



УДК 628.16:621.9.048.161

**STUDY OF THE INFLUENCE OF PRE-CAVITATION ULTRASONIC OF
TECHNICAL WATER TREATMENT ON THE DEPOSITS OF CaCO_3
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОКАВІТАЦІЙНОЇ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ
ТЕХНІЧНОЇ ВОДИ НА ВИДІЛЕННЯ CaCO_3**

Kochmarskii V.Z./Кочмарський В.З.*c.f.-m.s, prof./к.ф.-м.н., проф.*

ORCID:0000-0003-2036-8841

Kostiuk O.P./Костюк О.П.*c.t.s., as.prof./к.т.н., доцент,***Tymeichuk O.Y./Тимейчук О. Ю.***c.t.s., as.prof./к.т.н., доцент,***Kuba V.V./Куба В.В.***Senior Lecturer/ст. викладач,**National University of water and environmental engineering,**Rivne, Soborna 11, 33028,**Національний університет водного господарства та природокористування,**Рівне, Соборна 11, 33028.*

Анотація. Досліджувався вплив докавітаційного ультразвукового (УЗ) поля з частотою 22.4 кГц на технічну воду, що знаходилася у ванні з полем. Визначали вплив поля на рСа та рН в процесі кристалізації CaCO_3 , який ініціювався неперервним дозуванням NaOH. Впливу УЗ поля на вимірювані величини не виявлено. Зміни даних в досліджуваних та контрольних зразках знаходились в межах похибки вимірювання $\approx 2\%$. Отже прилади проти накипної обробки води, дія яких ґрунтується на впливі докавітаційного УЗ поля, скоріш за все не будуть ефективними.

Ключові слова: технічна вода, ультразвукове поле, проти накипна обробка, кристалізація CaCO_3 .

Проблема твердих відкладень на поверхнях теплопередачі обговорюється в теплоенергетиці з кінця ХІХ ст., тобто від початку її інтенсивного розвитку. Причиною є суттєве зниження коефіцієнта теплопередачі теплообмінників, покритих відкладеннями і пов'язана з цим перевитрата палива [1]. На сьогодні актуальність цієї проблеми зростає з врахуванням додаткової емісії в атмосферу парникових газів внаслідок зниження ККД котельних установок, забруднених відкладеннями [2-4].

Для запобігання відкладенням та очистки від них обладнання використовують механічні [1], хімічні та безреагентні способи, що ґрунтуються на дії різних фізичних полів в т.ч. ультразвукових [1,3-5].

В роботі досліджувалася УЗ обробка технічної води з параметрами показаними в таблиці 1. Схема установки для дослідження впливу УЗ поля показана на рисунку 1.

Установка складається з термостатованої вимірної комірки у якій розміщені давачі, циркуляційного насоса, ванни для обробки води об'ємом $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ з УЗ генератором та давачів температури t_1 та t_2 . Тривалість обробки у докавітаційному режимі приймалась 20с. Дослід починався зі стабілізації температури та циркуляції води після включення УЗ генератора з частотою 22.4 кГц. Циркуляція води забезпечувалась перестальтичним насосом НП-1м



через силіконову трубку $D = 6$ мм.

Таблиця 1 - Параметри якості води

| N/пп | Параметр, який визначають | Один. вимірювання | Значення |
|------|---|------------------------|----------|
| 1 | Кальцій, | мг-екв/дм ³ | 3.70 |
| 2 | Магній, | мг-екв/дм ³ | 2.00 |
| 3 | pH, | од. | 7.30 |
| 4 | Калій + натрій | мг-екв/дм ³ | 2.60 |
| 5 | Лужність, за фен. фт. | мг-екв/дм ³ | 0.00 |
| 6 | Лужність, за метил. ор. | мг-екв/дм ³ | 6.70 |
| 7 | Хлориди (Cl ⁻), | мг-екв/дм ³ | 0.39 |
| 8 | Сульфати (SO ₄ ²⁻) | мг-екв/дм ³ | 1.24 |
| 9 | Двооксид вуглецю (CO ₂), | ммоль/дм ³ | 0.71 |
| 10 | Кисень (O ₂), | мг/дм ³ | 6.00 |
| 11 | Ел. провідність, | мкСм/см | 750 |
| 12 | Розчинений хлор | мг/дм ³ | 0.10 |

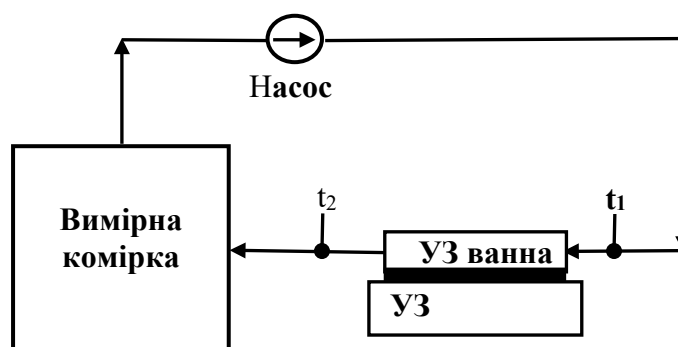


Рисунок 1. Схема установки для УЗ обробки води.

Обробка виконувалася почергово – дослід з УЗО, наступний без. Всього зроблено чотирнадцять серій експериментів, що включали по 500 вимірів з інтервалом опитування датчиків $\Delta t = 10$ с. Експерименти повторювалися за різних погодних та сезонних умов. Впливу зовнішніх умов на результати вимірів не виявлено.

Вимірювання параметрів: рСа, рН та температури велось в автоматичному режимі з використанням комплексу АКВА, див. [6]. Калібрування датчиків виконували перед кожним дослідом, а відповідні параметри визначались за лінійною регресією. Всі процедури первинної обробки даних, включно з температурною корекцією, виконувалися за заданою програмою. Періодично, впродовж дослідів, робився контроль показів датчиків за еталонними розчинами.

Для ініціації кристалізації після запису калібрувальних даних і надалі аж до закінчення дослідів насосом НП-1М в комірку дозувався розчин NaOH (0.5Н) з витратою 3.61 мкл/с. Маточний розчин в комірці впродовж дослідів безперервно перемішувався.

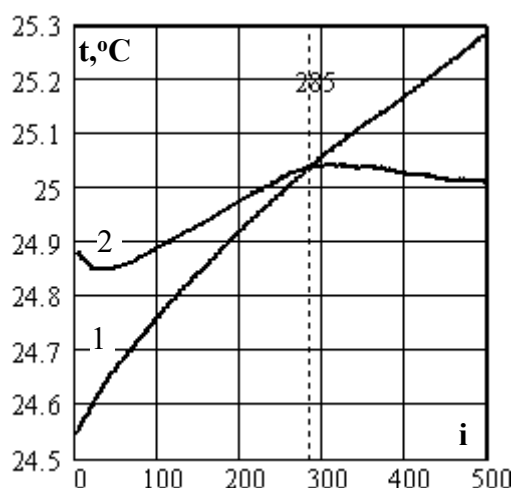


Рисунок 2. Залежність температури у вимірній комірці: 1– оброблена вода; 2- необроблена; інтервал між вимірами $\Delta i=1$ відповідає $\Delta t = 10$ с.

Враховано, що іонселективним електродам та електрохімічним давачам властиві флуктуації початкового сигналу. Їх усували усередненням по 7÷10 серіях вимірів. Тому ефекти УЗО шукали, порівнюючи середні значення за 7 серій, що включали по 500 опитувань давачів.

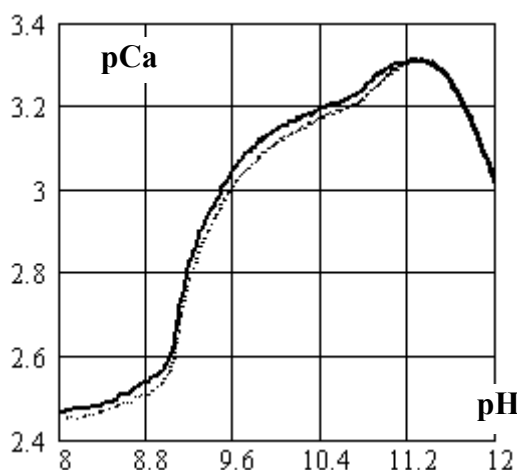


Рисунок 3. Залежність pCa від pH. Суцільна крива – оброблений розчин; пунктирна – контроль. Бачимо що найбільші відхилення на ділянках з помітною різницею температур, див. рисунок 2.

Важливим фактором при використанні УЗО є зміна температури досліджуваного розчину, що виникає внаслідок дисипації енергії звукових хвиль. Режим стабілізації температури підбрано так, щоб незважаючи на ріст температури внаслідок обробки, різниця температур води $t_2 - t_1$ до і після обробки не перевищувала 0.6°C . Для необробленої води відхилення від середньої температури не перевищувало 0.1°C . Криві залежностей температури обробленої та необробленої водних систем у вимірній комірці впродовж дослідження показані на рисунку 2. Бачимо, що відхилення температури досліджуваних та контрольних зразків не перевищує 0.3°C .

Одним з основних ефектів ультразвукової обробки (УЗО) вважається вплив поля на процес виділення твердого карбонату кальцію з водних розчинів



при зміні рН розчину [3,6-10]. Тому пошук такого впливу був одним з важливих напрямів дослідження в роботі. Залежності рСа від рН обробленої та контрольної систем, усереднені по семи серіях вимірів, представлені на рисунку 3.

Бачимо, що експериментальні криві концентрації кальцію впродовж кристалізації CaCO_3 , для обробленої та контрольної систем дуже близькі. Як показує аналіз, у всьому діапазоні зміни відносна різниця не перевищує 1.5%, тобто знаходилася в межах похибки вимірювань. Зауважимо, що дисперсії кривих, отриманих з оброблених та контрольних розчинів, практично однакові.

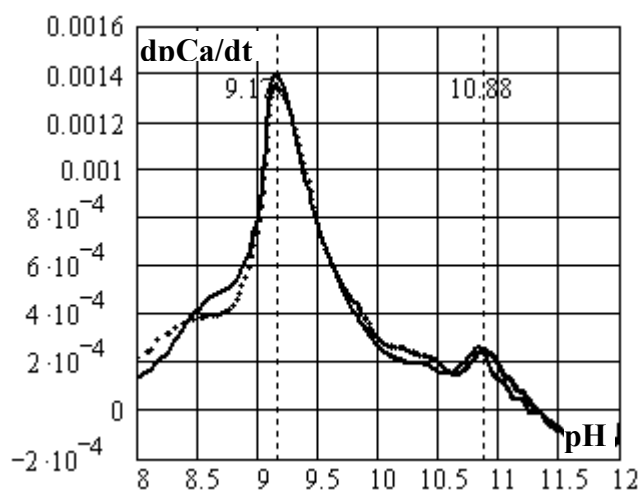


Рисунок 4. Залежність похідної рСа від рН. Суцільна крива оброблений розчин, пунктирна - контроль. Як і в рисунку 3 різниця найбільша в околі відхилення температур.

Більш детальну інформацію про кінетику кристалізації можна отримати з похідної концентрації кальцію по часу досліду як функції рН, див. рисунок 4.

З неї бачимо, що кристалізація CaCO_3 починається при рН = 8.9 де похідна рСа різко зростає, досягаючи максимуму при рН = 9.17. Це означає, що саме при цьому рН відбувається максимальна витрата іонів Са для утворення CaCO_3 . Другий пік витрати кальцію відповідає рН = 10.88 і вірогідно зв'язаний з утворенням $\text{Mg}(\text{OH})_2$, оскільки давач Ca^{2+} має низьку селективність щодо іонів Mg фіксуючи спільну концентрацію іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} .

З рисунків 4 та 3 бачимо, що УЗО майже не впливає на форму кінетичних кривих.

Тобто кінетика виділення твердого CaCO_3 практично не чутлива до впливу доквітаційного УЗ поля.

Наступний тест стосується порівняння даних щодо рН при кристалізації з УЗ полем та без нього [11,12]. При кристалізації CaCO_3 виділяється двооксид вуглецю і його гідратація змінює рН системи. Тому зміни швидкості кристалізації, чи швидкості гідратації CO_2 можуть бути індикаторами ймовірного впливу УЗО на процеси в гідрокарбонатних системах, оскільки рН є від'ємним десятковим логарифмом концентрації H^+ .

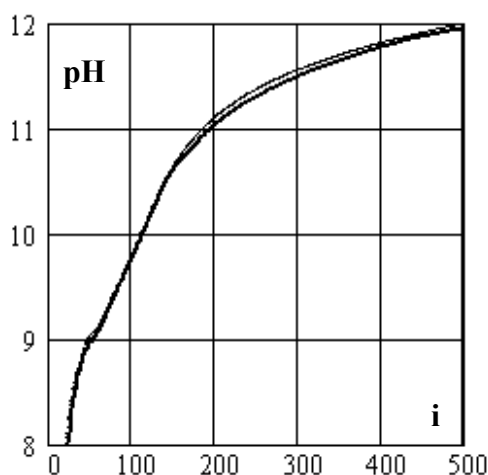


Рисунок 5. Залежність рН розчинів обробленого - суцільна крива та необробленого – пунктирна - від номеру виміру i . Інтервал між вимірами $\Delta t = 10$ с.

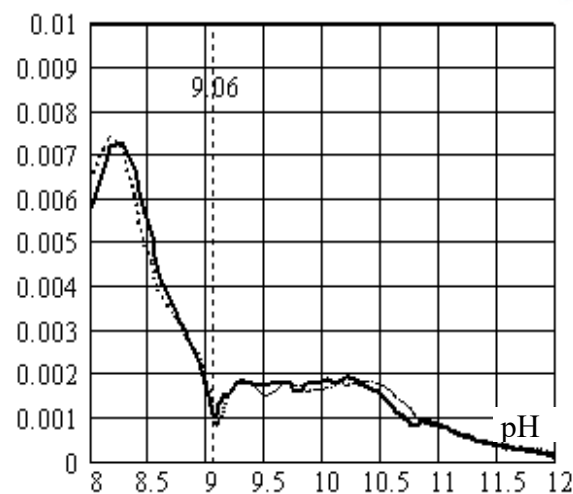


Рисунок 6. Залежність від рН похідної по часу від рН води. Максимум виділення CO_2 відповідає $\text{pH} = 9.06$. Зона подальшого закислення відповідає $\text{pH} > 10.5$. Інші позначення такі ж як на рисунку 3.

Результати вимірювань рН в процесі кристалізації з УЗ полем та без нього показані на рис. 5. Дані на рисунках усереднені в межах 7-ми серій вимірювань.

Ділянка перегину в околі $i = 58$ та $\text{pH} = 9.0$ на кривих відповідає початку кристалізації CaCO_3 , що супроводжується інтенсивним виділенням CO_2 . Як і середні значення pCa , величини рН оброблених і необроблених розчинів дуже близькі. Невелике відхилення спостерігається для $i > 180$ тобто там, де помітна різниця температур.

Залежність кінетичних кривих для рН показана на рисунку 6. Вони теж дуже близькі між собою у всьому діапазоні зміни рН, а різниця не перевищує дисперсії у межах серії вимірювань.

Тому доводиться констатувати, що *дослідження зміни рН не дають статистично значимого впливу докавітаційного УЗ поля на процес кристалізації карбонату кальцію з технічної води і прилади, робота яких ґрунтується на докавітаційному режимі обробки, не можуть бути ефективними щодо зміни швидкості виділення CaCO_3 .*

Висновки

1. Кінетика кристалізації карбонату кальцію визначена за змінами pCa та рН, практично не чутлива до ультразвукової обробки води у докавітаційному режимі.

2. Прилади, робота яких ґрунтується на УЗО в докавітаційному режимі, не можуть бути ефективними щодо протидії відкладенням CaCO_3 на технологічному, зокрема теплообмінному обладнанні.

Література

1. Кочмарський В.З., Поспелов Д.Н. Предотвращение загрязнений и очистка от них теплообменных аппаратов-охладителей электростанций и промышленных предприятий. Знание. Киев, 1990, 20с.



2. Кочмарський В.З., Костюк О.П. Тимейчук О.Ю. Відкладення у водогрійних котлах та їх наслідки. Вісник НУВГП, вип. 3(95). Рівне 2021. С. 75-84.
3. Гаєвський В.Р., Кочмарський В.З. Підвищення ефективності оборотних систем охолодження мінімізацією кальцій-карбонатних відкладень. Рівне: НУВГП, 2018. 154 с. ISBN 978-966-327-383-9.
4. Гаєвський В.Р., Кочмарський В.З., Филипчук В.Л. Вплив ефективності роботи оборотних систем охолодження ТЕС на величину викидів діоксиду азоту. Матеріали міжнародного екологічного форуму «Еко Форум – 2021». 14-16.09. 2021р., м. Запоріжжя.
5. Kochmarskii V. Magnetic Treatment of Water: possible Mechanisms and Conditions for Applications. Magnetic and Electrical Separation, 1996, v. 7, pp. 77 – 107.
6. Kochmarskii V., Melnyk V. Formation of calcium carbonate from model solutions. Theoretical and experimental investigations. Scientific development and achievements. Wenlock Road, London, UK N1 7GU, 2018, v. 4, Pp. 138-155. ISBN 978-1-9993071-0-3.
7. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. Київ, Наукова думка, 1991, 312 с.
8. Кочмарський В.З. Абсорбція діоксиду вуглецю водними розчинами // Вісник УДУВГП, 2003, вип. 3(22). С. 173 – 182.
9. Кочмарський В.З., Гаєвський В.Р. Дослідження кінетики розчинення і дегазації вуглекислоти у водних системах // Вісник УДУВГП, 2002, вип. 5(18). – С. 95 – 105.
10. Reddi M.M., Gaillard G.H. Kinetics of calcium carbonate (calcite) – seeded crystallization influence. J. of Col. and Interface Science. 1981. 80, N1, p.p. 171 – 178.
11. Nult J., Karpinsky P. Determination of individual rate constants of reaction and steps from over-all crystal grows coefficient. 1977. Krystal and Technic. 12. P.p. 1239 – 1241.
12. Васина Л.Г., Богловский А.В., Календарев Р.Н. Изучение кинетики образования карбоната кальция в закрытой системе. Тр. МЭИ, 1980. Вып. 466. С. 53 – 56.

Abstract. The effect of a pre-cavitation ultrasonic (US) field with a frequency of 22.4 kHz on technical water in a tub with a field was investigated. We determined the effect of the field on pCa and pH in the process of crystallization of CaCO₃, which was initiated by continuous dosing of NaOH into the water under study. The influence of the ultrasound field on the measured values was not detected. Data changes in the tested and control samples were within the measurement error of ≈2%. Therefore, antiscaling water treatment devices, the action of which is based on the influence of the precavitation ultrasound field, most likely will not be effective.

Key words: technical water, ultrasonic field, antiscaling treatment, crystallization of CaCO₃.