

FYZIKÁLNA ÚPRAVA VODY V PRIEMYSELNÝCH PREVÁDZKACH ČASŤ I.: HOMOGENNÁ A HETEROGENNÁ TVORBA ZÁRODKOV CaCO_3

EUDMILA PAULOVÁ - ALENA PAULIKOVÁ

THE PHYSICAL WATER TREATMENT IN INDUSTRIAL OPERATIONAL PLANTS PART I.: HOMOGENEOUS AND HETEROGENOUS PRECIPITATION OF CaCO_3

ABSTRAKT

Aby voda používaná v priemysle spĺňala normou a legislatívou požadované kritéria, je nutné ju pred vstupom, v procese a na výstupe upravovať. Metódy úpravy sa rôznia podľa používaného princípu na: fyzikálne a chemické. Z hľadiska environmentálneho prístupu je preferovaná najmä fyzikálna metóda úpravy. Čo je podmienené oveľa menšími prevádzkovými nákladmi ako sú pri chemických metódach. Jedným z dôvodov preferovanosti aplikácie fyzikálnej metódy úpravy vody je tvorba vodného kameňa.

KLúčové slová: úprava vody, zrážanie

ABSTRACT

The methods of water treatment are various according to applied principles: physical and chemical. Physical methods of treatment are preferred from point of environmental view as well as chemical methods are more expensive. Creation of limestone is one of main reasons for an application of physical method water treatment.

Key words: water treatment, precipitation

ÚVOD

Trendom na celom svete je šetrenie vodných a energetických zdrojov. Priemyselné podniky sa usilujú síce tiež šetriť tieto zdroje, ale ich prvoradá stimul nie je chrániť zásoby vody pre nasledujúce generácie, ale znížiť vstupné finančné náklady vo vlastnej výrobe. Ak by čerpanie a používanie vodných a energetických zdrojov v priemysle bolo bezplatné a neobmedzené len veľmi málo firiem by limitovalo svoju spotrebu pod vplyvom environmentálnej morálky. Náklady by sa „zúžili“ na investičné, prevádzkové a servisné náklady používaných zariadení.

Ale toto tvrdenie je veľmi zjednodušené. Pri používaní zdrojov je určujúcim kritériom kvalita odoberanej vody ako aj kvalita odpadovej vody, ktorá môže byť po úprave vypustená do recipienta. Ak uvažujeme o energetických zdrojoch, tak uvažujeme aj o energetickej efektívnosti a odpadovom teple, ktoré vzniká pri využívaní daného zdroja.

1 PROCES KRYŠTALIZÁCIE

Proces tvorby vodného kameňa je dôsledok toho, že prebieha tvorba zárodkov a rast kryštálov, ktoré spôsobujú tvrdosť vo vode ako aj vo vodných roztokoch. Spúšťačom procesu kryštalizácie je presýtenie, tzn. zvýšenie skutočnej koncentrácie kryštalizujúcej látky nad jej rovnovážnu rozpustnosť v danom roztoku.

Termodynamický stav roztoku tvorí a určuje jeho štruktúru. Teda, pri kryštalizácii prebieha zmena štruktúry roztoku. Pomocou zmeny štruktúry roztoku, môžeme zmeniť kinetiku (rýchlosť) kryštalizácie. Ak soľ, ktorá iniciuje tvorbu vodného kameňa, kryštalizuje v rôznych kryštalografických modifikáciách, potom zmenou štruktúry roztoku, môžeme vyvolať kryštalizáciu danej kryštalografickej modifikácie, [1].

Pri homogénnej kryštalizácii je rýchlosť rastu kryštálov vyššia ako pri tvorbe zárodkov. Avšak, pri heterogénnej kryštalizácii je to naopak. Rýchlosť tvorby zárodkov môže dosahovať 103 až 104 násobok rastovej rýchlosti. Homogénna kryštalizácia je kryštalizácia v celom objeme daného roztoku, kým heterogénna je lokalizovaná na povrchu, napr. vnútorný povrch potrubia.

2 INKRUSTÁCIA

Prvou a hlavnou príčinou tvorby vodného kameňa s tzv. spätnou rozpustnosťou je uhličitan vápenatý, CaCO_3 . So stúpajúcou teplotou jeho rozpustnosť klesá. Jej konkrétna hodnota v rozsahu teplôt roztoku $20^\circ\text{C} \div 200^\circ\text{C}$ dovoľuje s presnosťou $\pm 0,031$ mg/l vypočítať rovnicu (1), **Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.:**

$$R_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{2,684 \cdot 10^{-3} \cdot t \cdot e^{(-0,05064 \cdot t)}}, \quad (1)$$

kde

t - teplota [$^\circ\text{C}$],

R_{CaCO_3} - rozpustnosť [mg/l].

Na povrchu potrubia výmenníka je teplota vyššia ako v objeme kvapaliny a to znamená aj vyššie nasýtenie, rovnica (2):

$$\Omega = \frac{C_{\text{CaCO}_3}}{R_{\text{CaCO}_3}}, \quad (2)$$

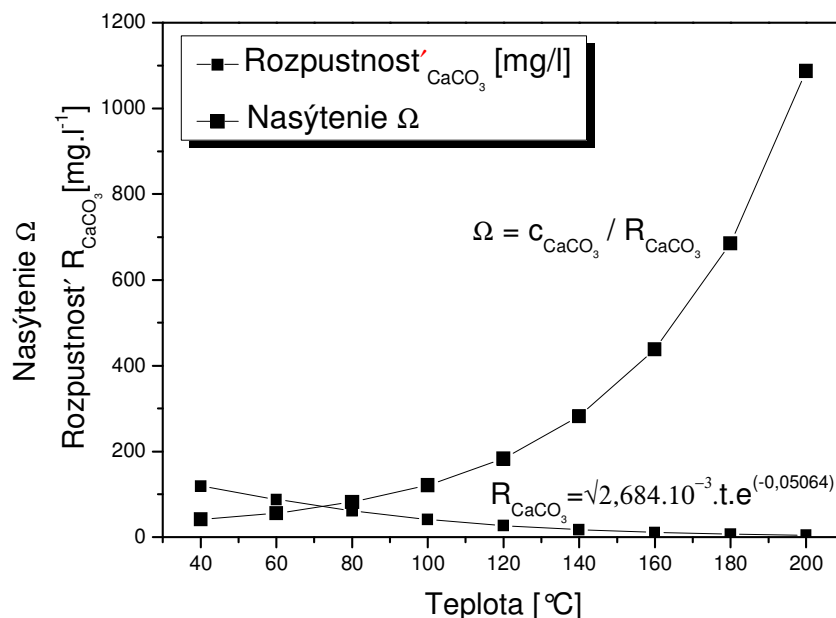
kde

Ω - nasýtenie, [bezrozmerná veličina],

C_{CaCO_3} - skutočná koncentrácia v roztoku, [mg/l].

Uhličitan vápenatý kryštalizuje v najčastejšie sa vyskytujúcich kryštalografických modifikáciách, napr. ako kalcit, aragonit a vaterit.

Rozpustnosť R_{CaCO_3} uhličitanu vápenatého, ktorý spôsobuje tvrdosť vody sa ohrevom vody znižuje, ale nasýtenie Ω narastá, ako je názorne ilustrované v Obr.1. Pre výpočet nasýtenia je potrebné poznať počiatočnú koncentráciu uhličitanu vápenatého vo vode, ktorá sa môže rôzniť napr. v závislosti od geologického podložia.



Obr.1 Rozpustnosť uhličitanu vápenatého vo vode

Avšak, ak posudzujeme proces kryštalizácie komplexne je nutné uvažovať o ďalších faktoroch, ktoré vplývajú na tvorbu vodného kameňa.

2.1 HYDRODYNAMICKÝ FAKTOR

Hrúbka vrstvy kryštalických zárodokov vodného kameňa na vnútornej stene potrubia je ovplyvňovaná hydrodynamickým faktorom, teda prietokovou rýchlosťou v potrubí. Ideálnym stavom je neexistencia vrstvy kryštalických zárodokov, ktorá by bránila prestupu tepla medzi objemom kvapaliny a stenou potrubia. Prietok vody cez potrubie evokuje vznik hydrodynamického pulzovania s frekvenciou podľa rovnice (3):

$$f_{hp} = 0,103 \cdot Re^{0,515} \cdot \left(\frac{v_{pt}}{d} \right), \quad (3)$$

kde:

f_{hp} – frekvencia hydrodynamického pulzovania, [1/s]

Re – Reynoldsovo číslo,

v_{pt} – rýchlosť pohybu tekutiny, [m/s]

d – priemer potrubia, v ktorom preteká kvapalina, [m].

Frekvencia hydrodynamického pulzovania je priamoúmerná od rýchlosti prúdenia kvapaliny. Pulzovanie bráni zachytávaniu kryštálikov na vnútornom povrchu potrubia.

2.2 POVRCHOVÝ FAKTOR

Tvorba zárodkov nemôže byť iniciovaná ľubovoľným povrchom. Na povrchu musia byť aktívne centrá, tvorené energeticky rôznorodými časticami. V kryštalickej mriežke sa objavujú poruchy materiálu. Na prvom mieste sú to dislokácie. Parametre kryštalickej mriežky materiálu povrchu a látky, ktorá na ňom kryštalizuje sa nesmú odlišovať o viac ako o 20 % na základe princípu štruktúrno-geometrickej podobnosti. Heterogénny povrch môže slúžiť ako matrica, ktorá formuje kryštálik soli. Hlavným spúšťačom je nasýtenie roztoku. So zvyšujúcou sa koncentráciou začína povrchová kryštalizácia solí, [3].

Povrchový faktor sa podieľa na kvalite aktivity vnútorného povrchu potrubia charakterizovaný parametrom kryštalografickej nerovnomernosti v rovnici (4):

$$\rho = \frac{|\rho_{\text{podložia}} - \rho_{\text{kryšt.látka}}|}{\rho_{\text{kryšt.látka}}} = \frac{|\rho_{\text{podložia}} - 1|}{\rho_{\text{kryšt.látka}}} = \left| 1 - \frac{\rho_{\text{kryšt.látka}}}{\rho_{\text{podložia}}} \right|, \quad (4)$$

kde:

$\rho_{\text{podložia}}$ – je parameter „a“ kryštalickej mriežky podložia (vnútorný povrch potrubia),

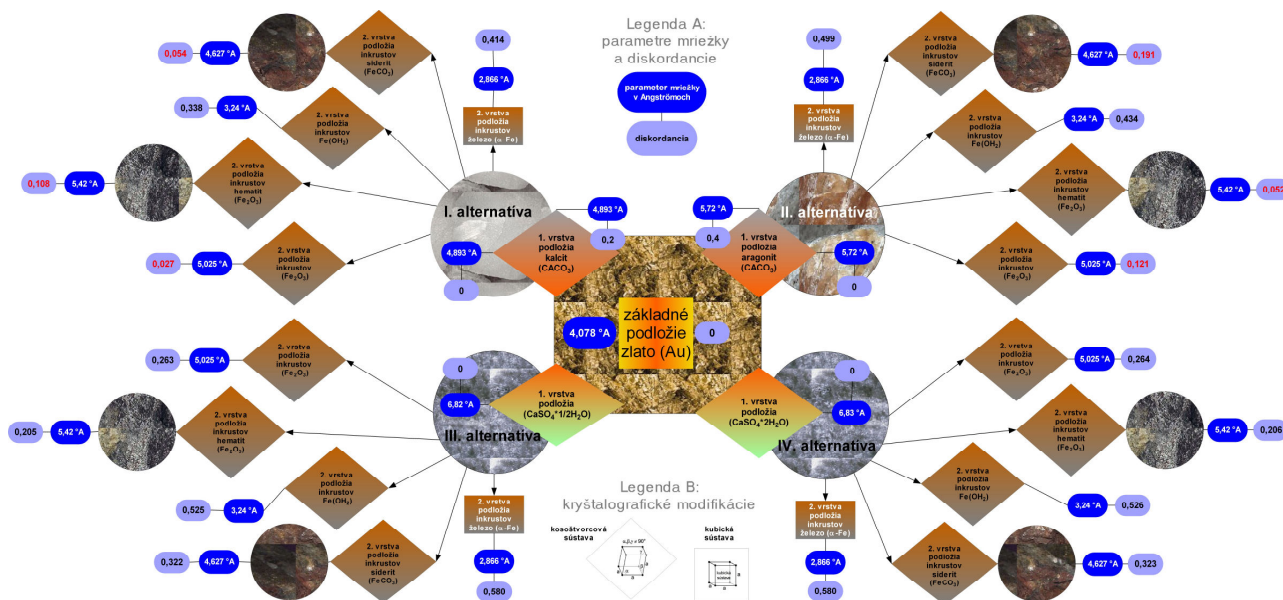
$\rho_{\text{kryšt.látka}}$ – parameter „a“ kryštalickej mriežky kryštalizujúcej látky (uhličitan vápenatý).

2.3 MATERIÁL POTRUBIA

Materiál potrubia distribučného systému pre médium nehrá takú dôležitú rolu ako predchádzajúce dva faktory, ale ak je jeho konštrukčný materiál oceľ potom sa môže jeho vnútorný povrch pokrývať vrstvou FeCO_3 , Fe_2O_3 a $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ak distribučné médium je voda, potom sa môžu vyskytnúť na povrchu aj CaCO_3 a CaSO_4 , ktorý môže kryštalizovať vo forme anhydridu, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ alebo ako $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Na Obr.2 sú zobrazené chemické vzorce, kryštalografická modifikácia kosoštvorcovej sústavy (pričom kryštály kubickej sústavy sú na tomto obrázku len pre $\alpha\text{-Fe}$ a Au), parameter zrnka v nanometroch a kryštalografická diskordancia.

Podľa tejto diskordancie na povrchu Fe alebo Au nemôže kryštalizovať ani jedna soľ, ktorá spôsobuje tvrdosť vody, pretože jej hodnota je väčšia ako 0,2 (menšie hodnoty sú v obrázku označené červene). Tiež kryštalografické sústavy sedimentov Fe a Au sú rozdielne.



Obr.2 – Štrukturálne parametre a diskordancia vybraných kryštálov

Podľa fyzikálnych zákonitostí z Obr.2 by sa uhličitanové usadeniny nemali na povrchu ocele a zlata vôbec vytvárať, ale napriek tomu sa na oceľovom povrchu bežne vyskytujú. Jednou z príčin je prítomnosť rozpusteného CO_2 a O_2 , ktoré vyvolávajú oxidáciu železa. Už minimálny obsah tohto plynu vo vode vyvoláva na oceľovom povrchu vnútorného potrubia tvorbu sideritu.

3 OPATRENIA NA ZABRÁNENIE TVORBY SEDIMENTOV

Najúčinnnejšie je aplikovať opatrenia na zabránenie tvorby sedimentov okamžite na vstupe do distribučného potrubia. To je možné pomocou:

- odplyňovania, tzn. odstránenie CO_2 , napr. metódou stripovania vzduchom,
- znižovania koncentrácie iónov Ca a Mg pomocou chemického čistenia vody alebo iónovou výmenou,
- zvýšenia frekvencie hydrodynamických pulzov, čím sa zväčší pravdepodobnosť odstránenia mikrokryštálikov CaCO_3 z vnútorného povrchu potrubia,
- zabezpečenia kryštalizácie CaCO_3 vo forme aragonit,
- pokrytia vnútorného povrchu potrubia látkou, ktorá je inertná k CO_2 a O_2 alebo takou, ktorá má veľkú kryštalografickú diskordanciu voči kalcitu.

4 ZÁVER

Pre priemyselné odvetvia je aplikácia týchto opatrení neustálou výzvou v boji proti tvorbe vodného kameňa. Technológia, ktorá je schopná tiež efektívne pomôcť vyššie uvedených opatreniam je aplikácia magneticko-hydrodynamickej rezonancie pre úpravu H₂O a jej roztokov. Touto technológiou sa bude zaoberať ďalšia časť série príspevkov o úpravách vôd v priemyselných prevádzkach v strojárskych podnikoch.

LITERATÚRA

- [1] Hudson J.B., Sandejas J.S. «J. Vac. And Technolog.», 1967, v.4, №5, p. 617 - 632.
- [2] Присяжнюк В.А., Научно-технический отчет по теме «Усовершенствовать и внедрить технологическую схему и аппаратурное оформление процесса химводоочистки». - Харьков: ИПМаш АНУ, 1994. - 96 с.
- [3] <http://www.orion.com.ua/production18.htm>, 14.marca 2009 o 17:00.
- [4] Jian-ming Zheng - Adam Wexler - Gerald H. Pollack.: Effect of buffers on aqueous solute-exclusion zones around ion-exchange resins. Journal of Colloid and Interface Science, Vol:332, Issue 2, 2009, p.511-514

ADRESA AUTOROV

Ing. Ľudmila Paulová, Katedra environmentalistiky a riadenia procesov, Park Komenského 5, 041 87 Košice, E-mail: ludmila.paulova@tuke.sk

doc. Ing. Alena Pauliková, PhD., Katedra environmentalistiky a riadenia procesov, Park Komenského 5, 041 87 Košice, E-mail: alena.paulikova@tuke.sk

RECENZENT

RNDr. Miroslav Rusko, PhD., MTF STU Trnava, Katedra environmentálneho a bezpečnostného inžinierstva, Botanická 49, 917 01 Trnava, E-mail: miroslav.rusko@stuba.sk