

# Руководящие указания по известкованию воды на электростанциях

## ВВЕДЕНИЕ

Руководящие указания по известкованию воды предназначены для использования при проектировании, наладке и эксплуатации водоподготовительных установок электростанций системы Минэнерго

Наряду с декарбонизацией при известковании воды перед химическим обессоливанием требуется глубокое удаление органических соединений, соединений железа и нереакционноспособной кремнекислоты.\*

\* Этим термином далее обозначена та доля соединений кремния, которая без специальной обработки пробы воды не образует кремнемолибденового комплекса.

## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОПИСАНИЕ МЕТОДА ИЗВЕСТКОВАНИЯ ВОДЫ

1. На электростанциях известкование воды применяют:

- для предварительной очистки добавочной воды котлов перед ее химическим обессоливанием или питательной воды испарителей перед ее Na-катионированием;

- для очистки воды, подаваемой на подпитку теплосети;

- как сопутствующее мероприятие при магниезиальном обескремнивании [\[Л.2\]](#).

Возможно также применение известкования для декарбонизации добавочной воды систем охлаждения конденсаторов турбин.

2. Известкование (или коагуляция сернокислым алюминием в случае технико-экономической целесообразности такой замены) обязательно при питании водоочистки водой поверхностного источника.

Подземные воды известкуют при технико-экономической целесообразности в случае большой исходной щелочности или при большом содержании соединений железа, а перед химическим обессоливанием также и при наличии нереакционноспособной кремнекислоты.

3. При известковании достигается снижение щелочности воды (и, как правило, соответствующее снижение жесткости и сухого остатка), удаление взвеси и осветление, снижение содержания соединений железа, кремнекислоты, органических соединений и снижение цветности воды.

4. Известкование проводится в осветлителе, куда подают подогретую воду и реагенты - известь, коагулянт и при необходимости флокулянт (рис. 1). Примеси удаляются из воды в составе осадка, который выводят из осветлителя в дренаж с продувочной водой. Известкованную воду окончательно осветляют в механических фильтрах и направляют на дальнейшую ионитовую обработку или к месту потребления.

Рис.1. Схема процесса известкования воды

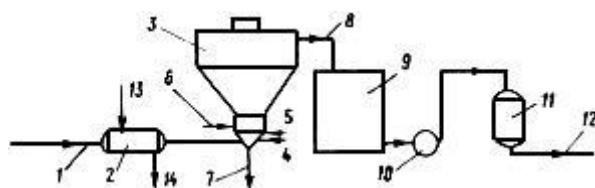


Рис.1. Схема процесса известкования воды:

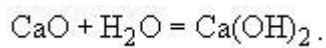
1 - исходная вода; 2 - подогреватель; 3 - осветлитель; 4 - известковое молоко; 5 - раствор коагулянта; 6 - раствор флокулянта; 7 - в дренаж; 8 - известкованная вода; 9 - промежуточный бак; 10 - перекачивающий насос; 11 - механический фильтр; 12 - осветленная вода; 13 - греющий пар; 14 - конденсат греющего пара

5. Для известкования воды используют следующие реагенты:

а) кальциевую быстрогасящуюся известь.

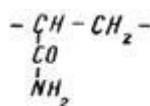
Из-за отсутствия сорта, специально изготавливаемого для обработки воды, обычно применяют строительную известь комовую (ГОСТ 9179-70), реже известковое молоко или известь гидратную (пушонку). Содержание активного вещества ( $\text{CaO}$ ) в поставляемой комовой извести обычно существенно ниже, чем это установлено ГОСТ (65-85 вес.%), и составляет около 40%, а иногда и меньше. Оно различно в различных партиях продукта. Известь дозируют в виде суспензии (известкового молока), а на установках малой производительности - в виде раствора.

При гашении извести происходит гидратация окиси кальция:



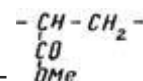
б) в качестве коагулянта, как правило, - сернокислое закисное железо ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) - купорос железный технический (ГОСТ 6981-54). В сорте А содержание  $\text{FeSO}_4$  не менее 53%, нерастворимых примесей не более 0,4%, в сорте Б - соответственно 47% и 1%. Реагент поставляется в деревянных ящиках, бочках или барабанах;

в) в качестве флокулянта - полиакриламид (ПАА) - вязкий, желто-зеленый гель, содержащий от 4 до 9% активного продукта (полимера), а также некоторое количество примесей (гипс или сульфат аммония) и мономера.



Молекула полимера состоит из звеньев амида

и солей акриловой кислоты -



Полиакриламид изготавливается по техническим условиям Минхимпрома СССР [Л.3]\*.

\* См. раздел Литература, здесь и далее по тексту. - Примечание изготовителя базы данных.

6. При известковании протекает процесс декарбонизации, т.е. снижение щелочности обрабатываемой воды.

Природная щелочность воды обуславливается в основном присутствием бикарбонат-ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ), находящихся в химическом равновесии с угольной кислотой ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и карбонат-ионами ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

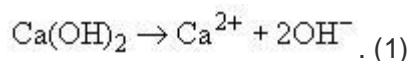
Процентное соотношение содержания в воде этих форм угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) в грамм-молекулах в литре,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в грамм-ионах в литре) в зависимости от значения pH при малой минерализации воды и температуре 25°C указано в табл.1.

Форма угольной кислоты	Содержание угольной кислоты в воде (%) при значении pH							
	5	6	7	8	9	9,5	10	10,5
$\text{H}_2\text{CO}_3$	100	69	18	2,2	0,2	-	-	-
$\text{HCO}_3^-$	-	31	82	97,3	95,2	87	68	40
$\text{CO}_3^{2-}$	-	-	-	0,5	4,6	13	32	60

В природной воде (pH около 7) содержится свободная угольная кислота и ионы  $\text{HCO}_3^-$ ; ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  практически отсутствуют. При значениях pH, равных 9 и больших, угольная кислота практически полностью диссоциирована - свободная угольная кислота отсутствует. По мере возрастания величины pH содержание ионов  $\text{HCO}_3^-$  убывает, а ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  увеличивается.

Декарбонизация воды достигается повышением pH воды сверх 9 в результате дозирования извести и выводом (путем осаждения) из сферы реакции образующихся карбонат-ионов в составе труднорастворимого соединения  $\text{CaCO}_3$ .

При растворении извести в обрабатываемой воде увеличивается содержание ионов и :



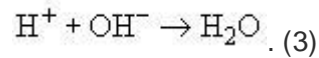
Увеличение концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов приводит к нарушению существовавшего в воде равновесия между их содержанием и содержанием  $\text{H}^+$ -ионов. Условия этого равновесия определяются уравнением:

$$[\text{H}^+]_a \cdot [\text{OH}^-]_a = K_B \quad (2)$$

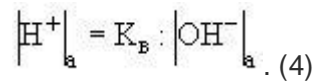
где и  $[\text{OH}^-]_a$  - активные концентрации ионов и ;

- ионное произведение воды - при данной температуре величина постоянная.

Нарушение равновесия сопровождается связыванием ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в молекулы воды:



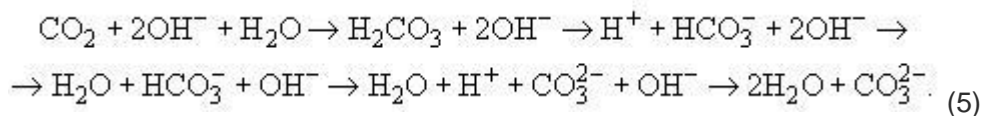
Из сферы реакции выводятся при этом как ионы  $H^+$ , так и ионы  $OH^-$ , но содержание последних в обрабатываемой воде ограничено (оно определяется диссоциацией самой воды и угольной кислоты), а содержание  $H^+$ -ионов может поддерживаться на требуемом уровне дозированием извести. Поэтому при вновь установившемся равновесии концентрация  $H^+$ -ионов оказывается намного меньше первоначальной и меньше концентрации  $OH^-$ -ионов:



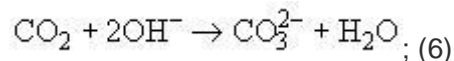
Соответственно возрастает против прежнего значения и величина pH.

В результате повышения величины pH до 9 и более (обычно не больше 10,3) происходит:

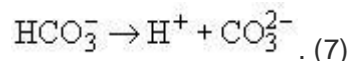
а) гидратация свободного углекислого газа и диссоциация: образующихся молекул угольной кислоты до карбонат-ионов:



Суммарно, опуская промежуточные стадии:

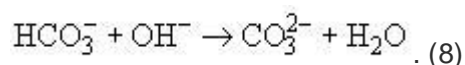


б) диссоциация бикарбонат-ионов, обуславливающих щелочность исходной соды:



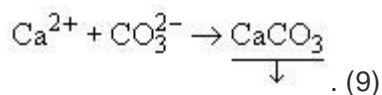
Учитывая конечный результат\*, уравнения (3) и (7) могут быть записаны в виде одного - суммарного:

\* Запись условна, так как взаимодействие между двумя ионами с одинаковыми зарядами невозможно.



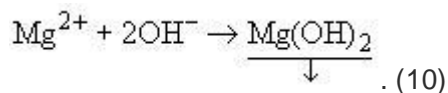
Вследствие повышения концентрации  $CO_3^{2-}$ -ионов достигается произведение растворимости  $CaCO_3$  (или  $(CaCO_3)^3$ ) и происходит выделение в осадок ионов  $CO_3^{2-}$  и  $Ca^{2+}$  - как первоначально

содержавшихся в воде, так и введенных с известью:



Выделение ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  из раствора в составе осадка приводит к дальнейшей диссоциации ионов  $\text{HCO}_3^-$ .

При дозировании извести в количестве большем, чем это необходимо для связывания и разложения ионов  $\text{HCO}_3^-$ , в воде появляется избыточная концентрация ионов  $\text{OH}^-$ , в результате чего достигается произведение растворимости гидроокиси магния ( $\text{IP}_{\text{Mg(OH)}_2}$ ), которая также выпадает в осадок, что приводит к частичному снижению магниевой жесткости воды:



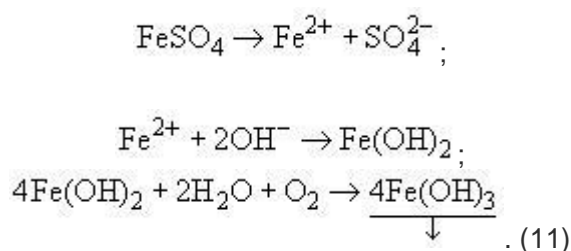
Приведенные уравнения лишь примерно отражают происходящие процессы, так как они составлены исходя из предположения, что все ионы выделяются в виде  $\text{CaCO}_3$  и все ионы  $\text{Mg}^{2+}$  - в составе  $\text{Mg(OH)}_2$ . В действительности наряду с основной массой этих соединений выделяются и другие более сложные (например, типа  $\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ). Состав и условия образования этих соединений изучены недостаточно.

Частичное образование подобных соединений приводит к тому, что требуемые дозы извести, содержание растворенных соединений в известкованной воде и состав образующегося осадка несколько отличаются от определенных расчетом из уравнений (6)-(10).

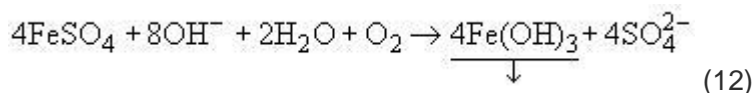
7. Для углубления эффекта декарбонизации и удаления других примесей в обрабатываемую воду наряду с известью дозируется коагулянт - обычно сернокислое закисное железо (железный купорос)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Оборудование для коагуляции должно быть предусмотрено во всех случаях известкования воды в осветлителях, работающих с контактной средой из ранее выпавшего взвешенного шлама.

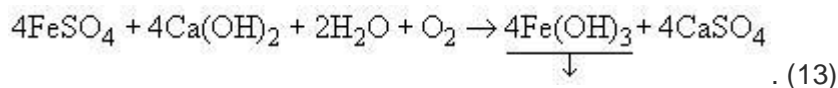
8. При введении в воду сернокислого закисного железа происходит гидролиз его, окисление растворенным в воде кислородом и образование гидроокиси железа:



Суммарно:



или в молекулярной форме



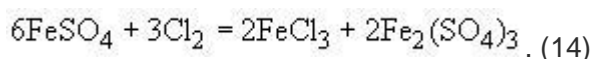
Гидроокись железа образует первоначально коллоидную систему, частицы которой коагулируют коллоидные примеси исходной воды. Затем образуются хлопья, которые захватывают естественную взвесь и мелкие частицы осадка, выделяющегося при известковании воды.

Стехиометрическое количество кислорода, требуемое для окисления в , составляет около 4 мг на 1 мг-экв  $\text{FeSO}_4$ ; для ускорения процесса и большей полноты окисления требуется некоторый избыток кислорода. Обычно содержание растворенного кислорода в известкуемой воде достаточно. В отдельных относительно редких случаях в зимний период во время ледостава кислорода может не хватить из-за плохой аэрации исходной воды в источнике.

Нехватка кислорода может быть также вызвана наличием в исходной воде загрязняющих веществ, на окисление которых в процессе самоочищения водоисточника расходуется кислород.

В таких случаях для окисления закисного железа требуется обогащать воду кислородом путем ее аэрации воздухом или до подачи коагулянта вводить в обрабатываемую воду активный хлор.

Процесс окисления закисного железа активным хлором описывается следующим уравнением:



Стехиометрический расход активного хлора:

$$\text{Cl}_a \approx 17,5 \left( D_k - \frac{[\text{O}_2]}{4} \right) \text{ мг/л}, \quad (15)$$

где  $D_k$  - доза коагулянта, мг-экв/л;

$[\text{O}_2]$  - содержание в воде растворенного кислорода, мг/л.

Фактически требуется дозировать активный хлор в количествах, больших стехиометрического, из-за расходования его на окисление других примесей, содержащихся в воде.

Время, потребное на окисление кислородом закисного железа до окисного, зависит от величины рН

воды. Оно составляет примерно 2-3 мин при pH=10.

9. Кроме сернокислого закисного железа  $\text{FeSO}_4$ , в качестве коагулянта при известковании возможно применение хлорного железа  $\text{FeCl}_3$  и сернокислого окисного железа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Эти коагулянты редко применяются на водоподготовительных установках электростанций из-за их большой коррозионной активности, особенно  $\text{FeCl}_3$ . Их преимущество перед сернокислым закисным железом в том, что не требуется окисление до .

10. Применять в качестве коагулянта при известковании воды сернокислый алюминий  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$  не следует: при обычно поддерживаемых значениях pH около 10 и более из-за амфотерности гидроксида алюминия повышается остаточное содержание его соединений в известкованной воде и ухудшается результат коагуляции, кроме того, если последующая обработка добавочной воды ограничивается катионированием, алюминий, находясь в составе аниона, не будет задержан и поступит в котел, где поведет себя как накипеобразователь.

11. Дозу коагулянта невозможно определить расчетом по анализу исходной воды. Ее следует определять экспериментально пробной коагуляцией при одновременном известковании в лабораторных условиях (методику лабораторной обработки воды см. в приложении 1) и уточнять далее по результатам обработки воды на предочистке.

В зависимости от свойств исходной воды и желаемых результатов ее очистки при известковании требуются различные дозы коагулянта. Обычно достаточна доза в пределах 0,25-0,75 мг-экв/л. Дозу приходится увеличивать: при необходимости достичь возможно более глубокого удаления соединений железа из "трудно обезжелезиваемых" вод\*, при высокой окисляемости исходной воды и ее загрязнении промышленными стоками, при известковании вод с малой исходной щелочностью, при известковании высокоцветных вод, используемых далее для подпитки теплосети с открытым водоразбором.

---

\* При современном уровне сведений только экспериментально может быть определено, какая исходная вода попадает под это определение. Обычно это воды, сильно загрязненные промышленными стоками.

В первых трех случаях обычно достаточна доза коагулянта 1 мг-экв/л и редко 1,25 мг-экв/л. В последнем случае требуемая доза иногда достигает 2 мг-экв/л и больше.

12. Применение коагуляции солями железа увеличивает расход извести, кальциевую некарбонатную жесткость, содержание сульфат-ионов (или хлор-ионов при использовании в качестве коагулянта хлорного железа), естественно, сухой остаток воды, т.е. приводит к увеличению расхода реагентов и на известкование, и на последующую ионитовую обработку воды. Поэтому при эксплуатации предочистки следует поддерживать ту минимальную дозу коагулянта, при которой достигается необходимое качество известкованной воды и необходимые свойства шлама, образующего контактную среду в осветлителях, своевременно уменьшая дозу коагулянта при сезонном улучшении свойств исходной воды. Однако в периоды ухудшения качества исходной воды необходимо своевременно увеличивать дозу коагулянта для того, чтобы избежать ухудшения качества известкованной воды, ухудшения условий последующей ионитовой обработки воды, а иногда и ухудшения состояния основного энергетического оборудования.

13. Щелочность известкуемой воды снизится в том случае, если образующиеся  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионы будут удалены в осадок в составе  $\text{CaCO}_3$  [уравнение (9)]. Для этого необходимо, чтобы количество  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов, содержащихся в исходной воде и введенных с известью, было не меньше (при выражении концентрации веществ в эквивалентных единицах), чем количество образующихся  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов:

$$\Delta|\text{CO}_3^{2-}| \leq |\text{Ca}^{2+}|_{\text{исх}} + D_{\text{н}} \quad \text{мг-экв/л. (16)}$$

$\text{CO}_3^{2-}$ -ионы образуются в результате связывания свободной  $\text{CO}_2$  [уравнение (6)] и диссоциации ионов  $\text{HCO}_3^-$  [уравнение (7)]. При диссоциации одного одновалентного  $\text{HCO}_3^-$ -иона образуется один двухвалентный  $\text{CO}_3^{2-}$ -ион, т.е. в эквивалентных единицах количество образующихся  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов будет в два раза больше содержащихся в воде  $\text{HCO}_3^-$ -ионов. Количество образующихся  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов:

$$|\text{CO}_3^{2-}| = |\text{CO}_2|_{\text{исх}} - 2|\text{HCO}_3^-|_{\text{исх}} - 2|\text{HCO}_3^-|_{\text{ост}} \quad \text{мг-экв/л. (17)}$$

Количество  $\text{HCO}_3^-$ -ионов, которое остается в известкованной воде при поддерживаемом значении pH (см. табл.1) -  $|\text{HCO}_3^-|_{\text{ост}}$ , невелико.  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионы расходуются на связывание  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов, и к моменту окончания процесса известкования общая величина карбонатной щелочности (т.е. сумма содержаний ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ ) составит в среднем 0,5 мг-экв/л. Отношение содержания карбонатных и бикарбонатных ионов зависит от pH раствора (см. табл.1) и, например, при pH=10,5 равно 3:2 - при выражении концентраций в грамм-ионах на литр или 3:1 - при выражении концентраций в миллиграмм-эквивалентах на литр. В этом случае при общей остаточной карбонатной щелочности 0,5 мг-экв/л содержание бикарбонат-ионов  $(\text{HCO}_3^-)_{\text{ост}} = 0,125$  мг-экв/л.

Обозначим  $|\text{HCO}_3^-|_{\text{исх}} - |\text{HCO}_3^-|_{\text{ост}} = \Delta|\text{HCO}_3^-|$ .

$\text{CO}_3^{2-}$ -ионы содержатся в исходной воде и, кроме того, поступают в воду с дозируемой известью в количестве, эквивалентном количеству введенных  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов. Последние должны вводиться для:

- связывания свободной  $\text{CO}_2$  [уравнение (6)];
- разложения бикарбонат-ионов [уравнение (8)] в количестве, эквивалентном разности исходного и конечного их содержания;
- разложения коагулянта [уравнение (12)].

Они могут быть также введены при необходимости выделения из воды в составе  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  части (или всех) содержащихся в воде  $\text{Mg}^{2+}$ -ионов [уравнение (10)].



Отсюда в общем случае расчетная доза (стехиометрическое количество) извести определится как:

$$D_{\text{и}} = |\text{CO}_2|_{\text{исх}} + \Delta|\text{HCO}_3^-| + \Delta|\text{Mg}^{2+}| + D_{\text{к}} \quad \text{мг-экв/л, (18)}$$

где  $\Delta|\text{Mg}^{2+}|$  - количество выделяемых  $\text{Mg}^{2+}$ -ионов, мг-экв/л.

Для успешной декарбонизации требуется соблюдения условия

$$|\text{CO}_2|_{\text{исх}} + 2\Delta|\text{HCO}_3^-| \leq |\text{Ca}^{2+}|_{\text{исх}} + |\text{CO}_2|_{\text{исх}} + \Delta|\text{HCO}_3^-| + \Delta|\text{Mg}^{2+}| + D_{\text{к}}$$

или

$$\Delta|\text{HCO}_3^-| \leq |\text{Ca}^{2+}|_{\text{исх}} + \Delta|\text{Mg}^{2+}| + D_{\text{к}} \quad \text{мг-экв/л. (19)}$$

14. В отношении величин требуемых доз извести, режима известкования и применимости известкования для декарбонизации природные воды можно разделить на три группы:

- первая - воды, при декарбонизации которых путем известкования не обязательно выделение  $\text{Mg}^{2+}$ ;
- вторая - воды, при декарбонизации которых путем известкования требуется выделение  $\text{Mg}^{2+}$ ;
- третья - щелочные воды, достаточно полная декарбонизация которых одним известкованием не достигается.

15. Воды первой группы, при декарбонизации которых не обязательно выделение  $\text{Mg}^{2+}$ , пренебрегая значением  $|\text{HCO}_3^-|_{\text{ост}}$  - оно невелико, - можно охарактеризовать как воды, у которых щелочность меньше кальциевой жесткости или, точнее, меньше кальциевой жесткости в сумме с дозой коагулянта:

$$\text{Щ}_{\text{исх}} < |\text{Ca}^{2+}|_{\text{исх}} + D_{\text{к}} \quad \text{мг-экв/л. (20)}$$

Для таких вод неравенство (19) соблюдается при  $\Delta|\text{Mg}^{2+}| = 0$ ;

$$\Delta|\text{HCO}_3^-| \leq |\text{Ca}^{2+}|_{\text{исх}} + D_{\text{к}} \quad \text{мг-экв/л (21)}$$

и, следовательно, выделения  $\text{Mg}^{2+}$ -ионов для декарбонизации воды не требуется.

Для этого случая расчетная доза извести будет равна

$$D_{\text{и}} = |\text{CO}_2|_{\text{исх}} + \Delta|\text{HCO}_3^-| + D_{\text{к}} \text{ мг-экв/л. (22)}$$

Если при обработке таких вод дозировать известь в больших количествах, то  $\text{Mg}^{2+}$ -ионы будут выделяться, но их выделение не будет сопровождаться снижением щелочности и жесткости воды - магниевая жесткость будет лишь заменяться кальциевой. Это - случай взаимодействия извести с "некарбонатной магниевой жесткостью":

16. Воды второй группы, при декарбонизации которых требуется выделение  $\text{Mg}^{2+}$ , пренебрегая значением , можно охарактеризовать как воды, у которых щелочность меньше жесткости, но больше кальциевой ее составляющей или, точнее, больше кальциевой ее составляющей в сумме с дозой коагулянта:

$$Ж_{\text{исх}} > Щ_{\text{исх}} > |\text{Ca}^{2+}|_{\text{исх}} + D_{\text{к}} \text{ мг-экв/л. (24)}$$

Для таких вод неравенство (19) соблюдается только, если  $\Delta|\text{Mg}^{2+}|$  больше нуля и равно

Для этого случая расчетная доза извести должна быть принята большей на величину  $\Delta|\text{Mg}^{2+}|$  и будет равна

$$D_{\text{и}} = |\text{CO}_2|_{\text{исх}} + \Delta|\text{HCO}_3^-| + D_{\text{к}} + \Delta|\text{Mg}^{2+}| \text{ мг-экв/л (26)}$$

или после подстановки значения  $\Delta|\text{Mg}^{2+}|$  по уравнению (25):

$$D_{\text{и}} = |\text{CO}_2|_{\text{исх}} + 2\Delta|\text{HCO}_3^-| - |\text{Ca}^{2+}|_{\text{исх}} \text{ мг-экв/л. (27)}$$

В последнем уравнении отсутствует величина , однако, как видно из исходного неравенства (24), дозирование коагулянта предполагается.

Остаточное расчетное содержание  $\text{Mg}^{2+}$ -иона в известкованной воде для этого случая будет равно:

$$|\text{Mg}^{2+}|_{\text{ост}} = |\text{Mg}^{2+}|_{\text{исх}} - \Delta|\text{Mg}^{2+}| = Ж_{\text{исх}} - \Delta|\text{HCO}_3^-| + D_{\text{к}} \text{ мг-экв/л. (28)}$$

Для случаев, когда коагулянт не дозируется, в уравнениях (20)-(22), (24)-(26), (28) 0.

17. К третьей группе относятся щелочные воды, т.е. воды, у которых избыток содержания ионов  $\text{HCO}_3^-$  по сравнению с жесткостью ( $|\text{HCO}_3^-|_{\text{исх}} > Ж_{\text{исх}}$ ) определяется наличием в воде

ионов или .

Должная декарбонизация щелочных вод при известковании возможна только, если их избыточная щелочность не превышает заметно дозы коагулянта (или вообще невелика, если его не дозируют):

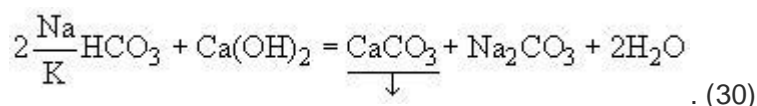
$$\text{Щ}_{\text{исх}} - \text{Ж}_{\text{исх}} \leq \text{Д}_{\text{к}} \text{ мг-экв/л. (29)}$$

В этом случае расчетная доза извести определяется по уравнению (18), а  $\Delta \text{Mg}^{2+} = \left| \text{Mg}^{2+} \right|_{\text{исх}}$ .

При большой исходной избыточной щелочности остаточное ее значение будет

велико:  $\text{Щ}_{\text{ост}} \approx \text{Щ}_{\text{исх}} - \text{Ж}_{\text{исх}} - \text{Д}_{\text{к}}$ .

В результате взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с той долей бикарбонат-ионов, которая определяется присутствием  $\text{Mg}^{2+}$ -ионов (или отчасти  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов) и наличие которой создает избыток щелочности над жесткостью в исходной воде (точнее, жесткостью в сумме с дозой коагулянта), бикарбонат-ионы будут переведены в карбонат-ионы; из последних только половина уйдет в осадок. Величина избыточной щелочности воды в эквивалентных единицах останется прежней, а pH воды возрастет:



Для того, чтобы и в этом случае связать избыток ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , требуется введение в известкуемую щелочную воду  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов в составе нейтральной легкорастворимой соли, например  $\text{CaCl}_2$ . Доза вводимой кальциевой соли в этом случае определится величиной дефицита  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов в исходной воде, если учесть дозу коагулянта и пренебречь остаточным содержанием  $\text{HCO}_3^-$ -ионов:

$$\text{Д}_{\text{CaCl}_2} = \left| \text{HCO}_3^- \right|_{\text{исх}} - \text{Ж}_{\text{исх}} - \text{Д}_{\text{к}} \text{ мг-экв/л. (31)}$$

Такой прием возможен только в том случае, когда повышение сухого остатка известкованной воды допустимо по условиям дальнейшего ее употребления (например, при подпитке теплосети).

Поэтому для декарбонизации щелочных вод на водоподготовительных установках электростанций, как правило, следует применять Н-катионирование в дополнение к известкованию или взамен него в тех случаях, когда питание водоподготовительной установки производится прозрачной подземной водой, водопроводной водой, или в случае предварительной коагуляции сернокислым алюминием воды поверхностного водоисточника.

18. В практике водоподготовки щелочность известкованной воды определяется титрованием пробы воды соляной кислотой с индикаторами фенолфталеином и метилоранжем или смешанным [Л.4]\*.

Рассчитывая компоненты щелочности по результатам титрования, исходят из положения, что наличие в воде гидратов исключает присутствие бикарбонатов и наоборот. Однако это положение условно - в действительности при свойственных известкованной воде значениях pH=9,5+10,5 в ней наряду с  $\text{HCO}_3^-$ -ионами

присутствуют и  $\text{HCO}_3^-$ -ионы.

\* См. раздел Литература, здесь и далее по тексту. - Примечание изготовителя базы данных.

Тем не менее расчет по результатам титрования прост, а получаемые результаты удовлетворяют практическим требованиям регулирования режима известкования воды.

В настоящих Руководящих указаниях гидратной, карбонатной и бикарбонатной щелочностью называются величины, полученные расчетом по результатам титрования; значение pH соответствуют температуре 25°C независимо от того, какова температура подогрева известкуемой воды.

Однако следует иметь в виду, что при возрастании температуры воды величина ионного произведения воды возрастает (при 25°C 10, при 30°C 10, при 40°C 10). Соответственно значение pH уменьшается при сохранении того же значения  $(\text{OH}^-)_a$ , т.е., по существу, гидратной щелочности, которая представляет интерес в качестве основного показателя режима декарбонизации. Следовательно, чтобы сохранить значение  $(\text{OH}^-)_a$ , заданное оптимальным значением pH при температуре 25°C, в случаях измерения pH при большей температуре (°C) требуется поддерживать меньшее значение pH на величину разности (отрицательных логарифмов ионного произведения воды) при температуре 25°C и температуре измерения pH (°C).

Это уменьшение pH составляет приблизительно 0,17 единиц pH для температуры 30°C и 0,47 для температуры 40°C.

19. Минимальное значение щелочности известкованной воды достигается при дозировании извести в стехиометрическом количестве - избыток извести или недостаток ее увеличивают остаточную щелочность. Однако в промышленных условиях в соответствии с возможностями применяемых дозирующих устройств и средств технологического контроля неизбежны некоторые отступления от оптимальной дозы. Попеременная подача извести то с избытком, то с недостатком недопустима: известкованная вода оказывается при этом нестабильной и возникает опасность образования карбонатных отложений на частицах загрузки механических фильтров ("закарбонирование" загрузки).

Поэтому, как правило, известь дозируют с избытком, поддерживая в известкованной воде гидратную щелочность не менее 0,05 мг-экв/л и до 0,3 мг-экв/л. Чем уже пределы фактических значений гидратной щелочности, тем меньше остаточная щелочность и расход реагентов на обработку воды. Желательное значение гидратной щелочности 0,05-0,15 мг-экв/л (т.е.  $0,1 \pm 0,05$  мг-экв/л), значение pH известкованной воды порядка 10,0-10,3 (при температуре измерения 25°C).

При таком, так называемом гидратном, режиме известкования теоретически остаточное содержание магний-ионов (полагая, что  $\text{Mg}^{2+}$ -ионы выделяются только в составе  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) должно быть равно равновесному его значению при данной величине pH:

$$|Mg^{2+}|_{ост} = \frac{2 \cdot 10^{3-2pH} \cdot \Pi P_{Mg(OH)_2}}{K_B^2 f_{Mg^{2+}}} \quad \text{мг-экв/л, (32)}$$

где  $\Pi P_{Mg(OH)_2}$  - произведение растворимости гидроксида магния;

- ионное произведение воды;

$f_{Mg^{2+}}$  - коэффициент активности ионов  $Mg^{2+}$ .

$$\Delta |Mg^{2+}| = |Mg^{2+}|_{исх} - |Mg^{2+}|_{ост} \quad \text{мг-экв/л. (33)}$$

Способ вычисления величины равновесного значения  $|Mg^{2+}|_{ост}$  указан в приложении 2.

Расчетная доза извести (если пренебречь величиной  $(HCO_3^-)_{ост}$ ):

$$D_{и} = |CO_2|_{исх} + \Pi_{исх} + \Delta |Mg^{2+}| + D_{к} + I_{и} \quad \text{мг-экв/л, (34)}$$

где - избыток извести по сравнению со стехиометрическим количеством.

При  $pH=10,0$  0,1 мг-экв/л, при  $pH=10,3$  0,3 мг-экв/л.

Такой режим известкования применяется для вод первой и второй группы, а также при допустимом значении избыточной щелочности в исходной воде третьей группы.

Гидратный режим известкования благоприятен для удаления соединений железа, кремнистых соединений и для осветления воды, поэтому он применяется всегда, когда допустимы возникающие при этом величины  $pH$ .

20. Бикарбонатный режим известкования, при котором бикарбонатную щелочность известкованной воды поддерживают в пределах 0,05-0,15 мг-экв/л, применяют для обработки добавочной воды теплосети с открытым водоразбором, когда хотят исключить последующее подкисление известкованной воды с целью нейтрализации избыточной гидратной щелочности. Допустимое значение  $pH$  известкованной воды в этом случае не более 9,5, расчетные дозы извести определяются по уравнениям (22) и (27), в которых

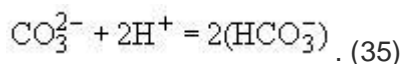
$$\Delta |HCO_3^-| = \Pi_{исх}$$

может быть принято

21. Может быть принят и гидратный режим известкования для обработки добавочной воды теплосети с открытым водоразбором при условии последующего подкисления известкованной воды до значения  $9,5 > pH > 9,0$ . Недостаток такого решения - осложнение схемы установки и технологического процесса из-за необходимости ввода кислоты; преимущества - лучшие условия удаления соединений железа и обесцвечивания воды, легче выдержать заданное нормами значение "карбонатной жесткости"

добавочной воды (не более 0,7 мг-экв/л): при бикарбонатном режиме известкования она определяется суммой бикарбонатной и карбонатной щелочностей, при гидратном - только карбонатной щелочностью.

Следует отметить, что при сколько-нибудь удовлетворительном соблюдении дозы кислоты опасность переокисления воды исключается: в известкованной воде содержание  $\text{H}^+$ -ионов, на связывание которых расходуется кислота, не более содержания карбонат-ионов. При передозировании кислоты даже вдвое излишек ее будет израсходован на перевод  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов в  $\text{HCO}_3^-$ -ионы:



22. Обязательное при известковании перед химическим обессоливанием добавочной воды котлов максимально возможное удаление из вод поверхностных источников кремнекислоты (особенно нереакционноспособной) соединений железа и органических соединений (снижение окисляемости воды) происходит в процессе их коагуляции или в порядке соосаждения с веществами, образующимися при декарбонизации. Необходимость удаления перечисленных примесей сказывается на величине расчетной дозы извести лишь в той мере, в какой она определяет оптимальное по условиям удаления указанных веществ значение pH. Часто для достижения лучшего эффекта очистки воды требуется соблюдать значение pH, равное 10,3 и иногда 10,5. Эта величина должна быть учтена при определении  $\Delta|\text{Mg}^{2+}|$  и в уравнении (34).

Подземные воды иногда содержат заметное количество растворенных соединений железа ( $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  и др.). В таких случаях на их удаление расходуется существенное количество извести и расчетная доза ее должна быть принята большей на величину содержания (в мг-экв/л) соединений железа.

23. Расчетная доза извести должна использоваться при проектировании водоподготовительной установки для определения размеров складов, для выбора устройств реагентного хозяйства, а также при расчете осветлителей. При расчетах следует избегать занижения расчетных значений  $\Delta|\text{Mg}^{2+}|$ . Если они окажутся меньше фактических, то это приведет к снижению надежности работы водоподготовительной установки. Не требуется при определении расчетной дозы извести большой точности. Необходимо лишь, чтобы она не была занижена. Однако не следует при этом и излишне завышать расчетную дозу во избежание увеличения непроизводительных первоначальных затрат на сооружение водоподготовительной установки.

В практике эксплуатации расчетная доза извести может быть использована для предварительного определения условий работы реагентного хозяйства и размеров подачи реагента в осветлитель. Фактически требуемая доза должна быть откорректирована на основе результатов химического анализа известкованной в осветлителе воды и принята такой, при которой соблюдается желаемая гидратная (или бикарбонатная) щелочность известкованной воды.

## II. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ИЗВЕСТКОВАНИЯ

24. На протекание процесса известкования влияют следующие основные факторы: качество исходной воды, температура обрабатываемой воды, использование ранее выпавшего шлама в качестве контактной среды, применение коагулянта и флокулянта.
25. Известкование (как правило, с одновременной коагуляцией солями железа) технологически применимо для предварительной очистки несоленой и несолоноватой природной воды практически любого качества, за исключением вод с большой избыточной щелочностью (см. раздел 1).
26. Для применения известкования благоприятна большая щелочность исходной воды - более 2 мг-экв/л (преимущественно "кальциевая"), малое содержание в воде взвеси (до 100 мг/л) и малая окисляемость (до 10 мг/л), отсутствие или малое содержание загрязнений, вносимых сточными водами.
27. Известкование может применяться и для вод с небольшой (порядка 1 мг-экв/л) щелочностью. В этом случае оно должно рассматриваться как коагуляция воды солями железа с подщелачиванием известью.
28. Целесообразность применения известкования или коагуляции воды сернокислым алюминием должна быть определена в каждом случае технико-экономическим сравнением с учетом качества исходной воды, результатов и надежности очистки воды тем и другим методом, возможности обеспечения реагентами, фактического качества и местных цен на них, условий сброса образующихся осадков и продувочной воды осветлителей и т.п., а также затрат на последующие стадии очистки воды.
29. При подогреве известкуемой воды ускоряются процессы химического взаимодействия и кристаллизации образующихся веществ, уменьшается степень пересыщения раствора, остаточные концентрации приближаются к равновесным, улучшаются условия выделения осадка из-за уменьшения вязкости воды. Вследствие этого снижается остаточная щелочность и содержание других примесей в обработанной воде, интенсифицируются процессы обработки, что позволяет уменьшить расчетную длительность пребывания воды в осветлителе и увеличить допустимую скорость движения воды через осветлитель.
30. Температуру известкуемой воды при приготовлении добавочной воды котлов и теплосетей и питательной воды испарителей следует принимать от  $30 \pm 1$  до  $40 \pm 1$  °С.
- По условиям технологии известкования желателен подогрев воды до  $40 \pm 1$  °С. Повышение температуры подогрева воды с 30 до 40 °С увеличивает скорость стесненного осаждения частиц шлама на 15% [Л.5], что при сохранении других условий позволяет увеличить допустимую скорость движения воды в осветлителях и их производительность. В случае сохранения производительности осветлителей при повышении температуры подогрева с 30 до 40 °С возрастет прозрачность известкованной воды.
31. Температура известкуемой воды должна быть стабильной - колебания ее приводят к возникновению температурных токов в осветлителе и ухудшению результатов осветления воды.
32. Обязательным приемом интенсификации известкования является использование ранее выпавшего осадка (шлама) в качестве контактной среды. Для этого обрабатываемую воду и известь вводят

раздельно в нижнюю часть осветлителя и смешивают между собой в присутствии ранее выделившегося осадка (шлама). Движущаяся снизу вверх вода поддерживает частицы шлама во взвешенном состоянии и контактирует с их поверхностью. Образующиеся при обработке воды труднорастворимые вещества выделяются в основном не в объеме воды, а преимущественно откладываются на поверхности частиц контактной среды.

Вода, представляющая в процессе известкования пересыщенный раствор, быстрее и в большей степени приближается при этом к состоянию равновесия, частицы осадка укрупняются и условия отделения их от воды улучшаются. Использование контактной среды, образованной взвешенным шламом, сокращает требуемую длительность обработки, увеличивает допустимые скорости движения воды в осветлителях, снижает остаточную щелочность, нестабильность воды, ее окисляемость, содержание в ней взвеси и других примесей.

33. Рекомендуется при известковании воды на электростанциях использовать осветлители с контактной средой, образованной хлопьевидным осадком (шламом). Такой шлам характеризуют: губчатое строение частиц и развитая их поверхность, малая их плотность, близкая к единице; большое содержание воды, значительно превышающее вес сухого вещества; относительно малая прочность и малая гидравлическая крупность; высокие адгезионные и сорбционные свойства.

34. В составе хлопьевидного шлама при должных условиях его формирования могут быть выделены все вещества, образующиеся при известковании воды, а также взвесь, содержавшаяся в воде и введенная с известью.

35. Хлопьевидный шлам может быть получен при умеренной интенсивности перемешивания воды с известью (скорость ввода воды в коническую часть осветлителя примерно до 1,5 м/с) и при выделении из воды наряду с соединениями кальция небольших количеств соединений магния. Если последние не выделяются при известковании воды данного качества (см. п.14), то для получения хлопьевидного шлама требуется дозирование коагулянта.

36. Вследствие большой обводненности хлопьевидного осадка (шлама), то есть большого содержания иммобилизованной воды в составе отдельной частицы, и относительно небольшого объемного и весового содержания хлопьев в зоне контактной среды осветлителя для уменьшения расхода продувочной воды осадок подвергают уплотнению в так называемых шламоуплотнителях, включаемых в конструкцию осветлителя. При правильной организации уплотнения шлама весовое содержание сухого вещества в продувочных водах может быть доведено до 7-15%.

37. В определенных условиях известкование воды может проводиться в аппаратах, использующих контактную среду в виде зернистого осадка [Л.6].

Однако такой способ при наличии некоторых преимуществ (малые размеры аппаратов, меньший расход продувочной воды) имеет узкую область применения. Зернистый осадок состоит почти целиком из  $\text{CaCO}_3$ , механические примеси исходной воды и известкового молока, а также продукты коагуляции в его состав не входят, соединения магния кристаллизуются в составе сернистого осадка лишь в небольших количествах (3-5% от общего веса осадка).



Чтобы выделение магния не превосходило указанных размеров, качество исходной воды при гидратном

режиме известкования должно удовлетворять условию:  $\left| \text{Mg}^{2+} \right|_{\text{исх}} \leq 0,2 \text{Щ}_{\text{исх}}$ , а при бикарбонатном -

условию:  $\left| \text{Ca}^{2+} \right|_{\text{исх}} \geq \text{Щ}_{\text{исх}}$ ;  $\left| \text{Mg}^{2+} \right|_{\text{исх}} \leq 5,3 \left| \text{Ca}^{2+} \right|_{\text{ост}}$  (все величины - в миллиграмм-эквивалентах на литр).

При выделении соединений магния в больших количествах они так же, как и исходная взвесь, выносятся с обрабатываемой водой из аппарата. Введение коагулянта при зернистом осадке нецелесообразно, так как хлопья гидроокиси железа перетираются прочными частицами осадка, измельченная взвесь выносится из аппарата и плохо задерживается механическими фильтрами.

Зернистый осадок в качестве контактной среды может быть использован практически только в очень редких случаях для декарбонизации подземных вод с малой магниевой жесткостью. Поэтому указания по применению аппаратов с зернистым осадком не приводятся.

38. Выделение значительной доли карбоната кальция в виде крупнозернистых частиц может иногда происходить и в осветлителях, предназначенных для работы со взвешенным хлопьевидным осадком. Такое явление наблюдается при излишне большой для данного качества исходной воды скорости ввода воды в осветлитель и, следовательно, при избыточной интенсивности перемешивания воды с известью, при неправильно выбранном месте ввода коагулянта и т.п.

Образование твердых и крупных частиц карбоната кальция наряду с выделением других веществ в виде хлопьев недопустимо, так как при этом осветление воды, как правило, оказывается совершенно неудовлетворительным. Поэтому условия формирования осадка должны выбираться и поддерживаться такими, при которых практически все вещества выделяются в виде хлопьев.

39. Введение коагулянта при известковании имеет целью:

- углубление эффекта очистки воды от тех примесей, которые при одном известковании удаляются недостаточно: тонкодисперсных механических примесей (глинистая взвесь), примесей, находящихся в коллоидно-дисперсном состоянии (органические соединения, соединения железа, кремнекислота, особенно нереакционноспособная, и т.п.), веществ, обуславливающих цветность природной воды. Удаление последних требуется при использовании известкованной воды для подпитки теплосети с открытым водоразбором. В этом случае при большой исходной цветности воды иногда требуется применять особо большие дозы коагулянта;

- углубление эффекта декарбонизации вследствие удаления органических примесей исходной воды, задерживающих рост частиц осадка.

Частицы выделяющихся при известковании веществ, укрупняясь от стадии молекулярной до стадии грубой дисперсии, проходят стадии коллоидной дисперсности, и прекращение их роста на этой стадии приведет к тому, что они практически не выделяются из воды. При этом остаточная щелочность и жесткость обработанной воды повысятся. Декарбонизация углубляется также вследствие коагуляции коллоидно-дисперсных частиц образующегося при известковании осадка и выделения их из раствора, а также вследствие увеличения содержания  $\text{Ca}^{2+}$ -иона в известкованной воде и тем самым уменьшения величины равновесного остаточного содержания  $\text{Ca}^{2+}$ -иона, что имеет особое значение при малой жесткости

и щелочности исходной воды (подробнее см. п.46).

40. В воде многих поверхностных источников в период паводка резко снижается щелочность и одновременно увеличиваются содержание взвеси и кремнекислоты (в том числе нереакционноспособной), окисляемость и цветность. Чтобы сохранить при этом требуемый эффект очистки воды обычно бывает необходимо увеличить дозу коагулянта и уменьшить дозу извести. В результате состав и свойства образующегося осадка существенно изменяются. В нем увеличивается доля природной взвеси (до 50% и более от общего веса выделяющегося осадка), увеличивается доля гидроокиси железа (до 15% и более) и уменьшается (до 25% и менее) доля карбоната кальция.

Для того, чтобы сохранить технологические свойства контактной среды, рекомендуется в дополнение к извести и коагулянту вводить в обрабатываемую воду флокулянт. В качестве флокулянта может быть применен ПАА.

Механизм действия ПАА заключается в том, что молекулы этого полимера адсорбируют различные микрочастицы, содержащиеся в воде и образующиеся в процессе известкования и коагуляции. Каждая частица может адсорбироваться несколькими молекулами флокулянта, в результате чего создаются крупные пространственные системы в виде хлопьев. Применение ПАА при известковании обычно позволяет обеспечить осветление воды, но не углубляет эффекта удаления других примесей.

Как правило, ПАА рекомендуется дозировать в паводок. При известковании вод, имеющих малую щелочность и требующих больших доз коагулянта или содержащих много взвеси, может оказаться целесообразным постоянное дозирование ПАА.

Обычная доза полимера (считая на безводный продукт) при известковании - 0,5-1,0 мг/л. ПАА следует вводить по ходу воды позже извести и коагулянта на том уровне по высоте аппарата, где уже завершено перемешивание воды с этими реагентами и образованы хлопья. Разрыв во времени между вводами извести и флокулянта должен быть не менее 2-3 мин и желательно больше.

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

41. Качество известкованной воды надлежит оценивать по следующим показателям:

- щелочность ( мг-экв/л), ее составляющие (гидратная , карбонатная , бикарбонатная мг-экв/л) и величина pH;
- жесткость ( мг-экв/л);
- нестабильность ( мг-экв/л);
- содержание взвеси ( мг/л), прозрачность (по кресту, или по штифту, или по оптической плотности);
- содержание соединений железа ( мкг/л);

- содержание кремнекислоты, в том числе нереакционноспособной;

- окисляемость ( мг израсходованного кислорода на 1 л воды при определении перманганатным методом в кислой среде).

42. Определение показателей, перечисленных в п.41, выполняется по методикам [Л.4].

Общее содержание кремнекислых соединений может быть определено по [Л.4, 7 и 8\*]. Методика определения оптической плотности указана в приложении 3. Нестабильность воды, кроме определения по методике [Л.4], может быть также определена: по разности величин щелочности известкованной воды, отобранной из сборных коллекторов после осветлителей ( $\text{Щ}_{\text{ост}}$ ) \* механических фильтров ( $\text{Щ}_{\text{ост.ф}}$ ); по снижению щелочности закупоренной пробы воды за сутки выдерживания при температуре обработки воды

\* См. раздел Литература. - Примечание изготовителя базы данных.

$$\Delta\text{Щ} = \text{Щ}_{\text{о.нач.}} - \text{Щ}_{\text{о.кон.}}$$

где  $\text{Щ}_{\text{о.нач}}$  и  $\text{Щ}_{\text{о.кон}}$  - величины щелочности соответственно в момент отбора пробы и через сутки, мг-экв/л.

\* Или из магистрали, подающей воду на механические фильтры.

Сосуд, в который помещена отобранная проба, должен быть залит полностью ("под пробку"). Удобно термостатировать пробу, разместив ее на решетке осветлителя. Первый способ определения предназначен для выяснения осредненной нестабильности воды по предочистке в целом; второй - для выяснения нестабильности воды, выдаваемой отдельным осветлителем.

43. Окончательный результат известкования воды определяется величинами перечисленных в п.41 показателей качества воды на выходе из механических фильтров. Те же показатели воды на выходе из осветлителя служат для характеристики эффективности его работы и правильности эксплуатации.

44. Отбираемые на анализ пробы исходной воды и воды на выходе из осветлителя (кроме проб, используемых для определения содержания взвешенных веществ или прозрачности) должны быть перед выполнением анализа профильтрованы через бумажный фильтр. Пробы воды после механических фильтров фильтровать не следует.

45. Особенностью процесса известкования (как и всех методов осаждения) является сильная зависимость результатов очистки воды по всем указанным выше показателям от правильности наладки и ведения процесса. Поэтому при указании возможных результатов очистки воды имеется в виду, что предочистка правильно спроектирована, процесс известкования наложен и водоподготовительная установка правильно эксплуатируется. Если конструктивное решение неправильно или режим известкования не налажен, остаточное содержание примесей может существенно возрасти (в 1,5-3 раза

и даже более по отдельным показателям).

46. Щелочность и стабильность известкованной воды. Теоретически величина щелочности известкованной воды может быть вычислена исходя из допущений, что ионы кальция выделяются в составе  $\text{CaCO}_3$  и что остаточная концентрация  $\text{CaCO}_3$  достигает равновесных значений [Л.6]. В качестве примера на рис.2 представлены результаты расчетов для воды определенного качества.

Рис.2. Зависимость расчетных величин щелочности известкованной воды от pH и  $(\text{Ca}^{2+})_{\text{ост}}$

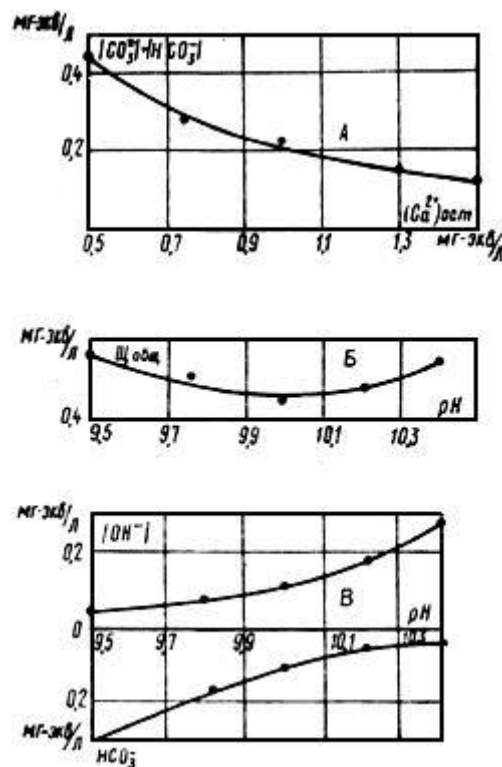


Рис.2. Зависимость расчетных величин щелочности известкованной воды от pH и  $(\text{Ca}^{2+})_{\text{ост}}$

Условия: общие - температура воды 40°C, ионная сила раствора - 4,5·10; для кривых Б и В - доза коагулянта - 1 мг-экв/л, некарбонатная жесткость исходной воды - 0,5 мг-экв/л, для кривой В - содержание карбонат-ионов - 0,14-0,15 мг-экв/л

	20°C	30°C	40°C
Смешанный индикатор	4,5	5,2	5,9
Индикатор метилоранж	38,5	52,4	72,5

В производственных условиях щелочность может быть также больше в случаях несовершенства ведения процесса известкования.

При указанной неизбежности расхождения расчетных величин с фактическим значением щелочности известкованной воды их рассмотрение обнаруживает важные для практики известкования зависимости, которые подтверждаются также и экспериментальными данными:

1. Величина pH определяет значение концентрации  $\text{HCO}_3^-$ -ионов (увеличивается pH, увеличивается, как известно, и содержание  $\text{HCO}_3^-$ -ионов) и отношение концентрации  $\text{HCO}_3^-$ -ионов к концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов (уменьшается pH - возрастает это отношение).

В результате имеется некоторый оптимум значений pH, при котором достигается минимальное значение общей щелочности: общая щелочность при больших значениях pH возрастает за счет увеличения содержания  $\text{HCO}_3^-$ -ионов, а при меньших значениях pH - за счет  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона. Этот оптимум находится в районе значений pH=10,010,2 и может несколько отличаться для разных вод. Практически, чтобы достичь минимальной щелочности, надо обрабатывать воду с минимально возможными избытками извести.

2. С увеличением pH существенно уменьшается "карбонатная" составляющая щелочности. При необходимости получить воду с низкой "карбонатной" щелочностью (включая в это понятие общее содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ ), например при подпитке теплосети с открытым водоразбором, когда признано возможным проводить подкисление известкованной воды, целесообразно известковать воду с относительно большими "гидратами" (0,25-0,3 мг-экв/л; pH=10,310,4).

3. С уменьшением величины pH (ниже примерно 9,8, т.е. при переходе к "бикарбонатному" режиму известкования) остаточная щелочность существенно возрастает за счет увеличения концентрации  $\text{HCO}_3^-$ -ионов. Применяя бикарбонатный режим известкования, следует поддерживать минимально возможные величины "бикарбонатов".

4. Остаточное содержание  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов мало зависит от pH воды (в рассматриваемых пределах значений) и определяется остаточным содержанием  $\text{Ca}^{2+}$ -иона; чем больше величина  $|\text{Ca}^{2+}|_{\text{ост}}$ , тем меньше концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона и зависящая от последней при данном значении pH концентрация  $\text{HCO}_3^-$ -иона).

Чем больше остаточная кальциевая жесткость известкованной воды, тем глубже идет процесс декарбонизации:

$$|\text{CO}_3^{2-}| = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{IP}_{\text{CaCO}_3}}{f_2 |\text{Ca}^{2+}|} \text{ мг-экв/л, (36)}$$

где  $f_2$  - коэффициент активности двухвалентных ионов.

Сугубо приближенно величина остаточного содержания соединений кальция\* в известкованной воде

может быть определена как

$$|Ca^{2+}|_{ост} \approx |Ca^{2+}|_{исх} - |HCO_3^-|_{исх} + |CaCO_3|_p + D_k \quad \text{мг-экв/л, (37)}$$

где  $|CaCO_3|_p$  - растворимость карбоната кальция при данных условиях в воде, не содержащей других примесей. Для температуры 40°C  $|CaCO_3|_p \approx 0,3$  мг-экв/л.

\* Для вод, у которых  $|Ca^{2+}|_{исх} \geq |HCO_3^-|_{исх}$ .

В исходной воде с очень малой некарбонатной жесткостью

$$|Ca^{2+}|_{исх} \approx |HCO_3^-| \quad \text{и} \quad |Ca^{2+}|_{ост} \approx 0,3 + D_k \quad \text{мг-экв/л.}$$

При отсутствии коагуляции  $|Ca^{2+}|_{ост} \approx 0,3$  мг-экв/л, при 0,75 мг-экв/л  $|Ca^{2+}|_{ост} \approx 1$  мг-экв/л.

Таким образом, введение коагулянта в три раза увеличивает остаточное содержание и позволяет уменьшить остаточную карбонатную составляющую щелочности. Повышенные дозы коагулянта способствуют также удалению органических веществ, являющихся стабилизирующими коллоидами по отношению к продуктам известкования. Оба обстоятельства действуют в одном направлении - снижают остаточную щелочность воды. Это объясняет технологическую целесообразность повышения доз коагулянта в период паводка.

Однако увеличение дозы коагулянта приводит к соответствующему увеличению остаточной жесткости известкованной воды и содержания в ней сульфат-ионов. Это увеличение обычно не компенсируется соответствующим снижением щелочности - как правило, абсолютная величина общей жесткости известкованной воды несколько возрастает при увеличении дозы коагулянта. Поэтому к увеличению дозы коагулянта с целью уменьшения остаточной карбонатной (и общей) щелочности следует прибегать только в тех случаях, когда это необходимо, чтобы обеспечить заданное значение щелочности известкованной воды и добиться стабильности известкованной воды. Стабильность известкованной воды может иногда оказаться недостаточной при неблагоприятных условиях выделения образующегося карбоната кальция из-за малой исходной щелочности (малый "кристаллизационный напор") в сочетании с большим содержанием органических загрязнений, что характерно для периода паводка. Повышение дозы коагулянта и доведение величины  $(Ca^{2+})_{ост}$  приблизительно до 1,0-1,5 мг-экв/л обычно позволяет достичь нужной стабильности известкованной воды.

Примерные значения щелочности известкованной воды, достигаемые на выходе из механических фильтров правильно налаженных и эксплуатируемых водоподготовительных установок при подогреве воды до 30-40°C,

известкованная вода должна быть практически стабильна. Обычно значение находится в пределах 0,05-0,1 мг-экв/л, редко достигая 0,15 мг-экв/л. Значение больше 0,15 мг-экв/л недопустимо и свидетельствует о плохой эксплуатации водоподготовительной установки или о неправильном ее конструктивном

решении.

47. Содержание взвеси в воде на выходе из осветлителя обычно не должно превышать 10 мг/л, в отдельные периоды допускается увеличение до 20 мг/л. На выходе из механических фильтров содержание взвеси должно быть не более 2 мг/л.

48. Жесткость воды может быть определена по уравнению

$$Ж_{ост} = Ж_{исх} - Щ_{исх} + Щ_{ост} + Д_{к} \text{ мг-экв/л. (38)}$$

Из уравнения видно, что если при малой исходной некарбонатной жесткости и малой щелочности требуется большая доза коагулянта (что характерно для периода паводка), то жесткость известкованной воды может оказаться больше исходной. Например (все величины в миллиграмм-эквивалентах на литр):

$$Ж_{исх} = 1,75 ; \quad Щ_{исх} = 1,65 ; \quad Щ_{ост} = 0,7 ; \quad Д_{к} = 1,25 ;$$

$$Ж_{ост} = 1,75 - 1,65 + 0,7 + 1,25 = 2,05 > 1,75$$