

УДК 628.164–926.41

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОПУЗЫРЬКОВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Маланова Наталья Викторовна,

аспирант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634021, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

E-mail: malanova.nat@yandex.ru; lab024@yandex.ru

Коробочкин Валерий Васильевич,

д-р техн. наук, профессор кафедры общей химической технологии

Института природных ресурсов ТПУ,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Косинцев Виктор Иванович,

(1938–2013), д-р техн. наук, профессор кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

Актуальность работы обусловлена необходимостью интенсифицирования используемых в настоящее время методов умягчения воды.

Цель работы: повышение эффективности удаления солей жесткости из воды с использованием микропузырьковой обработки.

Методы исследований: титриметрия и кондуктометрия.

Результаты: Исследована возможность применения микропузырьковой обработки для снижения жесткости воды. Описан процесс формирования микропузырьков и кристаллизации карбоната кальция в водных растворах, обработанных в гидродинамическом генераторе. Показано увеличение pH и уменьшение концентрации ионов кальция, удельной электропроводности и общего содержания модельных растворов и водопроводной воды после микропузырьковой обработки в результате удаления углекислого газа из водных растворов и образования карбоната кальция. Показана зависимость изменения физико-химических параметров водных растворов от величины избыточного давления. Генерируемые микропузырьки выступают в роли центров зародышеобразования карбоната кальция. Формирование частиц карбоната кальция на поверхности микропузырьков исключает инкрустацию нерастворимого осадка на стенках оборудования. Предложено использование микропузырьковой обработки в качестве первой стадии умягчения воды.

Ключевые слова:

Гидродинамический генератор, микропузырьковая обработка, гидрокарбонат кальция, жесткость воды, карбонат кальция.

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, имеющие большее значение жесткости, чем поверхностные. Ионы кальция и магния, обуславливающие жесткость воды, образуют малорастворимые соединения, откладывающиеся на стенках теплообменных аппаратов, теплоэнергетических установок, трубопроводов, что приводит к резкому снижению эффективности их работы, перерасходу топлива, частым остановкам для чистки. Котлонадзор России ввел жесткие требования к качеству используемой воды [1, 2], что приводит к поиску новых технологических решений для снижения жесткости питьевой и котловой вод.

В настоящее время для снижения жесткости воды применяют следующие методы: термические, реагентные, ионного обмена и комбинированные, представляющие собой различные их сочетания [3, 4]. Перечисленные методы хотя и используются, но имеют ряд недостатков, связанных с необходимостью предварительной подготовки во-

ды, большим расходом реагентов, утилизацией продуктов очистки.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов интенсифицирования технологических процессов является увеличение степени дисперсности систем при переходе на микропузырьковую газожидкостную среду с размерами газовых пузырьков от единиц до сотен микрометров [5, 6].

Целью данной работы является повышение эффективности удаления солей жесткости воды с использованием микропузырьковой обработки.

Методы исследований

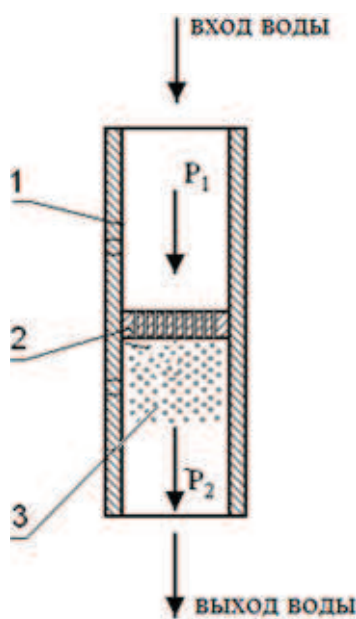
В качестве объектов исследований были выбраны: водопроводная вода г. Томска и модельный раствор, содержащий ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, концентрации которых соответствовали их содержанию в подземных водах Западно-Сибирского региона [7]. Для приготовления модельного раствора использовали реактивы NaHCO_3 и CaCl_2 классификации х.ч. Значения концентрации катионов кальция и гидрокарбонат-ионов в водопроводной воде г. Томска и в используемом модельном растворе представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические параметры используемых водных растворов

	рН	Концентрация ионов, мг/дм ³			Удельная электропроводность, мкСм/см	Общее солесодержание, мг/дм ³
		Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺		
Водопроводная вода	7,38	84,12	350,12	18,32	573	278
Модельный раствор	7,52	84,16	240,27	<0,12	1020	501

Различные значения концентрации ионов Ca²⁺ и HCO₃⁻ в водопроводной воде и в модельном растворе связаны с тем, что карбонатная жесткость водопроводной воды обусловлена наличием катионов кальция и магния и эквивалентным содержанием гидрокарбонат-ионов. В модельном растворе содержание гидрокарбонат-ионов эквивалентно только концентрации катионов кальция. Жесткость подземных вод обусловлена наличием в составе минеральной части до 70...80 % гидрокарбоната кальция. Исходя из этого, снижение жесткости воды контролировали по уменьшению концентрации ионов кальция в растворе.

В экспериментах использовали гидродинамический генератор (рис. 1), представляющий собой вертикальный аппарат с мембраной, имеющей значение проходного сечения, равное 5 %, и диаметр отверстий 400 мкм. Выбор диаметра отверстий обусловлен образованием устойчивой микропузырьковой газожидкостной системы, сохраняющей дисперсное состояние в течение 10 мин. Длина канала отверстий L выбирается из условия $L \geq 10d$, где d – диаметр одного отверстия.

**Рис. 1.** Схема гидродинамического генератора: P₁ – давление на входе; P₂ – давление на выходе; 1) корпус установки; 2) мембрана; 3) микропузырьковая газожидкостная среда

Водный раствор подавали сверху под давлением и пропускали через мембрану для формирования микропузырьковой газожидкостной среды. При работе с модельными растворами для перемещения жидкости через мембрану использовали давление инертного газа (аргона). Диапазон давления составлял 0,05...0,5 МПа. Для водопроводной воды использовали избыточное давление в водопроводной сети, которое составляло 0,25 МПа. После обработки растворов в гидродинамическом генераторе концентрацию ионов кальция определяли с использованием метода трилонометрического титрования [8]. Кроме концентрации ионов кальция в обработанных растворах определяли значение рН с помощью рН-метра «Эксперт-рН». Удельную электропроводность и общее солесодержание определяли с использованием кондуктометра «Эксперт-002».

Обсуждение результатов

В табл. 2 представлено изменение физико-химических параметров модельного раствора после обработки в гидродинамическом генераторе.

Таблица 2. Зависимость изменения физико-химических параметров модельного раствора от величины избыточного давления при микропузырьковой обработке

Измеряемые параметры	До обработки	После обработки		
		P _{изб} = 0,1 МПа	P _{изб} = 0,2 МПа	P _{изб} = 0,3 МПа
Ca ²⁺ , мг/дм ³	84,16	80,16	76,15	74,15
рН	7,52	7,70	7,87	8,05
Удельная электропроводность, мкСм/см	1020	1006	1004	989
Общее солесодержание, мг/дм ³	501	494	493	486

Как видно из табл. 2, обработка модельных растворов в гидродинамическом генераторе приводит к образованию зон пониженного давления и дегазации воды, сопровождающейся удалением углекислого газа и образованием парообразной воды вследствие разрыва водородных связей. В результате этого в растворе образуются пузырьки, заполненные парогазовой смесью. Данный процесс можно назвать «холодным кипением».

При удалении из воды углекислого газа происходит смещение углекислотного равновесия, сопровождающееся повышением значения рН растворов, что подтверждается результатами, приведенными в табл. 2. Увеличение рН растворов зависит от величины перепада давления жидкости и при избыточном давлении, равном 0,1 МПа, значение рН составляет 7,70, а при 0,3 МПа – 8,05.

Согласно литературным данным [9], приведенным в табл. 3, 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 3. Молярные доли (%) производных угольной кислоты, в зависимости от величины pH (без учета коэффициентов активности) в водах

Форма нахождения	pH								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
H ₂ CO ₃ +CO ₂	99,5	95,4	87,7	17,3	2,0	1,0	0,2	–	–
HCO ₃ [–]	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,1	14,3
CO ₃ ^{2–}	–	–	–	–	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что начиная со значений pH=8,0 происходит образование карбонат-ионов и формирование твердой фазы карбоната кальция по уравнению [8]:



вследствие чего и наблюдается уменьшение концентрации ионов кальция, удельной электропроводности и общего солевого содержания в растворе.

На основании данных табл. 2 были рассчитаны степени изменения солевого содержания, pH и концентраций ионов кальция в зависимости от величины избыточного давления. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Максимальная степень изменения содержания ионов кальция составила 11,9 %, изменение pH – 6,6 %, УЭП и солевого содержания – 3 %.

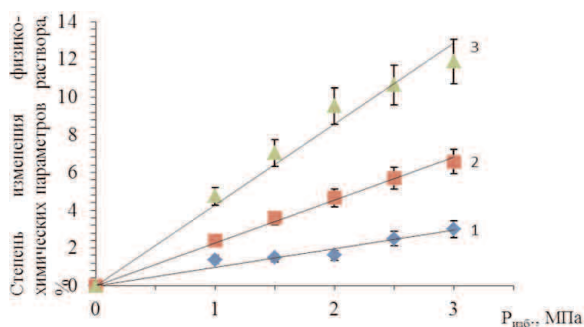


Рис. 2. Зависимость степени изменения физико-химических параметров модельного раствора при микропузырьковой обработке от величины избыточного давления: 1 – изменение pH; 2 – изменение концентрации Ca²⁺; 3 – изменение УЭП и солевого содержания

Таблица 4. Изменение физико-химических параметров водопроводной воды после обработки водных растворов в гидродинамическом генераторе

Измеряемые параметры	До обработки	После обработки
Ca ²⁺ , мг/дм ³	84,12	76,10
pH	7,38	7,58
Удельная электропроводность, мкСм/см	573,00	554,00
Общее содержание, мг/дм ³	278,00	271,00

Из анализа данных табл. 4 следует, что при обработке водопроводной воды концентрация ионов кальция, удельная электропроводность, общее содержание и pH изменялись аналогичным образом, как и при обработке модельного раствора.

Таким образом, микропузырьковая обработка водных растворов, содержащих ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, приводит к созданию гетерогенной системы вода–газ. Концентрирование газовой фазы, например CO₂, в микропузырьке приводит к его удалению из раствора, что способствует повышению pH и смещению уголекислотного равновесия в направлении образования карбонат-ионов. Генерируемые микропузырьки служат центрами зародышеобразования кристаллического карбоната кальция. Равномерное распределение микропузырьков по объему камеры обеспечивает наиболее эффективный процесс кристаллизации на границе раздела фаз, что исключает инкрустацию нерастворимого осадка на стенках оборудования. Из вышеописанного следует, что микропузырьковую обработку целесообразно использовать как первую стадию обработки воды для снижения жесткости. Согласно литературным данным [9], образование карбоната кальция происходит при значении pH=10,5 (табл. 3), что можно достичь введением щелочного реагента. Использование микропузырьковой технологии для образования карбоната кальция позволяет снизить расход щелочного реагента и организовать процесс кристаллизации при значении pH=8,5.

Выводы

1. Показано, что при микропузырьковой обработке водных растворов с применением гидродинамического генератора с мембраной, имеющей соотношение проходного сечения 5 %, происходит дегазация жидкости с выделением CO₂ с переходом его в самостоятельную газовую фазу.
2. Установлено, что микропузырьковая обработка приводит к увеличению pH растворов до значения, равного 8,05, и смещению уголекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов.
3. Показано, что формирование частиц карбоната кальция происходит на поверхности микропузырьков, что способствует зародышеобразованию в объеме раствора и ограничивает отложение осадка на стенках сосуда.
4. Показана возможность использования микропузырьковой обработки для снижения расхода щелочного реагента и инициирования процесса кристаллизации карбоната кальция при значении pH=8,5.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эксплуатация объектов котлонадзора. Справочник. – М.: НПО ОБТ, 1996. – 305 с.
2. ПБ 10–574–03. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов. – М.: Госгортехнадзор России, 2003. – 36 с.
3. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наукова думка, 1980. – 253 с.
4. Водоподготовка: Справочник / под ред. С.Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
5. Pul S., Merkle C.L., Deutsch S. Bubble characteristics and trajectories in microbubble boundary layer // *Phys. Fluids*. – 1988. – 31 (A). – April. – P. 744–751.
6. Бошнятов Б.В. О перспективах применения микропузырьковых газожидкостных сред в технологических процессах // *Изв. ВУЗ. Физика*. – 2005. – Т. 48. – № 11. – С. 49–54.
7. Крайнов С.Р., Швецов В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1988. – 237 с.
8. РД 52.24.403–2007. Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с Трилоном Б. – М.: Стандартинформ, 2007. – 21 с.
9. РД 52.24.493–2006. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений. – М.: Стандартинформ, 2006. – 25 с.

Поступила 24.02.2014 г.

UDC 628.164–926.41

APPLICATION OF MICROBUBBLE TREATMENT TO DECREASE WATER HARDNESS

Natalya V. Malanova,

Tomsk Polytechnic University, Russia, 634021, Tomsk, Lenin avenue, 30.

E-mail: malanova.nat@yandex.ru; lab024@yandex.ru

Valery V. Korobochkin,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634021, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Victor I. Kosintsev,

(1938–2013), Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634021, Tomsk, Lenin avenue, 30.

The urgency of the discussed issue is caused by the need to intensify the current methods for water softening.

The main aim of the study: to increase the efficiency of water hardness salts removal using microbubble treatment.

The methods used in the study: titrimetry and conductivity.

The results: The authors have studied the possibility of applying microbubble treatment to reduce water hardness. The paper describes microbubble formation and calcium carbonate crystallization in water solutions processed in hydrodynamic generator. Changes of calcium ions concentration, pH, conductivity and total dissolved solids of model solutions and tap water after microbubble treatment as a result of CO₂ removal from solutions and formation of calcium carbonate are shown. Dependence of physicochemical parameters change of water solutions on excess pressure value is shown. The generated microbubbles appear as the germ-formation centers of a calcium carbonate. Formation of calcium carbonate particles on a microbubbles surface excludes the insoluble deposit incrustation on equipment sides. Microbubble treatment was proposed to be used as the first stage of water softening.

Key words:

Hydrodynamic generator, microbubble treatment, calcium hydrocarbonate, water hardness, calcium carbonate

REFERENCES

1. *Ekspluatatsiya obektov kotlonadzora* [Operation of boiler inspection objects]. Moscow, NPO OBТ, 1996. 305 p.
2. *PB 10–574–03. Pravila ustroystva i bezopasnoi ekspluatatsii parovykh i vodogreinykh kotlov* [Security rules 10–574–03. Rules of arrangement and safe operation of steam and hot water boilers]. Moscow, Russia State Technical Supervision, 2003. 36 p.
3. Kul'skiy L.A. *Teoreticheskie osnovy i tekhnologiya konditsionirovaniya vody* [Theoretical basis and technology of water conditioning]. Kiev, Naukova dumka, 1980. 250 p.
4. *Water treatment* [Vodopodgotovka]. Ed. by S.E. Belikov. Moscow, Akva-Term, 2007. 240 p.
5. Pul S., Merkle C.L., Deutsch S. Bubble characteristics and trajectories in microbubble boundary layer. *Phys. Fluids*, 2005, no. 31 (A), pp. 744–751.
6. Boshenyatov B.V. O perspektivakh primeneniya mikropuzyrkovykh gazozhidkostnykh sred v tekhnologicheskikh protsessakh [Perspectives of applying microbubble liquid-gas media in technological processes]. *Izvestiya vuzov. Fizika – Russian Physics Journal*, 2005, vol. 48, no. 11, pp. 49–54.
7. Kraynov S.R., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod khozyaystvenno-pitevogo naznacheniya* [Geochemistry of drinking and household groundwater]. Moscow, Nedra, 1988. 237 p.
8. *RD 52.24.403–2007. Massovaya kontsentratsiya kaltsiya v vodakh. Metodika vypolneniya izmereniy titrimetricheskimi metodami s Trilonom B* [State Standard 52.24.403–2007. Calcium mass concentration in water. The measuring technique by titrimetric method with Trilon B]. Moscow, Standartinform, 2007. 21 p.
9. *RD 52.24.493–2006. Massovaya kontsentratsiya gidrokarbonatov i velichina shchelochnosti poverkhnostnykh vod суши i ochishchennykh stochnykh vod. Metodika vypolneniya izmereniy* [State Standard 52.24.493–2006. Mass concentration of hydrocarbons and alkalinity value of land surface water and treated wastewater. Measurement technique]. Moscow, Standartinform, 2006. 25 p.