

І.А. Тихонова, Н.М. Тазалова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра гідравліки та сантехніки

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ РЕАГЕНТНОГО ПОМ'ЯКШЕННЯ ВОДОПРОВІДНОЇ ВОДИ м. ЛЬВОВА

© Тихонова І.А., Тазалова Н.М., 2007

Досліджено фізико-хімічні закономірності реагентного пом'якшення водопровідної води м. Львова. Визначено оптимальні дози реагентів за содового та вапняно-содового пом'якшення. З'ясовано характер лімітуючої стадії процесу. За моделлю реактора ідеального витіснення визначено порядок реакції та ефективні константи швидкості. Дано практичні рекомендації щодо технологічних схем водопом'якшувальних установок.

Reagent softening of the Lviv water-pipe water is studied. Optimum doses of soda at soda and lime-soda softening of the water are determined. Character of limiting stage of process, kinetic order of reactions and effective velocity constants of soda and lime-soda softening reactions are determined.

Постановка проблеми. Прагнення України до вступу у Світову організацію торгівлі вимагає докорінного перегляду ставлення до якості продукції, яку випускає наша промисловість. У багатьох галузях якість продукції істотно залежить від якості води, що споживається в технологічних процесах. Дуже часто вимагається пом'якшена або глибокопом'якшена вода (теплова й атомна енергетика, паросилове господарство котельень, бойлерних, легка, харчова, фармацевтична промисловості тощо). Розрахунок, проектування і будівництво водопом'якшувальних установок неможливі без вивчення кінетичних закономірностей процесу пом'якшення води.

Найпоширенішим методом пом'якшення середньо- та високотвердої природної води продовжує залишатися хімічне пом'якшення такими реагентами, як вапно і сода. Незважаючи на те, що цей процес відомий давно, і що його вивчало багато авторів [1–3], пом'якшення кожної конкретної природної води має свої особливості. Це зумовлено надзвичайною складністю такої фізико-хімічної системи, як природна вода. Тому потрібно з певною обережністю застосовувати результати досліджень, отриманих іншими авторами.

У виробничому водопостачанні м. Львова, де найчастіше вимагається пом'якшена вода, використовується вода міського водопроводу. Тому саме вона була об'єктом нашого дослідження.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останні дослідження стосовно реагентного пом'якшення природної води присвячені здебільшого розробці математичних моделей і методик розрахунку апаратів, призначених для проведення процесу пом'якшення [3–5]. За побудови математичних моделей [3, 4] автори спирались на кінетичні дослідження, виконані понад тридцять років тому. До того ж розглядалось лише вапняне пом'якшення води [4]. Це свідчить про потребу в подальшому дослідженні кінетики процесів содового та вапняно-содового пом'якшення води.

Цілі дослідження. Інженерний розрахунок водопом'якшувальних установок вимагає застосування математичної моделі, адекватної експериментальним даним, а також знання гідродинамічних і масообмінних параметрів процесу пом'якшення води, які виражаються модифікованими числами Рейнольдса Re_M і Нуссельта Nu_M . Математичну модель процесу

неможливо коректно побудувати без вивчення кінетичних закономірностей процесу пом'якшення води.

Мета роботи – визначити кінетичний порядок реакції за содового та вапняно-содового пом'якшені водопровідної води м. Львова, а також відповідних ефективних констант швидкості.

Фізико-хімічний склад водопровідної води м. Львова

Для водопостачання м. Львова використовуються чотири групи доволі віддалених від міста підземних водозаборів. Зрозуміло, що якість водопровідної води в різних частинах міста відрізняється за деякими показниками.

Досліджували водопровідну воду двох районів міста. Дані досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні та бактеріологічні показники якості водопровідної води м. Львова

Показники якості води та одиниці виміру	Вода з загальною твердістю	
	$T_0 = 4,2$ мг – екв/дм ³	$T_0 = 6,5$ мг – екв/дм ³
Прозорість, см	62	62
Колірність, град	10	10
Запах, бали	1	1
pH	8,2	7,9
Твердість загальна, мг – екв/дм ³	4,2	6,5
Лужність загальна, мг – екв/дм ³	3,3	5,6
Солевміст загальний, мг/дм ³	451	479
Сухий залишок (розрах.), мг/дм ³	350	339
Концентрації: Ca^{2+} , мг/дм ³	68,0	84,0
Mg^{2+} , мг/дм ³	9,7	28,1
$Fe_{заг}$, мг/дм ³	0,75	0,2
$Na^+ + K^+$ (у перерах. на Na^+), мг/дм ³	46,0	9,2
HCO_3^- , мг/дм ³	201,3	280,6
SO_4^{2-} , мг/дм ³	86,4	57,6
Cl^- , мг/дм ³	38,1	24,9
CO_2 , мг/дм ³	0,26	0,20
Азот: амонійний, мг/дм ³	0,20	0,20
нітритний, мг/дм ³	0,001	0,001
нітратний, мг/дм ³	5,0	5,0
Окисність перманганатна, мг O_2 /дм ³	1,90	1,96
Мікробне число, од/см ³	26	27
Колі-титр, см ³	300	300

Аналіз фізико-хімічного складу дає змогу характеризувати водопровідну воду м. Львова як натрієво-кальцієву гідрокарбонатного складу, середньотверду з переважно карбонатною твердістю.

Умови проведення експериментів та експериментальна установка. Кінетичні дослідження проводили на лабораторній установці, яка мала апарат з мішалкою (рис. 1).

Методика виконання кінетичних експериментів на лабораторній установці була такою. У реакційну ємність 1 (рис. 1) місткістю 12 дм³ наливали 10 дм³ водопровідної води; вмикали механічну мішалку 2, що приводилась в дію електродвигуном 3 з пропелером фіксованого діаметра (діаметр мішалки d_M , мм: 60; 80; 120). Встановлювали бажану кількість обертів вала мішалки (n_1 ,

c^{-1} : 1,67; 2,50; 4,17), яку контролювали тахометром 4. За допомогою дозаторів 5 до води додавали той чи інший пом'якшувальний реагент (соду вводили наважкою; вапно – у вигляді насиченого розчину $Ca(OH)_2$ з концентрацією 100 мг/дм³ за температури 10 °С). У момент введення пом'якшувального розчину вмикали секундомір, вважаючи це за початок досліду. Проби води відбирали через 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 хв. Після відбору проби відразу ж визначали загальну T_o та кальцієву T_{Ca} твердість води за стандартними методиками трилонометричним титруванням з візуальною фіксацією кінцевої точки [4].

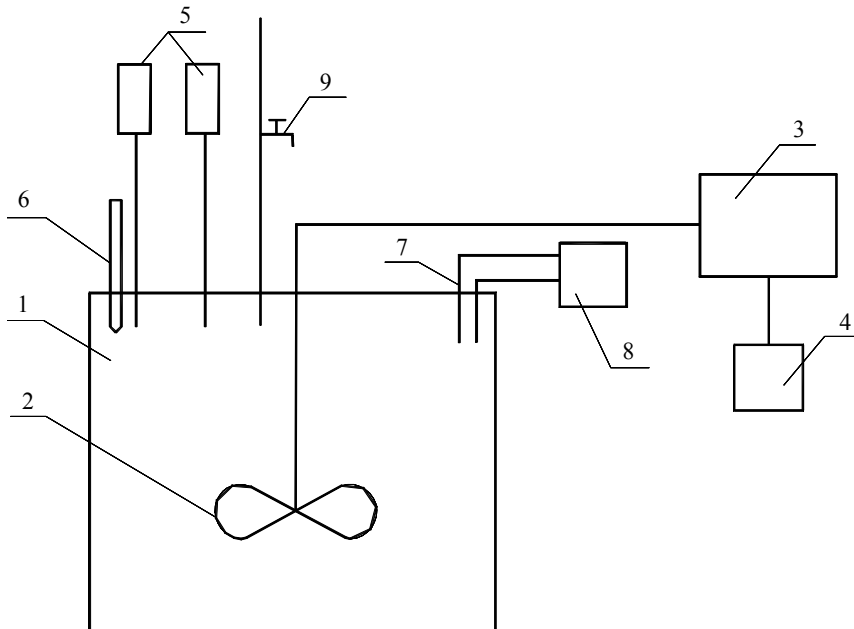


Рис. 1. Схема лабораторної установки для вивчення процесу пом'якшення води: 1 – реактор; 2 – мішалка; 3 – електродвигун; 4 – тахометр; 5 – дозатори; 6 – термометр; 7 – електроди; 8 – рН-метр; 9 – відбір проб води

Від експериментально визначених величин кальцієвої та магнієвої T_{Mg} твердості ($T_{Mg} = T_o - T_{Ca}$) переходили до молярних концентрацій катіонів кальцію та магнію, як це усталено в кінетичних розрахунках. Якщо T_{Ca} і T_{Mg} були визначені в мг – екв/дм³, то

$$C_{Ca^{2+}} = 2T_{Ca} \cdot 10^{-3} \quad \text{моль/дм}^3; \quad (1)$$

$$C_{Mg^{2+}} = 2T_{Mg} \cdot 10^{-3} \quad \text{моль/дм}^3. \quad (2)$$

Визначення оптимальних доз реагентів. Проведено експериментальне визначення оптимальних доз реагентів за пом'якшення водопровідної води трьома методами:

- содовим;
- вапняним;
- вапняно-содовим.

Інтервали доз реагентів вибирали, враховуючи розрахунок доз за відомими формулами [7].

Залишкову загальну і кальцієву твердість водопровідної води (вихідна $T_o = 4,2$ мг – екв/дм³) визначали через 15 хв після введення реагентів за температури 15 °С. Виявилось, що оптимальна доза не залежить від умов перемішування води в реакційній посудині.

На рис. 2 показано залежності залишкової загальної твердості та рН води, обробленої реагентами, від доз реагентів. Результати узагальнені в табл. 2.

Визначення лімітуючої стадії процесу пом'якшення. Реагентне пом'якшення води – складний багатостадійний процес. Відомо, що за наявності кількох послідовних стадій швидкість реакції визначається (лімітується) швидкістю найповільнішої з них. Для з'ясування лімітуючої стадії процесу пом'якшення води (хімічна або дифузійна) цей процес проводили з різною інтенсивністю перемішування (різною кількістю обертів вала мішалки: $n_1 = 1,67c^{-1}$; $n_2 = 2,50c^{-1}$; $n_3 = 4,17c^{-1}$) та з різним діаметром лопатей мішалки ($d_1 = 60$ мм; $d_2 = 80$ мм; $d_3 = 120$ мм). Кожного разу отримували кінетичні криві за методикою, описаною нижче.

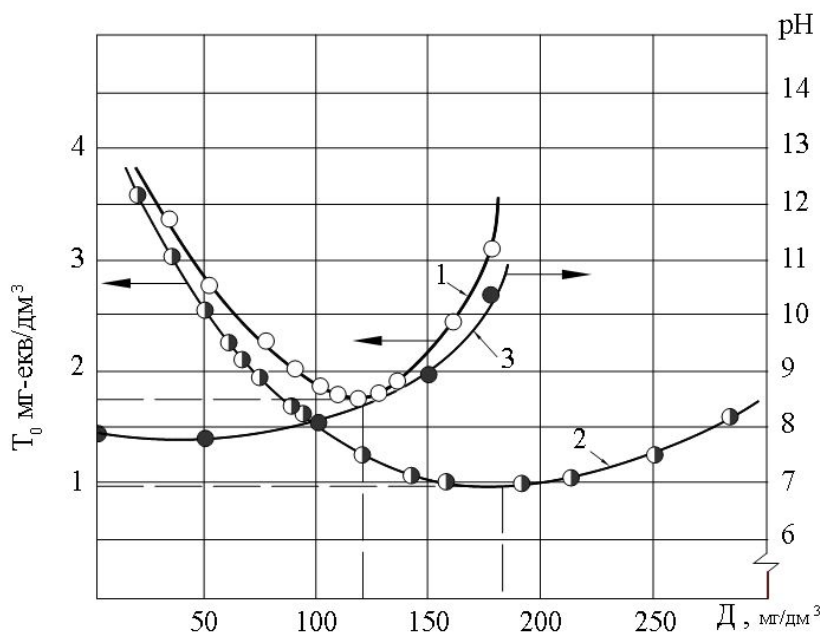


Рис. 2. Визначення оптимальних доз соди та вапна: 1 – вапно; 2 – сода; 3 – рН

Таблиця 2

Оптимальні дози соди (D_c) та вапна (D_v) за різних методів пом'якшення води з вихідною загальною твердістю $4,2$ мг-екв/дм³

Метод пом'якшення	$D_c, \text{мг/дм}^3$		$D_v, \text{мг/дм}^3$	
	розрахункова	експериментальна	розрахункова	експериментальна
Содовий	180	180	-	-
Вапняний	-	-	133	120
Вапняно-содовий	-	160	-	100

За експериментальними даними будували графічні залежності зменшення загальної T_o , кальцієвої та магнієвої твердостей води в часі за різних гідродинамічних умов і температури 10 °С. Характерні криві показано на рис. 3, 4.

Як бачимо з графіків рис. 3, 4, пом'якшення води найінтенсивніше відбувається протягом перших 7 хв, коли T_o зменшується на 60–70 % від вихідної. Помітно також, що за будь-якого методу пом'якшення зменшується переважно кальцієва твердість T_{Ca} , тоді як T_{Mg} змінюється незначною мірою в межах 20–24 %.

Результати дослідів показали, що за содового пом'якшення перші 7–10 хв процес відбувається повільніше, ніж за вапняно-содового пом'якшення. Проте пізніше характер процесів вирівнюється і досягається практично однакова глибина пом'якшення.

Встановлено, що зі збільшенням кількості обертів вала мішалки, а також діаметра її лопатей процес пом'якшення води інтенсифікується. Це дає підстави говорити про його дифузійне гальмування.

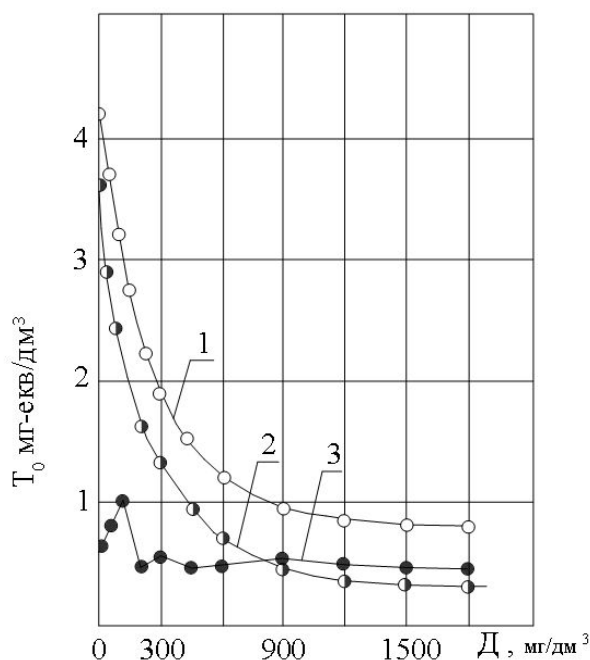


Рис. 3. Залежність різних видів твердості за $n = 4,17 \text{ с}^{-1}$, $d_m = 120 \text{ мм}$ і $D_c = 180 \text{ мг/дм}^3$ від часу в разі содового пом'якшення води: 1, 2, 3 – криві зменшення відповідно T_0 , T_{Ca} і T_{Mg}

Визначення порядку реакцій пом'якшення води. Характерною особливістю багатостадійних реакцій, класичним прикладом яких є реагентне пом'якшення води, є широкий спектр значень порядку реакцій n , який може бути від'ємним, нульовим, додатним цілим або дробовим числом.

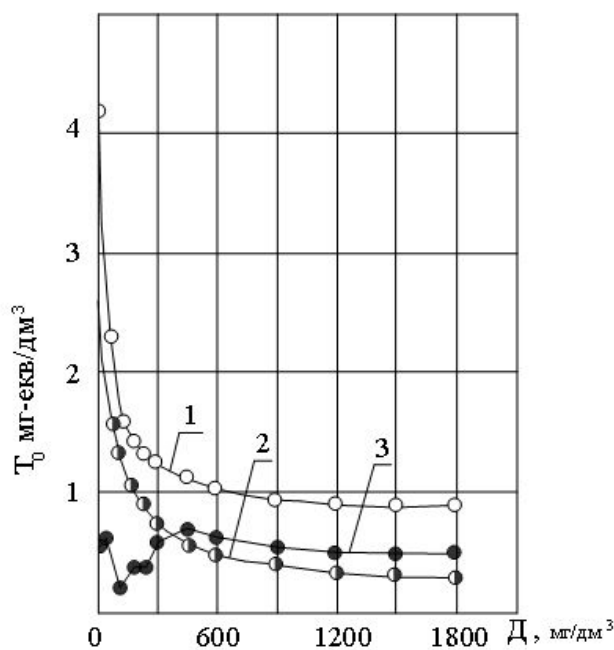


Рис. 4. Залежність різних видів твердості за $n = 4,17 \text{ с}^{-1}$, $d_m = 120 \text{ мм}$ і $D_c = 160 \text{ мг/дм}^3$, $D_s = 100 \text{ мг/дм}^3$ від часу в разі вапняно-содового пом'якшення води: 1, 2, 3 – криві зменшення відповідно T_0 , T_{Ca} і T_{Mg}

Обов'язковою стадією складних реакцій є перенесення маси реагента дифузійно. Дифузійне перенесення може бути молекулярним і конвективним, причому конвективне відбувається значно швидше. Наявність дифузійної стадії може гальмувати хімічну реакцію – виникає так зване дифузійне гальмування (як і в нашому випадку). Процес перенесення маси в загальному вигляді описується рівнянням дифузії Фіка–Фур'є [8, 9]:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \nabla^2 C_A + r, \quad (3)$$

де C_A – концентрація реагента A (наприклад, $C_{Ca^{2+}}$, моль/дм³); t – час, с; D – коефіцієнт дифузії, м²/с; ∇ – оператор Лапласа; r – швидкість реакцій за реагентом A .

З класичних робіт, що розглядають теорію масообміну [8], відомо, що для кількісної характеристики швидкості реакції r замість істинної константи швидкості k доцільно вводити ефективну константу k' , яка визначається з рівняння

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}, \quad (4)$$

де β – коефіцієнт масопередачі; $\frac{1}{k'}$ і $\frac{1}{\beta}$ – відповідно кінетичне та дифузійне гальмування.

Отже, ефективна константа швидкості k' залежить як від швидкості хімічної реакції, так і від швидкості дифузії. За $k \gg \beta$ (великої швидкості хімічної взаємодії) $\frac{1}{k} \rightarrow 0$ і $k' \approx \beta$. За $k \ll \beta$ (великої швидкості дифузії) $\frac{1}{\beta} \rightarrow 0$ і $k' \approx k$.

На кінетику реакцій істотно впливає структура потоку, тому розрізняють два граничні випадки: режим ідеального витіснення та режим повного змішування [10].

За умов проведення експериментів, коли не існувало потоку рідини через реакційну ємність з мішалкою, тобто був замкнений об'єм рідини з однаковим часом перебування реагентів у довільній точці посудини, процес пом'якшення води повинен відбуватися за моделлю ідеального витіснення [9, 10].

Згідно з цією моделлю ефективні константи швидкості реакцій відповідно першого та другого порядку визначаються за такими рівняннями:

$$k'_I = \frac{\ln \frac{C_0}{C_t}}{t}, c^{-1}; \quad (5)$$

$$k'_{II} = \frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}, \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (6)$$

де C_0 – вихідна концентрація речовини, моль/дм³; C_t – концентрація речовини в момент часу t , моль/дм³.

Для порівняння кінетичні дані обраховували також за моделлю повного змішування, згідно з якою ефективні константи швидкості реакцій відповідно першого та другого порядку дорівнюють:

$$k'_I = \frac{C_0 - C_t}{C_t \cdot t}, c^{-1}; \quad (7)$$

$$k'_{II} = \frac{C_0 - C_t}{C_t^2 \cdot t}, \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (8)$$

Обробка експериментальних даних за рівняннями (7), (8) показала зміну значень k'_I і k'_{II} в усьому інтервалі часу t , що свідчить про неадекватність моделі повного змішування отриманим експериментальним даним. В усіх подальших кінетичних розрахунках користувались моделлю ідеального витіснення.

Для знаходження величин k'_I і k'_{II} за рівняннями (5), (6) користувались як аналітичним, так і графічним методами. Проте графічний метод не давав прямої лінії в координатах $\ln(C_0/C_t) = f(t)$ та $[(1/C_t) - (1/C_0)] = f(t)$ в усьому інтервалі часу t , доводилося проводити

дотичну до початкової ділянки кривої. Тому користувалися аналітичним методом, за якого визначали k'_I (k'_II) для кожного значення $C_{Ca^{2+}}(C_t)$ у конкретний момент часу t від початку досліду. Обробка даних з визначення k'_I та k'_II для кожного з варіантів постановки експериментів показала, що для содового методу пом'якшення води значення k'_II змінюється в усьому інтервалі часу, отже, – це реакція не другого порядку. Значення k'_I , обчислені за рівнянням (5), в інтервалі від 0 до 10 хв практично стали, отже, содове пом'якшення відбувається за реакцією першого порядку. За значення k'_I приймали середнє арифметичне зі значень за перші 10 хв реакції, $k_I = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Таблиця 3

Осереднені значення k'_I для содового методу пом'якшення та k'_II – для вапняно-содового методу (20 °С)

$d_M, \text{мм}$	n_1, c^{-1}	$k'_I \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	$k'_II, \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
60	1,67	1,98	5,80
	2,50	2,15	6,15
	4,17	2,30	6,40
80	1,67	2,40	6,20
	2,50	2,60	6,35
	4,17	2,90	6,80
120	1,67	3,00	6,40
	2,50	3,15	6,50
	4,17	3,20	7,00

Для вапняно-содового методу пом'якшення реакція має другий порядок з ефективною константою швидкості k'_II , значення якої стали в інтервалі від 0 до 10 хв. Осереднені значення k'_I і k'_II для різних умов проведення експерименту подано у табл. 3.

Висновки: 1. Досліджено кінетичні закономірності содового та вапняно-содового пом'якшення водопровідної води м. Львова.

2. Визначено оптимальні дози реагентів за содового (доза соди 180 мг/дм³) та вапняно-содового (дози вапна 100 мг/дм³ і соди 160 мг/дм³) пом'якшення водопровідної води м. Львова за температури 15 °С.

3. Доведено дифузійну природу початкової стадії складного процесу реагентного пом'якшення води.

4. Визначено перший порядок реакції за содового та другий – за вапняно-содового пом'якшення води.

5. Ефективні константи швидкості реакцій дорівнюють: $k_I = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ за содового та $k_{II} = 6,40 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ – за вапняно-содового пом'якшення води.

1. Гнусин Н.П., Тихонова І.А., Лукианец І.Г., Неткачев А.В. Соосаждение магния и кальция при щелочном умягчении пресных вод // Химия и технология воды. – 1989.–Т.11.– №5. – С.421–424.

2. Тихонова І.А. Склад мінерального осаду при лужному пом'якшенні води // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Теплоенергетика. Інженерія доквілля. Автоматизація”.– 2001. – №432. – С.38–42.

3. Слизнева Т.Е. Моделирование процессов умягчения и обессоливания воды в аппарате с неподвижным слоем ионита: Дис...канд. техн. наук по спец. 05.17.08: Процессы и аппараты хим. технол. – М.: МИСИ, 2005. – 189 с.

умягчение природной воды в вихревых реакторах // *Электрические станции*. – 2005. – №9. – С. 38–42. 5. Амосова Э.Г., Долгополов П.И. Методы декарбонизации и умягчения воды для подпитки тепловых сетей // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2000. – №1. – С. 59–62. 6. Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах / Под ред. М.М. Сенявина и В.Ф. Мясодова. – М.: Наука, 1987. – 198 с. 7. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. – К.: Наукова думка, 1991. – 564 с. 8. Рудобахта С.П., Карташов Е.М. Диффузия в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1993. – 208 с. 9. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Бильий А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. – М.: Химия, 1986. – 287 с. 10. Математичні методи в хімії та хімічній технології // Ю.К. Рудавський, Є.М. Мокрий, З.Г. Піх та ін. – Львів: Світ, 1993. – 208 с.

УДК 624.131.64

А.І. Цибуляк, О.Т. Возняк

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра теплогазопостачання та вентиляції

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МІСЦЕВИХ ВСМОКТУВАЧІВ ЗІ ЩІЛИННИМИ ОТВОРАМИ

© Цибуляк А.І., Возняк О.Т., 2007

Наведено результати експериментального дослідження щілинного всмоктувача з повітрообмежниками. Повітрообмежники кріпляться на краю всмоктувача. Дослідження показують, що цей простий і передусім дешевий метод модернізації може зменшити підсмоктування повітря до 20 %. Побудовано двофакторний експеримент і складено відповідну матрицю планування.

In this article scientifically proved results of experimental research slot succer wish airlimiters. Airlimiters mounted at the front of succer. The research has shown that this simple and, mainly, chip method of modernization can minimase extract air on 20 %. 2-factor experiment has been carried out and adequate chart is composed.

Постановка проблеми. Забезпечення чистоти повітря є однією з найважливіших умов покращання здоров'я людини. Промислові підприємства забруднюють не тільки довкілля, а й внутрішнє повітряне середовище виробничих приміщень. Тому для захисту робочих місць виробничих приміщень необхідно розв'язувати внутрішнє завдання.

Забезпечення чистоти повітря на робочих місцях за ефективного вловлювання шкідливостей за мінімальної витрати всмоктувального повітря є однією з найважливіших умов покращання здоров'я, працездатності робітників та енергоощадливості виробництв.

Вивчення санітарно-гігієнічних умов праці на виробництві, заміри складу повітря в цехах, аналіз вітчизняної і зарубіжної літератури з цього питання дають змогу зробити висновок, що навіть за працюючої системи вентиляції концентрація шкідливих речовин в атмосфері цехів набагато перевищує ГДК.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Місцева витяжна вентиляція є одним із ефективних інженерних засобів для покращання умов праці в індустрії, де є індивідуальні або групові джерела забруднень. Місцеві зонти повністю або частково локалізують