммония

Из графика, представленного на рис. 11, видно, что в модельном растворе, обработанном в гидродинамическом генераторе, при введении в систему гидроксида аммония в количестве 0,01 мас. % достигалось максимальное уменьшение содержания ионов Ca<sup>2+</sup>, которое составляло 92,11 %. При дальнейшем увеличении концентрации гидроксида аммония в модельном растворе содержание ионов кальция не изменялось, что указывает на достижение равновесия реакции.

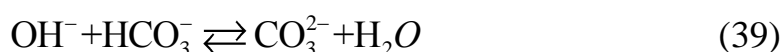
В таблице 20 представлены данные по обработке модельного раствора с начальной концентрацией ионов кальция 170 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 20. Зависимость физико-химических показателей модельного раствора, обработанного в гидродинамическом генераторе, от содержания гидроксида аммония

Содержание NH <sub>4</sub> OH в растворе, мас. %	Концентрация Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	pH
0	170,00	7,56
0,006	21,18	8,73
0,01	4,92	9,43
0,03	4,92	9,50

Эксперименты показали, что в модельном растворе с начальной концентрацией ионов кальция  $170 \text{ мг/дм}^3$  достигается уменьшение содержания ионов кальция до  $4,92 \text{ мг/дм}^3$  при содержании гидроксида аммония в растворе  $0,01 \text{ мас. \%}$ . Таким образом, степень извлечения ионов кальция не зависит от их начальной концентрации, а определяется величиной рН раствора после обработки.

Увеличение эффективности превращения гидрокарбоната кальция в карбонат при микропузырьковой обработке водных растворов связано с удалением диоксида углерода из воды [109], которое сопровождается образованием карбоната кальция по реакции 38. Одновременно со смещением углекислотного равновесия в процессе микропузырьковой обработки на поверхности образовавшихся пузырьков возникают центры кристаллизации карбоната кальция, что обуславливает первичное зародышеобразование. При введении гидроксида аммония в обработанный раствор происходит интенсивное формирование частиц карбоната кальция (вторичное зародышеобразование). Ионы  $\text{OH}^-$ , образующиеся при диссоциации гидроксида аммония, вступают в реакцию с ионами  $\text{HCO}_3^-$ , смещая равновесие реакции (39) в сторону образования карбонат-ионов [112]:



Образующийся по реакции (40) карбонат кальция выделяется в твердую фазу, что приводит к снижению жесткости воды:



Ранее термодинамические расчеты (глава 3) показали, что часть вводимого гидроксида аммония расходуется на взаимодействие с растворенным в воде диоксидом углерода (реакции 16, 17). После микропузырьковой обработки, приводящей к удалению растворенного диоксида углерода, гидроксид аммония расходуется лишь на образование карбоната кальция, что и обуславливает меньший расход реагента. Кроме того, эффективность процесса умягчения воды с применением раствора

гидроксида аммония повышается вследствие создания гетерогенной системы вода-газ, где микропузырьки служат центрами зародышеобразования карбоната кальция.

Кристаллизацию карбоната кальция в объеме раствора при введении гидроксида аммония наблюдали и по изменению оптической плотности, определяемой при длине волны  $\lambda=540$  нм. На рисунке 13 приведены результаты экспериментов по влиянию микропузырьковой обработки на скорость образования карбоната кальция в аммиачной среде. Исследования выполнены при одинаковом содержании гидроксида аммония (0,025 мас. %) и температуре модельного раствора 20 °С.

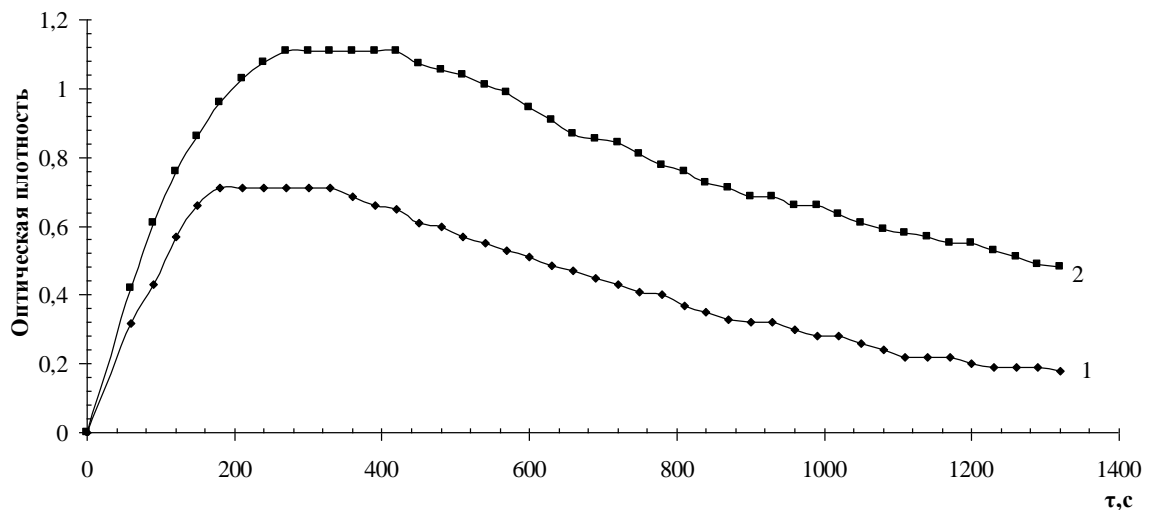


Рисунок 13. Зависимость оптической плотности модельного раствора от времени эксперимента:

1 – без микропузырьковой обработки; 2 – с применением микропузырьковой обработки

Как видно из рисунка 13, образование карбоната кальция в модельном растворе, обработанном в гидродинамическом генераторе, протекало с большей скоростью, чем в растворе, не прошедшем обработку. Максимальное значение оптической плотности в обработанном растворе составляло 1,11 единиц оптической плотности, тогда как в необработанном – 0,71 единицу оптической плотности. Исходя из вышеописанного, можно

сделать вывод о том, что при микропузырьковой обработке скорость образования карбоната кальция увеличивалась в 1,4 раза, а эффективность процесса умягчения повышалась в 1,6 раза. Наблюдаемое снижение оптической плотности после продолжительности эксперимента 400 с является закономерным. С развитием процесса кристаллизации наступает вторая стадия процесса – рост кристаллов. При этом крупные кристаллы под действием гравитационной силы оседают на дно аппарата.

Аналогичные эксперименты были выполнены с использованием водопроводной воды. В таблице 18 представлены значения общей жесткости водопроводной воды после добавления гидроксида аммония.

Как следует из данных таблицы 21, общая жесткость водопроводной воды также уменьшалась с увеличением концентрации гидроксида аммония и температуры воды.

Таблица 21. Зависимость общей жесткости водопроводной воды от содержания гидроксида аммония

Содержание $\text{NH}_4\text{OH}$ в растворе, мас. %	Общая жесткость, (°Ж)	
	15 °С	40 °С
0	5,60	5,50
0,003	5,30	5,00
0,006	4,80	4,50
0,012	4,40	4,00
0,025	3,20	3,05

Далее были выполнены эксперименты на водопроводной воде, предварительно обработанной в гидродинамическом генераторе, при температуре воды 15 °С. В таблице 22 приведены значения физико-

химических показателей водопроводной воды после обработки в гидродинамическом генераторе и добавления гидроксида аммония.

Результаты, представленные в таблицах 21 и 22, подтверждают, что применение микропузырьковой обработки повышает эффективность умягчения воды. В необработанной воде с температурой 40 °С и концентрацией гидроксида аммония 0,025 мас. % общая жесткость составляет 3,05 °Ж, в то время как в обработанной воде значение общей жесткости снижается до 1,60 °Ж уже при температуре 15 °С и концентрации гидроксида аммония 0,012 мас. %.

Таблица 22. Зависимость физико-химических показателей водопроводной воды, обработанной в гидродинамическом генераторе, от концентрации гидроксида аммония

Содержание NH <sub>4</sub> OH в растворе, мас. %	Общая жесткость, (°Ж)	pH	УЭП, (мкСм/см)	Условное солесодержание, (мг/дм <sup>3</sup> )
0	5,60	7,38	573	278
0,003	4,70	8,92	606	293
0,006	3,60	9,15	611	297
0,012	1,60	9,5	624	303
0,025	1,60	9,7	705	343

На рисунке 14 представлена зависимость степени снижения общей жесткости водопроводной воды, обработанной в гидродинамическом генераторе, от количества вводимого гидроксида аммония.

Как видно из данных, представленных на рисунке 14, при концентрации гидроксида аммония в воде 0,012 мас. % общая жесткость воды снижается на 72 %, при дальнейшем увеличении количества вводимого гидроксида аммония значение общей жесткости не изменялось.

Проведенные исследования показали, что обработка воды в гидродинамическом генераторе с получением гетерогенной газожидкостной системы позволяет достигнуть более глубокого умягчения воды при меньшем расходе гидроксида аммония и без дополнительного подогрева воды.

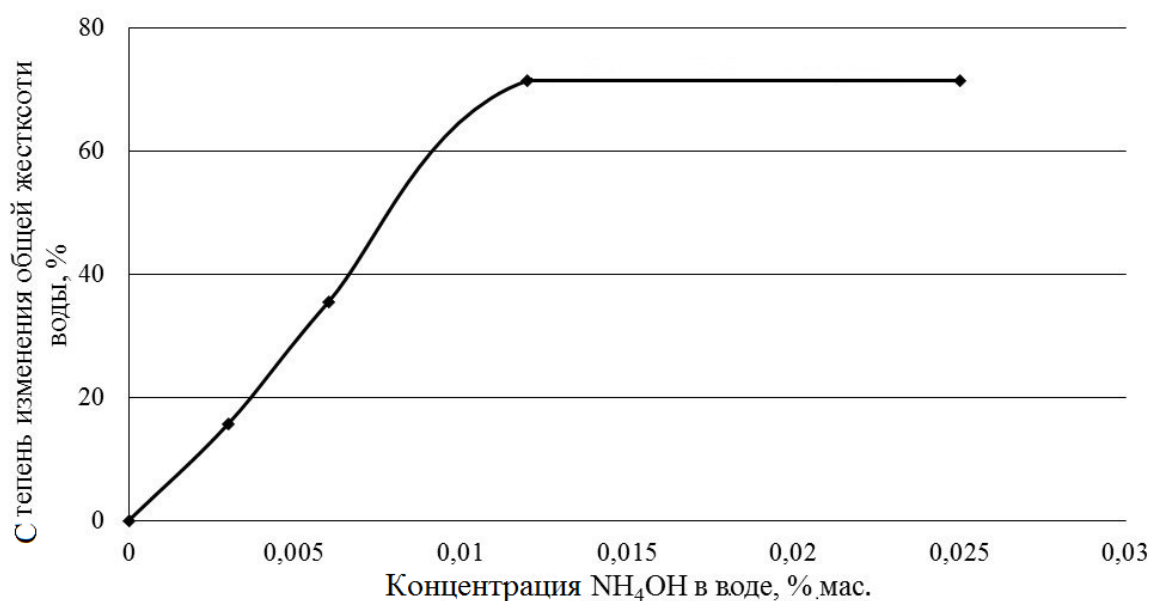


Рисунок 14. Зависимость степени изменения общей жесткости водопроводной воды от концентрации гидроксида аммония

Существенным является также тот факт, что в данном случае кристаллизация карбоната кальция происходит в объеме, а не на стенках сосуда. Равномерное распределение микропузырьков по объему аппарата обеспечивает наиболее эффективный процесс кристаллизации на границе раздела фаз, что исключает инкрустацию нерастворимого осадка на стенках оборудования.

Исходя из вышеописанного, микропузырьковую обработку воды рекомендуется использовать как предварительную стадию при реализации ряда химических методов умягчения технических вод для уменьшения энергетических затрат и улучшения экономических показателей.



Микропузырьковая обработка воды с введением гидроксида аммония может быть использована для организации орошаемого земледелия, в том числе и в тепличном хозяйстве. В районах с недостаточным увлажнением земель, таких как Центрально-Черноземный регион, Заволжье, Нижнее и Среднее Поволжье, Дальний Восток, Краснодарский край, Крым, орошение обеспечивает высокую урожайность сельскохозяйственных культур. Одним из наиболее опасных последствий орошения является засоление земель, в настоящее время в России в неудовлетворительном состоянии из-за засоления находится 292 тыс. га орошаемых земель [113]. Часто вторичное засоление почв возникает вследствие высокой минерализации поливной воды. Поэтому для предотвращения явления вторичного засоления почв необходимо обессоливать используемую воду. Для удаления ионов кальция из воды может быть использован разрабатываемый способ. Присутствие аммиака и ионов аммония позволит одновременно использовать обработанную воду в качестве азотного удобрения в жидком виде.

#### **4.2. Исследование состава осадков карбоната кальция**

Как было указано ранее, введение  $\text{NH}_4\text{OH}$  увеличивает pH модельного раствора, смещая углекислотное равновесие в сторону образования карбоната кальция, выделяющегося в твердую фазу. Как известно, карбонат кальция существует в следующих кристаллографических модификациях: кальцит, арагонит и ватерит [20]. Для возможности сравнительного анализа влияния других щелочных реагентов на форму образующегося карбоната кальция исследовали фазовый состав карбоната кальция, полученного при использовании  $\text{NaOH}$  для обработки воды. Образец №1 получен из модельного раствора при введении реагента  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; образец № 2 получен из модельного раствора при введении реагента  $\text{NaOH}$ . Оба образца получены при температуре обработки воды, равной 15 °С. В модельный раствор объемом 50 см<sup>3</sup> при перемешивании вводили 10%-й раствор  $\text{NaOH}$  в

количестве  $0,13 \text{ см}^3$  или 25%-й раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  в количестве  $0,05 \text{ см}^3$ . Применение гидроксида натрия и гидроксида аммония приводило к одинаковому извлечению ионов кальция из растворов и составляло 46,38 %, т. к. в модельный раствор вводили щелочные реагенты в количестве, обеспечивающем равную концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ . Эксперименты по получению осадка проводили без применения микропузырьковой обработки.

На рисунках 15,16 приведены рентгенограммы осадков, полученных в присутствии щелочных добавок.

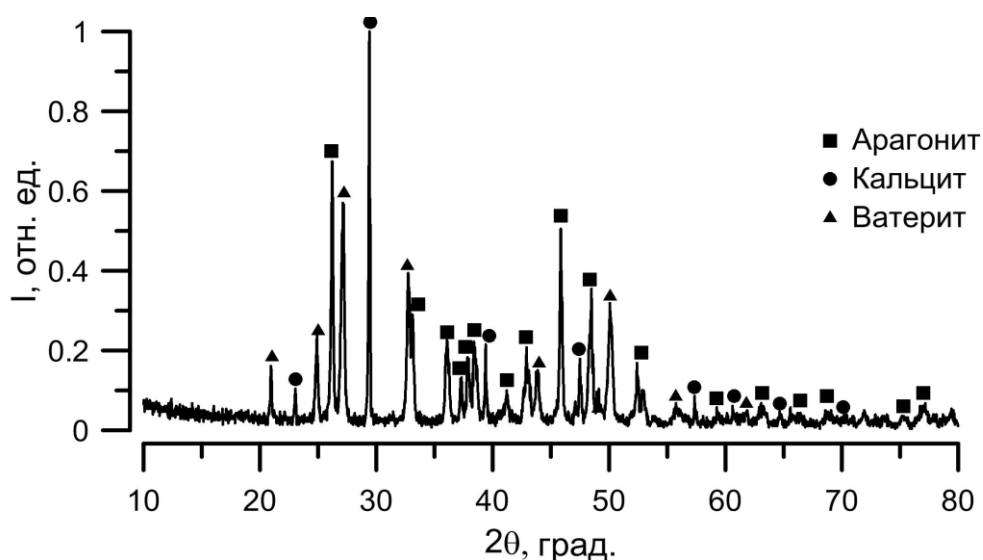


Рисунок 15. Рентгенограмма  $\text{CaCO}_3$ , полученного при использовании  $\text{NH}_4\text{OH}$

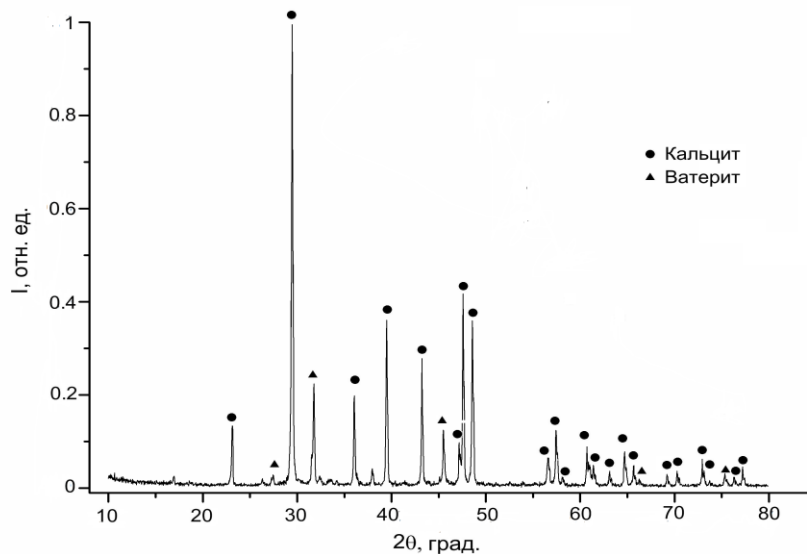


Рисунок 16. Рентгенограмма  $\text{CaCO}_3$ , полученного при использовании  $\text{NaOH}$

Рассчитанные на основе рентгенограмм содержания фаз  $\text{CaCO}_3$  в осадках приведены в таблице 23.

Таблица 23. Фазовый состав карбоната кальция, полученного в присутствии щелочных добавок

Наименование образца	Содержание, мас. %		
	Арагонит	Кальцит	Ватерит
Образец № 1	54	21	25
Образец № 2	–	91	9

Как следует из данных таблицы 23, полученные образцы различаются по фазовому составу. В присутствии гидроксида натрия основной полиморфной модификацией карбоната кальция является кальцит, в то время как осадок, полученный с применением гидроксида аммония, представлен тремя модификациями карбоната кальция с преимущественным содержанием арагонита.

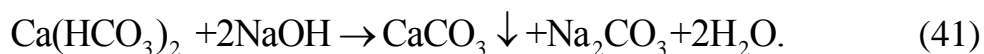
В работе исследован состав газовой фазы, присутствующей над водными растворами (таблица 24).

Таблица 24. Результаты масс-спектрометрического анализа газовой фазы

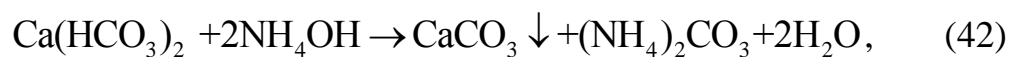
Компонент	Содержание, об. %	
	При взаимодействии с NaOH	При взаимодействии с $\text{NH}_4\text{OH}$
$\text{H}_2\text{O}$	0,51	0,51
$\text{N}_2$	80,99	79,62
$\text{O}_2$	15,96	15,69
Ar	2,28	1,84
$\text{CO}_2$	0,26	1,02
$\text{NH}_3$	–	1,32

Результаты, приведенные в таблице 24, показывают, что при взаимодействии  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  с  $\text{NH}_4\text{OH}$  в составе газовой фазы наблюдается повышенное содержание аммиака и диоксида углерода.

Это возможно, если представить, что взаимодействие  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  с  $\text{NaOH}$  приводит к образованию побочного продукта реакции – карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – по реакции



В то время как применение гидроксида аммония сопровождается образованием неустойчивого соединения – карбоната аммония, который распадается на аммиак и диоксид углерода:



Для сравнения газовых продуктов, образующихся при взаимодействии  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  с  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NaOH}$ , были сделаны фотоснимки проб модельного раствора с добавлением гидроксида аммония и гидроксида натрия (рисунок 17).

Как видно из рисунка 17, при использовании  $\text{NH}_4\text{OH}$  кристаллизация карбоната кальция протекает в объеме раствора, в то время как при использовании  $\text{NaOH}$  кристаллизация протекает на поверхности стенок сосуда. Таким образом, протекание реакции в объеме раствора в случае применения  $\text{NH}_4\text{OH}$  также подтверждает наличие газовой фазы.

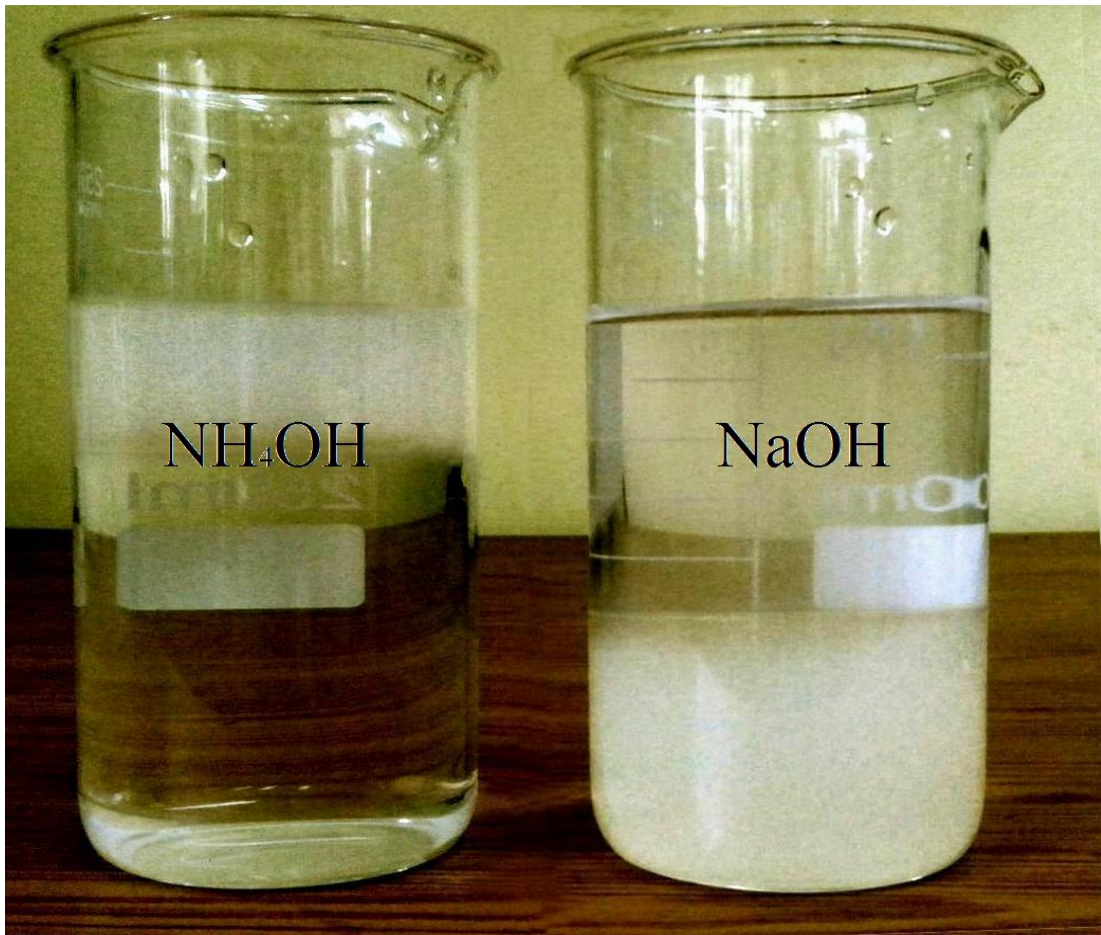


Рисунок 17. Фотография кристаллизации карбоната кальция из модельного раствора при использовании щелочных реагентов

На рисунке 18 представлены результаты исследования оптической плотности растворов при микропузырьковой обработке в гидродинамическом генераторе в присутствии гидроксида аммония и гидроксида натрия. Поскольку оптическая плотность раствора непосредственно зависит от содержания твердой фазы  $\text{CaCO}_3$  в растворе, полученные зависимости можно рассматривать как кинетические кривые кристаллизации карбоната кальция. Оптическую плотность определяли при длине волны  $\lambda=540$  нм.

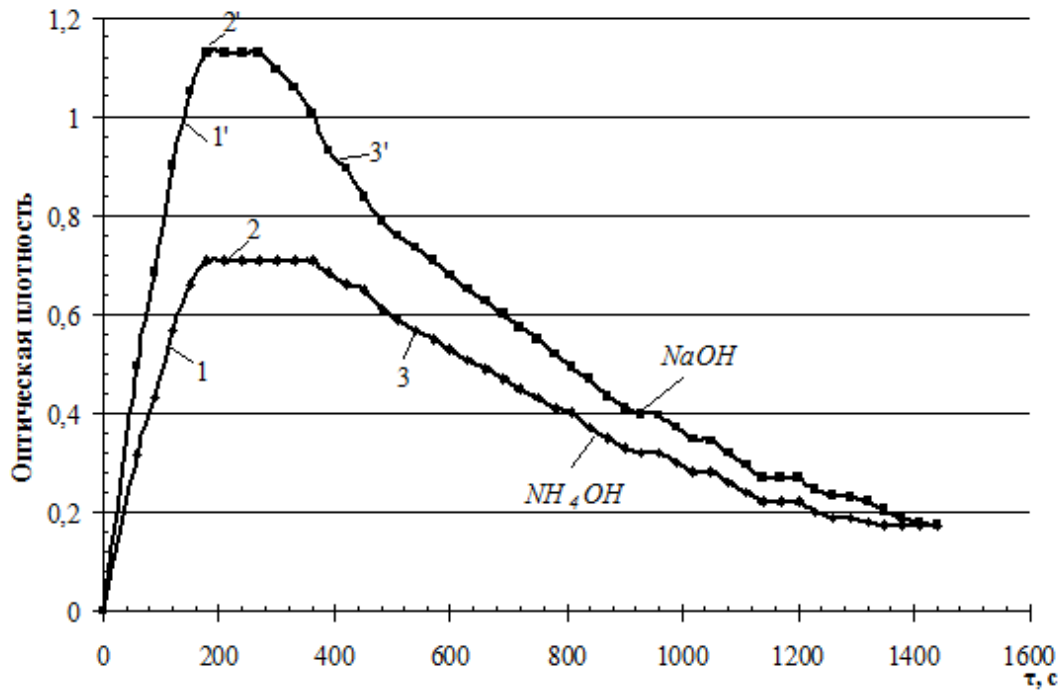


Рисунок 18. Зависимость оптической плотности модельных растворов от времени в присутствии щелочных добавок NaOH и NH<sub>4</sub>OH

Как видно из рисунка 18, на прямолинейных участках 1 и 1' оптическая плотность модельного раствора возрастает, что указывает на образование зародышей карбоната кальция. Кроме химических соединений-осадителей образованию зародышей могут способствовать другие возмущения внутри системы, вызванные перемешиванием, встряхиванием, наложением ультразвукового или электромагнитного полей. В нашем случае обработка воды в гидродинамическом генераторе является одним из таких видов возмущения и положительно сказывается на стадии зародышеобразования. Нуклеация протекает более интенсивно в присутствии гидроксида натрия. При дальнейшем росте числа зародышей пересыщение начинает уменьшаться, а скорость зародышеобразования новой фазы падает. Участки 2 и 2' показывают укрупнение образовавшихся зародышей кристаллов, коалесценция также протекает интенсивнее в присутствии гидроксида натрия. Так, укрупнение зародышей в аммиачной среде происходит в течение 180 с, в присутствии гидроксида натрия – 90 с. Далее кристаллы карбоната кальция осаждаются, вследствие чего оптическая

плотность растворов снижается (участки 3 и 3'), осаждение кристаллов протекает с большей скоростью в присутствии гидроксида натрия. Это свидетельствует о том, что кристаллы кальцита – основной фазы, образующейся в присутствии гидроксида натрия, растут быстрее, чем кристаллы, образующиеся при обработке раствора гидроксида аммония, в составе которых преимущественной фазой является арагонит. Таким образом, при добавлении гидроксида натрия скорость нарастания пересыщения ионов кальция в системе и скорость снятия пересыщения выше, чем при добавлении гидроксида аммония.

Полученные результаты можно объяснить значениями констант диссоциаций используемых оснований. Гидроксид натрия является сильным основанием, константа диссоциации которого равна 5,8.  $\text{NH}_4\text{OH}$  – слабый электролит, в водном растворе ограниченно диссоциирует на ионы, константа диссоциации составляет  $1,76 \cdot 10^{-5}$ . В случае применения гидроксида аммония ионы  $\text{OH}^-$ , необходимые для смещения углекислотного равновесия и формирования карбоната кальция, «поставляются» в реакционную зону с меньшей скоростью, чем при использовании гидроксида натрия, и реакция 40 замедляется. Согласно представлениям М. Фольмера [110], при самопроизвольном снятии пересыщения в качестве твердой фазы может возникнуть не та, которая при данных условиях является наиболее устойчивой, а ближайшая к ней. При микропузырьковой обработке растворов, возможно, наблюдается это исключение из общего правила. Об этом свидетельствуют результаты РФА, представленные в таблице 23, из которых следует, что преобладающей фазой, кристаллизующейся при обработке раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , является арагонит.

Известно [111], что условия, благоприятные для роста крупных кристаллов правильной формы, как правило, обеспечиваются только при медленной кристаллизации. При быстрых процессах образуются мелкие кристаллы. Кривые, приведенные на рис. 17, достаточно хорошо согласуются с теоретическими представлениями.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что при использовании разных щелочных реагентов образуются осадки, имеющие различный фазовый состав (таблица 23). На формирование рыхлой арагонитной структуры в присутствии гидроксида аммония, по нашему мнению, оказывает также присутствие газообразной фазы, способствующей протеканию процесса кристаллизации в объеме раствора и, возможно, на поверхности образующихся пузырьков газа, а не на стенках сосуда, что наблюдается в случае применения гидроксида натрия [114]. Таким образом, проведение процесса очистки подземных вод от ионов кальция с применением микропузырьковой обработки и использованием гидроксида аммония позволяет устранить нежелательное явление инкрустации поверхностей технологического оборудования кристаллами кальцита.

#### **4.3. Разработка аппаратурно-технологической схемы микропузырьковой обработки с использованием гидроксида аммония для удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод**

Многие отрасли производства предъявляют высокие требования к качеству используемой воды, в частности к общей жесткости [13]. Вода, умягченная с применением микропузырьковой обработки и гидроксида аммония, может быть использована в качестве технической воды, например в системах оборотного водоснабжения, в текстильной и бумажной промышленности, в производстве дубления кожи.

Целью настоящей главы является создание методики расчета технологических характеристик и размеров аппарата (гидродинамического генератора), обеспечивающего создание микропузырьковой газожидкостной среды. При выполнении расчета гидродинамического генератора необходимо определить такие параметры, как диаметр отверстий решетки, конструктивные размеры решетки и перепад давления, создаваемый решеткой при определенном расходе воды.



При истечении водных растворов через отверстия в решетке сечение потока сужается, поэтому принимаем каждое отверстие в решетке в качестве сопла и выполняем расчеты на основе определения параметров сопла [115–117].

#### 4.3.1. Расчет диаметра отверстий решетки

Исходными данными для расчета являются массовый расход среды ( $q_m$ ), давление среды ( $p$ ), температура среды ( $t$ ), диаметр трубопровода ( $D_{20}$ ).

Рассчитываем коэффициент, учитывающий изменение внутреннего диаметра трубопровода, обусловленное отклонением температуры среды от 20 °С, вычисляемый по формуле

$$K_T = 1 + \alpha_{tT}(t - 20), \quad (44)$$

где  $\alpha_{tT}$  – температурный коэффициент линейного расширения материала трубопровода, вычисляемый по формуле:

$$\alpha_t = 10^{-6}(a_0 + a_1(t / 1000) + a_2(t / 1000)^2), \quad (45)$$

где  $a_0, a_1, a_2$  – постоянные коэффициенты, определяемые в соответствии с маркой материала трубопровода и границами рабочих температур [109].

Вычисляем внутренний диаметр трубопровода по формуле

$$D = D_{20} \cdot K_T \quad (46)$$

Определяем значения верхней границы ( $Re_{max}$ ) и нижней границы ( $Re_{min}$ ) рабочего диапазона значений критерия Рейнольдса  $Re$  по формулам:

$$Re_{max} = \frac{4q_{mmax}}{\pi D \mu}; \quad Re_{min} = \frac{4q_{mmin}}{\pi D \mu}, \quad (47)$$

где  $q_m$  – массовый расход среды, кг/с;  $D$  – внутренний диаметр трубы при рабочей температуре, м;  $\mu$  – динамическая вязкость среды, Па·с.

Вычисляем значение вспомогательной величины  $A$ , необходимой для расчета погрешности определения диаметра отверстий решетки  $\delta$ , по формуле

$$A = \frac{Re_{max} \mu}{D(2\rho\Delta p_e)^{0.5}}, \quad (48)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость среды, Па·с;  $q_m$  – массовый расход среды, кг/с;  $D$  – внутренний диаметр трубы при рабочей температуре, м;  $\rho$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;  $p_e$  – верхний предел давления среды, Па.

Значение **относительного диаметра отверстия** – отношения диаметра отверстия к внутреннему диаметру трубы – рассчитываем по формуле:

$$\beta = \frac{d}{D}. \quad (49)$$

Определяем значения верхней границы  $\beta_e$  и нижней границы  $\beta_n$  диапазона допускаемых значений, используя соответствующую часть комплекса документов [116, 117].

Согласно [117] выбираем для диаметра отверстия решетки

$$0,1 < \beta < 0,75 \quad (50)$$

Рассчитываем значения вспомогательных величин  $B_1$  и  $B_2$ , необходимых для расчета погрешностей определения диаметра отверстий решетки  $\delta_1$  и  $\delta_2$ , по формулам:

$$B_1 = E_1 \cdot C_1 \cdot K_{u1} \cdot \beta_e^2 \cdot \varepsilon_1; \quad B_2 = E_2 \cdot C_2 \cdot K_{u2} \cdot \beta_n^2 \cdot \varepsilon_2, \quad (51)$$

где  $E_1, E_2$  – коэффициенты скорости входа при  $\beta_e$  и  $\beta_n$  соответственно:

$$E = 1 / \sqrt{1 - \beta^4}; \quad (52)$$

$C$  – коэффициент истечения, учитывающий отношение действительного значения расхода жидкости к его теоретическому значению;  $C_1$  – коэффициент истечения при  $Re_{max}$  и  $\beta_e$ ;  $C_2$  – коэффициент истечения при  $Re_{min}$  и  $\beta_n$ . Значение коэффициента истечения для отверстия в решетке вычисляем по формуле [117]

$$C = 0,9858 - 0,196\beta^{4.5}; \quad (53)$$

$K_u$  – поправочный коэффициент, учитывающий шероховатость внутренней поверхности трубы;  $\varepsilon$  – поправочный коэффициент расширения, учитывающий уменьшение плотности газа, обусловленное уменьшением его

статического давления после решетки. В нашем случае среда – жидкость, поэтому принимаем коэффициент расширения равным единице.

Рассчитываем значения погрешностей определения диаметра отверстий решетки  $\delta_1$  и  $\delta_2$ :

$$\delta_1 = (B_1 - A) / A; \quad \delta_2 = (B_2 - A) / A \quad (54)$$

Если величины  $\delta_1$  и  $\delta_2$  имеют разные знаки, то расчет продолжаем. В обратном случае задаем другое значение величины  $\beta$ .

Относительно неизвестной величины  $\beta$  решаем уравнение

$$A = E \cdot C \cdot K_{ш} \cdot \beta^2 \cdot \varepsilon \quad (55)$$

методом бисекции в следующей последовательности:

– рассчитываем значение  $\beta$  по формуле:

$$\beta = (\beta_в + \beta_н), \quad (56)$$

– для значения  $\beta$  рассчитываем значение вспомогательной величины  $B$  по формуле:

$$B = E \cdot C \cdot K_{ш} \cdot \beta^2 \cdot \varepsilon, \quad (57)$$

где расчет  $C$  и  $K_{ш}$  выполняем при  $Re_{max}$ ;

– проверяем выполнение неравенства:

$$\delta = |(B - A) / A| < 5 \times 10^{-5}. \quad (58)$$

Если неравенство не выполняется, то рассчитываем новое значение  $\beta$  по формуле (56), в которой, если выполняется неравенство  $B < A$ , принимаем  $\beta_н = \beta$ , рассчитанное на первом шаге итерации, в другом случае принимаем  $\beta_в = \beta$ .

Для нового значения  $\beta$  по формуле (57) рассчитываем значение  $B$  и проверяем неравенство (58). Если неравенство не выполняется, то продолжаем выбор новых значений  $\beta$ , используя для замены  $\beta_в$  и  $\beta_н$  в формуле (56) значение  $\beta$ , рассчитанное на предыдущем шаге итерации.

Выбор значений  $\beta$  осуществляем до выполнения неравенства (58).

Используя значение  $\beta$ , вычисляем диаметр отверстия решетки по формуле

$$d = \beta D. \quad (59)$$

### 4.3.2. Расчет диапазона изменений перепада давления на решетке

Вычисляем значение вспомогательной величины  $S$ , необходимой для расчета верхней границы диапазона перепада давления, по формуле

$$S = \frac{8}{\rho} \left( \frac{q_{max}}{\pi \cdot C \cdot E \cdot K_{ш} \cdot d^2} \right)^2, \quad (60)$$

где  $C$  и  $K_{ш}$  рассчитываем при  $Re_{max}$ .

Для жидкости принимаем верхнюю границу диапазона изменений перепада давления на решетке, равной значению  $S$  [117].

Рассчитываем значение вспомогательной величины  $S_1$ , необходимой для расчета нижней границы диапазона перепада давления, по формуле

$$S_1 = \frac{8}{\rho} \left( \frac{q_{min}}{\pi \cdot C \cdot E \cdot K_{ш} \cdot d^2} \right)^2, \quad (61)$$

где  $C$  и  $K_{ш}$  рассчитывают при  $Re_{min}$ .

Для жидкости, также, принимаем нижнюю границу диапазона изменений перепада давления на решетке, равной значению  $S_1$ .

### 4.3.3. Определение конструктивных размеров решетки

Из экспериментальных данных известно, что доля свободного сечения в решетке  $S_0$  равна 0,05.

Исходя из величины  $S_0$ , определяем шаг между отверстиями в зависимости от способа разбивки отверстий на решетке. При разбивке по равностороннему треугольнику [118] шаг между отверстиями определяется по выражению

$$t = d \sqrt{0,91 / S_0}. \quad (62)$$

Толщина решетки  $\delta$  численно равна длине канала отверстий  $L$ , для которой выполняется условие  $L \geq 10d$ .

Расчет гидродинамического генератора производительностью  $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ , согласно изложенной методике, приведен в приложении 1.

#### **4.3.4. Описание аппаратурно-технологической схемы удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод с использованием микропузырьковой обработки и гидроксида аммония**

Учитывая очередность технологических операций по очистке воды от ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , определенную на основании проведенных исследований, можно предложить аппаратурно-технологическую схему удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод (рисунок 19).

Раствор реагента ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) предварительно готовится в емкости 3, в которой кристаллический гидроксид аммония растворяется в очищенной воде до концентрации, равной 25 мас. %.

Исходная вода под давлением, создаваемым насосом, поступает в микропузырьковую камеру 1, где проходит обработку в гидродинамическом генераторе для получения микропузырьковой газожидкостной среды. Размер гидродинамического генератора определяется производительностью установки и зависит от конструктивных размеров решетки. Полученная микропузырьковая газожидкостная среда перемещается в бак-реактор 4, предварительно смешиваясь с гидроксидом аммония, который подается через дозатор 2 из емкости 3. На этом участке схемы происходит интенсивное образование зародышей твердой фазы. Расход реагента составляет  $0,5 \text{ дм}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  обрабатываемой воды. Этим достигается введение в систему очистки воды гидроксида аммония до его содержания, равного 0,012 % мас., что соответствует снижению жесткости воды до значения  $1,6 \text{ }^\circ\text{Ж}$ .

В баке-реакторе 4 протекает процесс кристаллизации карбоната кальция. Высота аппарата зависит от производительности установки и рассчитывается с учетом скорости роста кристаллов  $\text{CaCO}_3$ . Образующаяся суспензия разделяется в патронном фильтре 5. Наиболее подходящим для этой цели

является патронный фильтр марки «ФМО». При необходимости патронный фильтр регенерируют обратным током очищенной воды. Периодичность регенерации зависит от производительности установки и содержания солей жесткости в очищаемой воде.

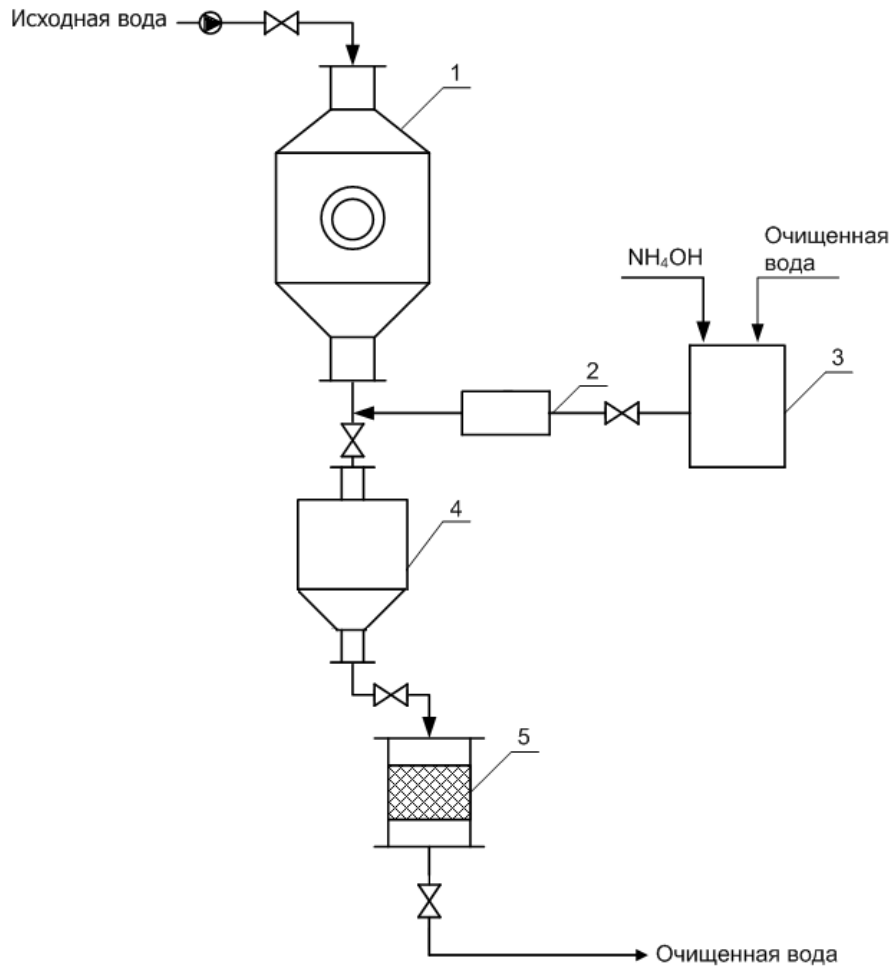


Рисунок 19. Аппаратурно-технологическая схема удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод:

1 – микропузырьковая камера; 2 – дозатор гидроксида аммония; 3 – ёмкость с раствором гидроксида аммония; 4 – бак-реактор образования карбоната кальция; 5 – патронный фильтр

#### Выводы по главе 4

1. Применение гидродинамического генератора с решеткой, имеющей значение свободного сечения 5 %, обеспечивает дегазацию воды с выделением диоксида углерода, что приводит к увеличению рН до значения

8,05 и смещению углекислотного равновесия в направлении образования карбонат-ионов.

2. Скорость превращения гидрокарбоната кальция в карбонат увеличивается в 1,4 раза за счет создания микропузырьковой газо-жидкостной системы с применением гидродинамического генератора.

3. Уменьшение концентрации ионов кальция в воде с 84,16 до 4,68 мг/дм<sup>3</sup> и снижение общей жесткости до 1,6 °Ж обеспечивается созданием микропузырьковой газо-жидкостной среды и введением гидроксида аммония.

4. Осадок, образующийся при очистке воды разрабатываемым способом, состоит из трех кристаллических модификаций карбоната кальция: кальцита (21 мас. %), арагонита (54 мас. %) и ватерита (25 мас. %).

5. Разработана аппаратурно-технологическая схема удаления гидроксида кальция из подземных вод, включающая создание микропузырьковой газо-жидкостной среды и введение гидроксида аммония.

## ВЫВОДЫ

1. Смещение углекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов при микропузырьковой обработке водных растворов с применением гидродинамического генератора с решеткой происходит вследствие дегазации жидкости с выделением диоксида углерода и переходом его в самостоятельную газовую фазу, что приводит к увеличению pH растворов до значения, равного 8,05.

2. Создание микропузырьковой газожидкостной среды с помощью гидродинамического генератора увеличивает скорость превращения гидрокарбоната кальция в карбонат при обработке воды гидроксидом аммония в 1,4 раза по сравнению с необработанной водой.

3. Уменьшение концентрации ионов кальция в воде с 84,16 до 4,68 мг/дм<sup>3</sup> и снижение общей жесткости до 1,60 °Ж обеспечивается созданием микропузырьковой газожидкостной среды и использованием гидроксида аммония.

4. Формирование микропузырьковой газожидкостной среды снижает расход гидроксида аммония при умягчении воды. В необработанном модельном растворе с содержанием гидроксида аммония 0,03 мас. % концентрация ионов кальция составляет 32,77 мг/дм<sup>3</sup>, в то время как в обработанной воде концентрация ионов кальция снижается до 4,68 мг/дм<sup>3</sup> при содержании гидроксида аммония 0,01 мас. %. В необработанной водопроводной воде с содержанием гидроксида аммония 0,025 мас. % общая жесткость составляет 3,05 °Ж, в то время как в обработанной воде значение общей жесткости снижается до 1,60 °Ж при содержании гидроксида аммония 0,012 % мас.

5. Энергия активации кристаллизации карбоната кальция в аммиачной среде составила 26,4 кДж/моль, порядок реакции – 0,48, константа скорости реакции – 0,019 с<sup>-1</sup>, что указывает на протекании реакции в переходной области, т. е. превращение гидрокарбоната кальция в карбонат может



лимитироваться как стадией диффузии реагирующих веществ, так и собственно скоростью химической реакции.

6. Карбонат кальция, образующийся при создании микропузырьковой газожидкостной среды и введении гидроксида аммония, представлен тремя модификациями с преимущественным содержанием арагонита. Осадок, полученный при очистке воды разработанным способом, состоит из трех кристаллических модификаций карбоната кальция: кальцита (21 мас. %), арагонита (54 мас. %) и ватерита (25 мас. %), что связано с условиями медленной кристаллизации при введении гидроксида аммония.

7. Разработана аппаратурно-технологическая схема удаления гидроксида кальция из подземных вод, включающая создание микропузырьковой газожидкостной среды с использованием гидродинамического генератора и введение гидроксида аммония.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Бошнятов Б.В. Гидродинамика микропузырьковых газожидкостных сред // Известия ТПУ. – 2005. –Т. 308, № 6. – С. 156–160.
2. Бошнятов Б.В. О перспективах применения микропузырьковых газожидкостных сред в технологических процессах // Известия вузов. Физика. Приложение. – 2005 – Т. 48, № 11. – С. 49–54.
3. ГОСТ Р 52407-2005. Вода питьевая. Методы определения жесткости. – М.: Стандартиформ, 2003. – С. 330–336.
4. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448с.
5. Волкотруб Л.П., Егоров И.М. Питьевая вода Томска. Гигиенический аспект. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 195 с.
6. Кастальский А.А., Минц Д.М. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. – М.: Высшая школа, 1962. – 560 с.
7. ГОСТ Р 52029-2003. Вода. Единица жесткости. М.: ГОССТАНДАРТ РОССИИ, 2003. – С. 330–336.
8. Очков В.Ф., Хуснуллин А.Ш. Единицы жесткости воды и прочие концентрации // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2010 –№ 6.– С. 47–55.
9. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
10. Эксплуатация объектов котлонадзора. Справочник. – М.: НПО ОБТ, 1996. – 305 с.
11. ПБ 10-574-03. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов.– М.: Госгортехнадзор России, 2003. – 36 с.
12. ГОСТ 17.11.04–80. Классификация подземных вод по целям водоиспользования. – М.: ИПК «Издательство Стандартов», 2003. – С. 11–14.
13. Кожин В.Ф. Очистка питьевой и технической воды. Примеры и расчеты. – М.: ООО «БАСТЕТ», 2008. – 304 с.

14. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы исследования качества вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
15. Громогласов А.А., Копылов А.С., Пильщиков А.П. Водоподготовка: процессы и аппараты. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
16. Беличенко Ю.П., Швецов М.М. Рациональное использование и охрана водных ресурсов. – М.: Россельхозиздат, 1986. – 304 с.
17. Лифшиц О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок. – М.: Энергия, 1976. – 288 с.
18. Кульский Л.А. Накорчевская В.Ф. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. – К.: Вища школа. Головное изд-во, 1983. – 240 с.
19. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. – Л.: Наука, 1965. – 150 с.
20. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. 334 с.
21. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976. – 392 с.
22. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – М.: КДУ, 2007. – 403 с.
23. Кристаллохимия и структурная минералогия / Под ред. Б.А. Франк-Каменецкого. – Л.: Наука, 1979. – 121 с.
24. Карбонаты. Минералогия и химия: пер. с англ. / под ред. Р. Дж. Ридера. – Москва: Мир, 1987. – 329 с.
25. Присяжнюк В.А. Физико-химические основы предотвращения кристаллизации солей на теплообменных поверхностях. // Сантехника. Кондиционирование. Отопление. – 2003. – № 10. – С. 26–30.
26. Очков В.Ф. Магнитная обработка воды: история и современное состояние // Энергосбережение и водоподготовка. – 2006. – № 2 – С. 23–29.
27. Щелоков Я.М. О магнитной обработке воды // Новости теплоснабжения. – 2002. – Т. 8, № 24 – С. 41–42.
28. Кристаллизация и свойства кристаллических веществ: сборник статей / Академия наук СССР (АН СССР), Кольский филиал; под ред. С.М. Бондина. – Л.: Наука, 1971. – С. 57–81.

29. Кобелева А.Р., Пойлов В.З. Технология получения карбоната кальция с заданными свойствами // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 9. – С. 1409–1415.
30. Тебенихин Е.Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках. – М.: Энергия, 1977. – 184 с.
31. Классен В.И. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1978. – 240 с.
32. Бочкарев Г.Р., Величко А.А. Электрохимическая технология водоподготовки для водогрейных котельных // Энергосбережение и водоподготовка. – 2007. – № 3 (47). – С. 23–25.
33. Шестак И.В., Воробьев П.Д., Чередниченко Д.В., Воробьева Е.В., Бондарева Г.В., Стрнадова Н. Влияние полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля на кристаллизацию карбонатов кальция в присутствии ионов магния // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 213–217.
34. Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Кузькина С.П. Коалесценция и предельный размер кристаллов карбоната кальция в водном растворе в присутствии нитрометилфосфоната кальция // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 6. – С. 56–60.
35. Han Y.S., Hadiko G., Fuji M., Takahashi M. Factors affecting at phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by a bubbling method // Journal of European ceramic society. – 2005. – № 26 (4–5) – pp. 843–847.
36. W. K. van Wijngaarden, F. J. Vermolen, G. A. M. van Meurs, C. Vuik. A mathematical model for Biogrout // Computational Geosciences. – 2013. – Vol.17. – Issue 3. – pp. 463–478.
37. L. Xiang, Y. Xiang, Z.G. Wang, Y. Jin. Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonates // Powder Technology. – 2002. – Vol. 126. – pp. 129–133.

38. Miyoung Ryu , Hwan Kim , Mihee Lim , Kwangsuk You, Jiwhan Ahn. Comparison of Dissolution and Surface Reactions Between Calcite and Aragonite in L-Glutamic and L-Aspartic Acid Solutions // *Molecules*. – 2010. – Vol. 15. – pp. 258–269.
39. Минералогическая энциклопедия: пер. с англ. / под ред. К. Фрея. – Ленинград: Недра, 1985. – 512 с.
40. СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.
41. Абрамов Н.Н. Водоснабжение. – М.: Стройиздат, 2003. – 376 с.
42. Стерман Л.С., Покровский В.Н. Химические и термические методы обработки воды на ТЭС. – М.: Энергия, 1981. – 232 с.
43. Соколов Е.Я. Теплофикация и тепловые сети. – М.: Издательский дом МЭИ, 2006. – 472 с.
44. Седлов А.С., Шищенко В.В., Ильина Н.П. Промышленное освоение и унификация малоотходной технологии термического умягчения и обессоливания воды // *Теплоэнергетика*. – 2001. – № 3. – С. 28–33.
45. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. – М.: ДеЛи плюс, 2013. – 680 с.
46. Строкач П.П., Кульский Л.А. Практикум по технологии очистки природных вод. – Минск: Высшая школа, 1980. – 380 с.
47. Сомов М.И. Водоснабжение. – М.: Инфра-М, 2007. – 287 с.
48. Щеголев М.М. Топливо, топки и котельные установки. – М.: Госстройиздат, 1953. – 546 с.
49. Костюк В.И. Бессточное нефтеперерабатывающее производство. – Киев: Техника, 1979. – 122 с.
50. Цитович А.П., Регер П.П. Использование различных методов подготовки воды для питания паровых котлов электростанций // *Техника и технология*. – 2009. – № 3. – С. 46–53.
51. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наукова думка, 1980. – 253 с.

52. Дзюбо В.В. Особенности состава подземных вод Сибирского региона и технологии их подготовки для питьевого водоснабжения // Экология и промышленность России. – 2014. – № 9. – С. 14–19.
53. Водное хозяйство промышленных предприятий: справочное издание / под ред. В.И. Аксенова. – М.: Теплотехник, 2005. – 640 с.
54. Технический справочник по обработке воды: в 2 т.: пер. с фр. / под ред. Г.Д. Бакастовой и др. – 2-е изд. – Санкт-Петербург: Новый журнал, 2007.
55. Вихрев В.Ф., Шкроба М.С. Водоподготовка. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
56. Фокин В.М. Теплогенерирующие установки систем теплоснабжения. – М.: Машиностроение-1, 2006. – 240 с.
57. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
58. Шаов А.Х., Хараев А.М. Технологии очистки природных и сточных вод. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2005. – 103 с.
59. Присяжнюк В.А. Жесткость воды: способы умягчения и технологические схемы // Сантехника. Кондиционирование. Отопление. – 2004. – № 11. – С. 26–30.
60. Назаров И.А. Водоснабжение населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика. – М.: Стройиздат, 1977. – 288 с.
61. Злобин Е.К. Очистка высокоминерализованных подземных вод // Сантехника. Отопление. Кондиционирование. – 2014. – № 6.
62. Долгов Е.К. Проблема очистки воды – мировые тенденции // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2011. – Т. 45, № 9. – С. 56–63.
63. Куликова М.В. Устранение временной жесткости воды аммиачным способом в аппаратах интенсивного перемешивания: дис. ... к.т.н. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2011. – 104 с.
64. Пат. 246422.2011 Российская Федерация, МПК C02F5/02. Способ умягчения воды от солей жесткости / Косинцев В.И., Сечин А.И., Куликова М.В. и др.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное

учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет". – № 2011108618/05; заявл. 04.03.2011; опубл. 27.09.2012. – 4 с.

65. Живилова Л.В., Назаренко П.В. Автоматический химический контроль коррекционной обработки питательной воды и конденсата энергоблоков сверхкритического давления ТЭС аммиаком и гидразином // Теплоэнергетика. – 1976. – № 1. – С. 36–0.

66. Гужулев Э.П. Основы современной малой энергетики. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006. – Т. 1. – 440 с.

67. Водоподготовка: Справочник / под ред. С.Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.

68. Быкова П.Г., Стрелков А.К., Занина Ж.В. и др. Подготовка артезианской воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника. – 2011. – № 9 – 2. – С. 34–39.

69. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в теплоэнергетике. – Киев: Техника, 1989. – 175 с.

70. Гельферих Ф. Иониты (основы ионного обмена). – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 492 с.

71. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.

72. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.

73. Савочкин А.Ю. Современные технологии водоподготовки // Сантехника, отопление, кондиционирование. – 2012. – № 6 (126). – С.18–21.

74. Шушкевич Е.В., Бабаев А.В., Бастрыкин Р.И. и др. Современные подходы к модернизации объектов водоснабжения и улучшению качества воды на территории Новой Москвы // Водоснабжение и санитарная техника. – 2014. – №10. – С. 22–28.

75. Мосин О.В. Магнитные системы обработки воды. Основные перспективы и направления // Сантехника. – 2011. – № 1. – С. 21–25.

76. Г.М. Мокроусов Г.М. , Горленко Н.П. Физико-химические процессы

- в магнитном поле. – Томск: Изд-во ТГУ, 1988. – 128 с.
77. Белан Ф.И., Сутоцкий Г.П. Водоподготовка промышленных котельных. – М.: Энергия, 1969. – 328 с.
78. Тебенихин Е.Ф., Гусев Б.Т. Обработка воды магнитным полем в теплоэнергетике. – М.: Энергия, 1970. – 144 с.
79. Багаев А.А., Багаев А.И., Куликова Л.В. Электротехнология. – Барнаул: Изд-во АГАУ, 2006. – 320 с.
80. Бабенко С.А., Семакина О.К., Майкова Л.К. Разделение жидких неоднородных систем. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 475 с.
81. Куликов Н.И. Теоретические основы очистки воды. – Донецк: Изд-во «Ноулидж» (Донецкое отделение), 2009. – 298 с.
82. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. – 564 с.
83. Струминский В.В. Микропузырьковая газожидкостная среда // Доклады АН СССР. – 1990. – Т. 310, № 6. – С. 1323–1326.
84. Перепелкин К.Е., Матвеев В.С. Газовые эмульсии. – Л.: Химия, 1979. – 200 с.
85. Гаврилов Л.Р. Содержание свободного газа в жидкостях и методы его измерения. Физика и техника мощного ультразвука / под ред. Л.Д. Розенберга. – М: Наука, 1970. – Ч. 3. – 200 с.
86. Блазнов А.Н., Куничан В.А., Чашилов Д.В. Диспергирование и коалесценция в жидкостно-газовых струйных аппаратах с удлиненной камерой смешения // ЖПХ. – 2001. – № 4. – С. 621–625.
87. Mihail R., Straja S. A Theoretical Model Concerning Bubble Size Distributions // Chem. Eng. Journal. – 1986. – Vol. 33. – No. 2. – pp. 71–77.
88. Pul S., Merkle C.L., and Deutsch S. Bubble characteristics and trajectories in microbubble boundary layer // Phys. Fluids. – 1988. – 31(A). – pp. 744–751.



89. Казанцев В.Ф. Движение газовых пузырьков под действием сил Бьеркнеса, возникающих в акустическом поле // ДАН СССР. –1959. – Т. 129. – № 1. – С. 64–67.
90. Cladio P. Ribeiro Jr., Dieter Mewes. On the effect of liquid temperature upon bubble coalescence // Chem. Eng. Sci. – 2006. –Vol. 61. – Iss. 17. – pp. 5704–5716.
91. Chesters A.K. and Hofman G. Bubble coalescence in pure liquids // Applied Scientific Research. – 1982. – V. 38. – pp. 353–361.
92. А.С. 1519739А1 СССР / Струминский В.В., Бошнятов Б.В., Зражевский А.М.; заявлено 21.04.87; Бюл. 12.
93. Первов А.Г. Конференции по опреснению и обессоливанию воды (2103-2014 годы) //Водоснабжение и санитарная техника . – 2014. –№ 11. –С. 70–73.
94. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. и др. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 6. – С. 27–31.
95. Водно-химическая экспресс-лаборатория котловая «ВХЭЛ». Руководство по применению РП 203-82182574-13. – СПб.: ЗАО «Крисмас+», 2013. – 96 с.
96. МУ 34-70-114-85. Методические указания по применению кондуктометрического контроля для ведения водного режима электростанций.
97. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. Математическое описание процессов. – М.: Химия, 1973. – 224 с.
98. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Госхимиздат, 1953. – 612 с.
99. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г., Либрович В. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
100. Физико-химические основы химических процессов получения неорганических солей: учебное пособие / В.И. Косинцев, М.В. Куликова, А. И. Сечин и др. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 58 с.

101. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1984. – 704 с.
102. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. – Химия, 1973. – 263 с.
103. Косинцев В.И., Сечин А.И., Бордунов С.В. и др. Программа расчета равновесия химических реакций в широком интервале температур // Современные наукоемкие технологии, 2008. – № 4. – С. 76–78.
104. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009611006.
105. Шокин И.Н. Крашенников С.А. Технология соды. – М.: Химия, 1975. – 288 с.
106. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
107. Журавков С.П., Катаев М.Ю., Маланова Н.В. Программа расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014617992.
108. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: Машиностроение, 1968. – 381 с.
109. Маланова Н.В., Коробочкин В.В., Косинцев В.И. Применение микропузырьковой обработки для снижения жесткости воды // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324, № 3. – С. 108–111.
110. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – М.: «НАУКА», 1986. – 208 с.
111. Ларичев Т.А. Массовая кристаллизация в неорганических системах. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2006. – 176 с.
112. Маланова Н.В., Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Микрогетерогенные процессы в технологии умягчения подземных вод Западной Сибири // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014 – Т. 57, № 1. – С. 39–42.
113. Смольянинов В.М., Стародубцев П.П. Концепция развития мелиорации земель Российской Федерации, и орошаемое земледелие в Центрально-Черноземном регионе. – 2010. – Т.15. – № 12. – С. 171–181.

114. Malanova N.V., Korobochkin V.V., Kosintcev V.I. The application of ammonium hydroxide and sodium hydroxide for reagent softening of water // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 10. – p. 162–167.
115. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.
116. ГОСТ 8.586.1.–2005. Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств. Часть 1. Принцип метода и общие требования.
117. ГОСТ 8.586.3.–2005. Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств. Часть 3. Сопла и сопла Вентури. Технические требования.
118. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1991. – 496 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ПРИМЕР РАСЧЕТА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА НА ЗАДАННУЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

### Расчет диаметра отверстий решетки

Исходными данными для расчета являются максимальный массовый расход среды ( $q_{max}$ ) –  $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ , минимальный массовый расход среды ( $q_{min}$ ) –  $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ , давление среды ( $P$ ) –  $0,25 \text{ МПа}$ , температура среды ( $t = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ), внутренний диаметр трубопровода перед решеткой при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $D_{20} = 25 \text{ мм}$ .

Рассчитываем температурный коэффициент линейного расширения материала трубопровода:

$$\alpha_t = 10^{-6}(11,1 + 7,7(15 / 1000) + 3,4(15 / 1000)^2) = 11,2 \cdot 10^{-6}.$$

Рассчитываем коэффициент, учитывающий изменение внутреннего диаметра трубопровода, обусловленное отклонением температуры среды от  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

$$K_T = 1 + 11,2 \cdot 10^{-6} / (15 - 20) = 1,00006.$$

Вычисляем внутренний диаметр трубопровода:

$$D = 25 \cdot 1,00006 = 25,001 \text{ мм}.$$

Определяем значения верхней границы  $Re_{max}$  и нижней границы  $Re_{min}$  рабочего диапазона значений  $Re$ :

$$Re_{max} = \frac{4 \cdot 1 \cdot 998,5}{3,14 \cdot 0,025 \cdot 1,16 \cdot 10^{-4} \cdot 3600} = 121837,$$

$$Re_{min} = \frac{4 \cdot 0,6 \times 998,5}{3,14 \cdot 0,025 \cdot 1,16 \cdot 10^{-4} \cdot 3600} = 73102.$$

Вычисляем значение вспомогательной величины  $A$ , необходимой для расчета погрешности определения диаметра отверстий решетки  $\delta$ :

$$A = \frac{121837 \cdot 1,16 \cdot 10^{-4}}{0,025 \cdot (2 \cdot 998,5 \cdot 0,29 \cdot 10^6)^{0,5}} = 0,023.$$

Согласно [117] выбираем для относительного диаметра отверстия решетки

$$0,1 < \beta < 0,75.$$

Принимаем значения верхней границы  $\beta_g = 0,3$  и нижней границы  $\beta_n = 0,1$  в соответствии со стандартом [117].

Определяем значение коэффициентов скорости входа:

$$E_1 = 1 / \sqrt{1 - 0,3^4} = 1,004,$$

$$E_2 = 1 / \sqrt{1 - 0,1^4} = 1,00.$$

Вычисляем значение коэффициентов истечения:

$$C_1 = 0,9858 - 0,196 \cdot 0,3^{4,5} = 0,985,$$

$$C_2 = 0,9858 - 0,196 \cdot 0,1^{4,5} = 0,986.$$

Рассчитываем значения вспомогательных величин  $B_1$  и  $B_2$ : необходимых для расчета погрешностей определения диаметра отверстий решетки  $\delta_1$  и  $\delta_2$ :

$$B_1 = 1,004 \cdot 0,985 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,3^2 \cdot 1 = 0,089;$$

$$B_2 = 1,00 \cdot 0,986 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,3^2 \cdot 1 = 0,010.$$

Определяем значения погрешностей определений отверстий решетки  $\delta_1$  и  $\delta_2$ :

$$\delta_1 = (0,089 - 0,023) / 0,023 = 2,87;$$

$$\delta_2 = (0,010 - 0,023) / 0,023 = -0,57.$$

Величины  $\delta_1$  и  $\delta_2$  имеют разные знаки, поэтому продолжаем расчет.

Относительно неизвестной величины  $\beta$  решаем уравнение

$$A = E \cdot C \cdot K_{\omega} \cdot \beta^2 \cdot \varepsilon$$

методом бисекции в следующей последовательности:

– рассчитываем значение  $\beta$  по формуле

$$\beta = (0,1 + 0,3) / 2 = 0,2$$

– для значения  $\beta$  рассчитываем значение вспомогательной величины  $B$ :

$$B = E \cdot C \cdot K_{\omega} \cdot \beta^2 \cdot \varepsilon,$$

где расчет  $C$  и  $K_{\omega}$  выполняют при  $Re_{max}$ .

$$E_l = 1 / \sqrt{1 - 0,2^4} = 1,001,$$

$$C = 0,9858 - 0,196 \cdot 0,2^{4,5} = 0,986,$$

$$A = 1,001 \cdot 0,986 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,2^2 \cdot 1 = 0,039,$$

$$B = 1,001 \cdot 0,986 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,2^2 \cdot 1 = 0,039.$$

– проверяем выполнение неравенства:

$$d = |(0,039 - 0,039) / 0,039| < 5 \times 10^{-5}$$

Неравенство выполняется, следовательно  $\beta = 0,2$ .

Используя значение  $\beta$ , вычисляем диаметр отверстия решетки:

$$d_{20} = 0,2 \cdot 0,025 = 0,5 \text{ мм (500 мкм)}$$

### Расчет диапазона изменений перепада давления на решетке

Рассчитываем значение вспомогательной величины  $S$ , необходимой для расчета верхней границы диапазона перепада давления:

$$S = \frac{8}{998,5} \left( \frac{1}{3,14 \cdot 0,986 \cdot 3600 \cdot 1,001 \cdot 1 \cdot 0,005^2} \right)^2 = 1029,8.$$

Для жидкости принимаем верхнюю границу диапазона изменений перепада давления на решетке, равной значению  $S$  [110]. Тогда

$$\Delta P_в = 1029,8 \text{ Па.}$$

Рассчитываем значение вспомогательной величины  $S_1$  по формуле, необходимой для расчета нижней границы диапазона перепада давления:

$$S_1 = \frac{8}{998,5} \left( \frac{0,6}{3,14 \cdot 0,986 \cdot 3600 \cdot 1,001 \cdot 1 \cdot 0,005^2} \right)^2 = 369,6 \text{ Па.}$$

Для жидкости, аналогично, принимаем нижнюю границу диапазона изменений перепада давления на решетке равной значению  $S_1$ . Тогда

$$\Delta P_н = 369,6 \text{ Па.}$$

Определяем таким образом диапазон значений перепада давлений  $\Delta P$ :

$$369,6 \leq \Delta P \leq 1029,8 \text{ (Па)}$$

## Определение конструктивных размеров решетки

Из экспериментальных данных известно, что доля свободного сечения в решетке  $S_0$  равна 0,05.

Исходя из величины  $S_0$ , определяем шаг между отверстиями в зависимости от способа разбивки отверстий на решетке. При разбивке по равностороннему треугольнику [118] шаг между отверстиями определяется по выражению

$$t = 0,5\sqrt{0,91/0,05} = 2,13 \text{ мм.}$$

Толщина решетки  $\delta$  численно равна длине канала отверстий  $L$ , для которой выполняется условие  $L \geq 10d$ . Минимальному гидравлическому сопротивлению отвечает  $\delta = 5 \text{ мм}$  [118].

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

# ООО НВП «ЭЧТЕХ»

**Научно-внедренческое предприятие “Экологически чистая технология”**

634055, Томск-55, а/я 3942, пр. Академический 3/1 оф.107,

тел/ факс (382 2)49-11-91, E-mail: bvv@academ.tsc.ru

ОКВЭД 73.10 ИНН 7017216346 КПП 701701001 р/с 40702810506290003916 в ОАО

«Томскпромстройбанк» г.Томска, к/с №30101810500000000728, БИК 046902728

Утверждаю:

директор ООО «НВП «ЭЧТЕХ»



С.В. Бордунов

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

## АКТ

об использовании результатов

кандидатской диссертационной работы

Малановой Натальи Викторовны

Комиссия в составе:

председатель к.т.н. Бордунов С.В.

члены комиссии: технолог к.т.н. Леоненко В.В., инженер Савиных В.Ю.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Малановой Н.В., представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, переданы ООО «НВП «ЭЧТЕХ» в лице технолога Леоненко В.В. и использованы при разработке установок очистки воды, применяемых в замкнутых водооборотных циклах.

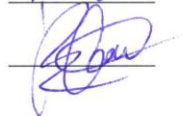
На испытательном стенде по моделированию процессов очистки воды Малановой Н.В. совместно с сотрудниками предприятия проведены исследования по удалению гидрокарбоната кальция из водных растворов с использованием микропузырьковой обработки и гидроксида аммония (избыточное давление варьировалось от 0,1 МПа до 0,3 МПа, концентрация гидроксида аммония – от 0,003 до 0,025 % мас.). Остаточное содержание ионов кальция в воде составило 4,92 мг/дм<sup>3</sup>, остаточная общая жесткость воды составила 1,60 °Ж.

На основании проведенной работы считаем целесообразным использование микропузырьковой обработки и гидроксида аммония для очистки воды от гидрокарбоната кальция в замкнутых системах водооборотных циклов.

Члены комиссии:



Леоненко В.В.



Савиных В.Ю.



### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «НИЦ ЭИТ»

Хаскельберг М.Б.



» апреля 2014 г.

#### АКТ

об использовании результатов  
кандидатской диссертационной работы  
Малановой Натальи Викторовны

Комиссия в составе:

председатель Яворский Н.А.

члены комиссии: Корнев Я.И., Хряпов П.А.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Малановой Н.В., представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы при выполнении темы «Определение химического состава природных скважинных вод» (х/д 12-200/09/у) в деятельности ООО «Научно-инновационной центр электроимпульсных технологий» при разработке технологии очистки воды с помощью водоочистного комплекса «Импульс» в виде технического предложения по оснащению комплекса «Импульс» дополнительным блоком микропузырьковой обработки воды с использованием гидроксида аммония для снижения жесткости воды.

Результаты диссертационной работы Малановой Н.В. использованы при модернизации водоочистного комплекса «Импульс», что позволило повысить эффективность работы комплекса на 20 %.

Председатель комиссии

Яворский Н.А.

Члены комиссии:

Корнев Я.И.

Хряпов П.А.