

**В. Е. НИКОЛЬСКИЙ, А. В. ЛОБОДЕНКО, И. Л. РЕШЕТНЯК**

### **ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ, ОБРАБОТАННОЙ КОНТАКТНЫМ СПОСОБОМ НАГРЕВА**

**АННОТАЦИЯ** Выполнены исследования влияния на качество воды контактного теплообмена с продуктами сгорания при барботаже в условиях работы аппарата погружного горения (АПГ). Топливо – природный газ. Основные показатели качества воды сопоставленные с допустимыми значениями в соответствии стандартам и нормам. Полученные данные подтвердили возможность, целесообразность и безопасность использования контактно-го обогрева воды. При работе АПГ обеспечивается высокая равномерность температурного поля по поверхности и объёму ванны, заполненной жидкостью.

**Ключевые слова:** аппарат погружного горения, контактный теплообмен, химико-физические свойства, концентрация.

**V. Ye. NIKOLSKY, A. V. LOBODENKO, I. L. RESHETNYAK**

### **THE STUDY PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF WATER TREATED BY CONTACT HEATING METHOD**

**ABSTRACT** The influence of contact heat and mass-transfer processes of combustion products at bubbling at immersed combustion apparatuses action was studied. The gaseous fuel was used. The main points of water quality were compared at different temperatures with standard points, such as colour, turbidity, hardness, oxidability, alkalinity. The mentioned standards were not changed. Concentration of nitrates and nitrites were lower than the limit concentration by 10 and 3 times respectively, sulfates – by 2 times and chlorides – by 12 times. The influence of contact time of combustion products with liquid phase upon the 9 main water quality standards was also studied. The obtained data show the possibility and safety of contact water heating. The steady temperature field through the surface and through the volume of the bath with liquid was observed. And there was no additional metal tube corrosion in the heating systems.

**Key words:** Immersed combustion apparatuses, contact heat and mass-transfer, chemical-physical properties, concentration.

#### **Введение**

Особенности конструкции аппаратов погружного горения (АПГ) делают возможным их применение в жидких средах, растворах солей агрессивных, накипеобразующих, вызывающих коррозию металлов. Этим и объясняется широкое применение контактных аппаратов в различных отраслях народного хозяйства: металлургии, машиностроении, химической, нефтяной, пищевой промышленности. АПГ целесообразно использовать также в теплоснабжении, в частности, для решения проблем отопления плавательных бассейнов. По этой причине вполне понятен интерес к качеству (физико-химическим свойствам) воды, нагретой контактным способом.

#### **Цель**

Исследование качественных показателей воды, прошедшей обработку в АПГ и соответствие этих показателей стандартам и нормам принятым в Украине.

#### **Комплексное исследование качественных показателей воды, прошедших обработку в АПГ и анализ результатов**

В работе [1] приводятся результаты исследований качества воды, нагретой в опытных и

промышленных контактных экономайзерах. Заключение автора сводится к тому, что химический состав, цвет, прозрачность, количество взвешенных веществ, окисляемость, сухой остаток, щелочность и жесткость воды практически не изменяются, а качество её с точки зрения санитарно-гигиенических требований не ухудшается. При контактном нагреве воды газами содержание кислорода в ней уменьшается, а свободного углекислого газа возрастает, что приводит к снижению рН.

В работе [2] приведены данные состава воды после обработки её уходящими газами, подтверждающие результаты работы [1]. Опираясь на известные приведенные результаты, необходимо было проверить химико-физические показатели воды после нагрева её в АПГ, так как этот способ обогрева жидкости качественно отличается от способа обогрева в контактных экономайзерах.

С этой целью в ванне-бассейне с установленными в ней опытным газовым нагревателем наружного типа исследовалось качество воды, нагретой контактным способом продуктами сгорания природного газа [3].

Качество воды определялось по 19 показателям на 28 пробах при различных температурах нагрева и избытка подаваемого на горение воздуха. Из числа веществ, подлежащих определению, для анализа отбирались те из них, уровень которых может быть изменен под действием продуктов

сгорания органического топлива, образованных четырьмя (С, Н, О, N – для бессернистых топлив) и пятью (С, Н, О, N, S – для серосодержащих) элементами.

Проведено пять циклов испытаний, состоявших из одно- и многократных нагревов воды в бассейне как свежей, так и ранее нагревавшейся и охлаждавшейся. Таким образом, каждый цикл мог состоять из одного или нескольких этапов нагрева воды, причем последние могли быть отделены друг от друга во времени остановками различной продолжительности.

Пробы отбирались при различном объеме  $V$  продуктов сгорания, прошедших через ванну. Следует иметь в виду, что при этапных циклах обработки воды в расчет принималось суммарное количество продуктов сгорания, прошедших за все  $n$  этапов обработки

$$V_n = \dot{a} (B_{r,n} (1 + a_n L_{st}) q_n), \quad (1)$$

где  $B_{r,n}$  – расход газа в единицу времени;  $a_n$  – коэффициент избытка воздуха;  $q_n$  – продолжительность работы АПП при  $n$ -ом этапе обработки воды;  $L_{st}$  – соответственно стехиометрическое количество воздуха, необходимое для горения данного вида топлива.

Основной объем исследований проведён при расходе природного газа на горелку  $B_{r,n} = 40\text{--}45 \text{ м}^3/\text{ч}$  и  $a \gg 1,2$ . Отдельные опыты выполнены при увеличении  $B_{r,n}$  до  $65 \text{ м}^3/\text{ч}$  и  $a$  до 2,0.

Из анализа проведённых исследований следует, что качественные характеристики воды:  $pH = 7$ , жёсткость  $\gg 4$  мг/моль, содержание нитратов =  $4\text{--}5,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ , нитритов =  $0,2\text{--}0,8 \text{ мг}/\text{л}$ , кремневой кислоты =  $3,8\text{--}4 \text{ мг}/\text{дм}^3$ , практически не зависят от объёма продуктов сгорания  $f(V)$  и находятся ниже нормативных характеристик (НХ). Кроме того, значение этих показателей не зависят не только от расхода природного газа, продолжительности обработки, количества циклов обработки и периодов охлаждения воды между ними, но и от температуры воды  $T_b$  (273, 351 К) и состава газозвушной смеси, определяемого коэффициентом избытка окислителя.

Содержание сухого остатка в целом имеет тенденцию к возрастанию до уровня  $400 \text{ мг}/\text{дм}^3$  и последующей стабилизации; содержание сульфатов в начале нагрева воды неизменно на уровне  $200 \text{ мг}/\text{л}$ , а затем возрастает до  $400 \text{ мг}/\text{л}$  (при

норме  $500 \text{ мг}/\text{л}$ ).

Поскольку обработка функциональных зависимостей учитывает влияние различных параметров, для анализа поведения сульфатов выполнена попытка оценить влияние одного из параметров – температуры воды  $T_b$ . Полагаем, что этот фактор является определяющим. Максимально достигнутая в любом из циклов нагрева температура  $T_b$  является представительной для оценки содержания сульфатов. До  $T_b \gg 323 \text{ К}$  содержание сульфатов неизменно (примерно  $0,2 \text{ г}/\text{л}$ ), а затем с  $T_b = 328 \text{ К}$  резко возрастает и остается на уровне  $\sim 0,45 \text{ г}/\text{л}$ . Последнее связано с ростом растворимости сульфатов ( $\text{CaSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ ), содержащихся в воде и обуславливающих постоянную жёсткость воды [3], то есть увеличением содержания ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  при определённой температуре. При температурах нагрева воды, характерных для плавательных бассейнов (298–301 К), температурный фактор не влияет на содержание сульфатов в ней.

Наблюдается кажущееся несоответствие между постоянством значения и практической независимостью жесткости воды от определяющих факторов, с одной стороны, и изменением концентрации сульфатов, с другой, при увеличении  $V_n$  и  $T_b$ . Для того, чтобы соотнести эти обстоятельства, следует учесть, что жесткость есть суммарная категория, включающая временную составляющую – временная жёсткость (ВЖ), определяемую как наличие гидрокарбонатов Са и Mg, и постоянную, обусловленную наличием сульфатов и хлоридов тех же металлов. Поскольку содержание сульфатов  $[\text{SO}_4^{2-}]$  обычно на порядок меньше, чем карбонатов  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^{-}]$  [4], то и увеличение содержание сульфатов в процессе обработки воды продуктами сгорания мало изменяет жесткость воды. При этом временная жесткость (ВЖ) есть сумма миллиэквивалентов Са и Mg, содержащихся в 1 л воды, и определяется по формуле

$$\text{ВЖ} = \frac{\text{Ca}^{2+}}{20,04} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12,16}, \quad (2)$$

где  $[\text{Ca}^{2+}]$  и  $[\text{Mg}^{2+}]$  – содержание Са и Mg в 1 л воды, мг.

Агрессивность или стабильность воды, нагретой контактным способом, зависит в основном от соотношения между собой углекислотных соединений



где  $\text{CO}_2$  – свободная углекислота в виде молекулы газа в воде;  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – свободная углекислота в виде недиссоциированных молекул кислоты;  $\text{HCO}_3^-$  – бикарбонатные ионы, или «полусвязанная» углекислота;  $\text{CO}_3^{2-}$  – карбонатные ионы, или «связанная» углекислота.

Соотношение указанных форм углекислоты определяется концентрацией ионов водорода  $pH$  и температурой воды. Степень диссоциации углекислоты в воде зависит, кроме того, от температуры и может изменяться при этом в несколько раз. Что касается свободной углекислоты, то здесь наблюдаются любопытные изменения по мере нагрева воды: при небольших ее подогревах отмечается возрастание  $[\text{CO}_2]$ , при значительном росте температуры воды  $[\text{CO}_2]$  может как возрастать, так и уменьшаться. Это определяется соотношением между продолжительностью контакта газовой и жидкой сред и изменением температуры жидкости. Причина этого явления состоит в противоположном воздействии двух параллельно изменяющихся факторов: прошедшего через слой воды объема  $V_n$  продуктов сгорания и соответствующей этому расходу температуры нагрева воды.

С увеличением времени контакта и прошедшего через слой воды количества продуктов сгорания при фиксированной температуре воды  $[\text{CO}_2]$  растёт и стремится к своему пределу, соответствующему насыщению воды при данной температуре. С другой стороны, рост температуры воды вызывает понижение растворимости газов вообще и  $[\text{CO}_2]$  в частности [1].

Дополнительным фактором, влияющим на уровень  $[\text{CO}_2]$ , является процесс диффузии, происходящий из-за разности концентрации  $\text{CO}_2$  в воде и окружающем воздухе. С увеличением содержания  $\text{CO}_2$  процесс диффузии замедляется.

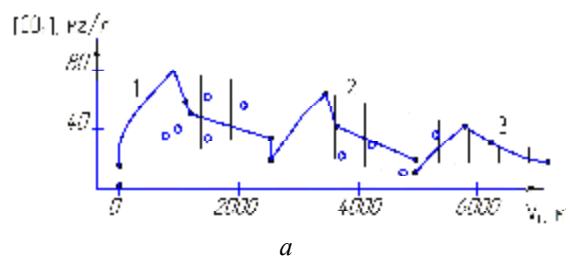
Определенное влияние на уровень  $[\text{CO}_2]$  оказывает коэффициент избытка воздуха  $a$  сжигаемой горючей смеси, ибо содержание  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания существенно понижается с ростом  $a$  (в области  $a > 1,0$ ), при увеличении  $a$  от 1,0 до 2,0 в равновесных сухих продуктах сгорания природного газа с воздухом  $[\text{CO}_2]$  понижается с 11,9 до 5,55 %.

Как следует рис. 1а, при обработке всего массива опытных данных в координатах  $[\text{CO}_2]$  –  $V_n$  влияние оказывают входящие в  $V_n$  отдельные факторы.

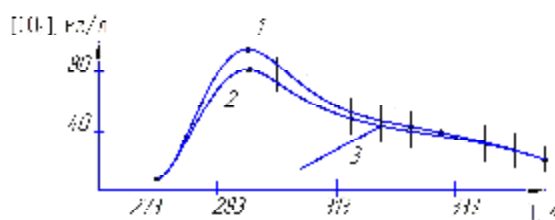
Вместе с тем, представленные на рис. 1 кривые, относящиеся к 1, 2 и 3 этапам нагрева одной и той же воды в различные дни, показывают

качественно однотипную экстремальную зависимость  $[\text{CO}_2]$  от  $V_n$ , причём с каждым последующим этапом максимально накапливаемые значения  $[\text{CO}_2]$  становятся все меньше, а сами зависимости – положе.

Сравнивая те же данные, перестроенные в координатах  $[\text{CO}_2] = f(T_B)$  (рис. 2б), можно сделать вывод о том, что при достаточно большом времени контакта  $V_n$  перестаёт определять  $[\text{CO}_2]$ , которое становится только функцией  $T_B$ : участки кривых, относящиеся к 1, 2 и 3 этапам нагрева, сливаются, что свидетельствует о состоянии, близком к равновесию. С другой стороны, начальные содержания  $[\text{CO}_2]$  в первый момент каждого этапа нагрева не сильно отличается от  $[\text{CO}_2]$  в конце предыдущего этапа.



а



б

Рис. 1 – Изменение концентрации  $[\text{CO}_2]$  в процессе нагрева воды в водяной ванне:

а – зависимость концентрации  $\text{CO}_2$  от объема  $V_n$  продуктов сгорания, пропущенных через водяную ванну; б – от температуры воды  $T$  в водяной ванне; 1, 2, 3 – этапы нагрева воды; ● – экспериментальные точки, относящиеся к трём последовательным этапам нагрева воды; ○ – к однократным нагревам; область разброса значений заштрихована вертикальными линиями

Анализ полученных данных следует проводить с учетом влияния каждого из факторов, определяющих поведение гетерофазной системы [4]. Для упрощения будем полагать, что вследствие малой концентрации карбонатных ионов электролитические свойства раствора выражены слабо и потому будем рассматривать растворение некоторого  $i$ -го газа, содержащегося в смеси газов, как химически инертного по отношению к воде. В этом случае придельное (равновесное) его содержание, соответствующее максимально насыще-

нию раствора этим газом, будет определяться выражением

$$c_{i,p} = f(T_B, P, c_i^*, b_{i,p}), \quad (3)$$

где  $c_{i,p}$  – равновесная концентрация  $i$ -го газа в растворе;  $P$  – давление смеси газов, поступающих в раствор;  $b_{i,p}$  – растворимость  $i$ -го газа – объем газа, приведённый к нормальным условиям, поглощённый единицей объёма воды при парциальном давлении газа 101,33 кПа;  $c_i^*$  – концентрация  $i$ -го газа в смеси.

Если равновесие в насыщенной воды газом ещё не наступило, концентрация  $c_i^*$   $i$ -го газа определяется динамикой (временем протекания  $t$ ) процесса и потоком  $b_i$   $i$ -го газа поступающего в раствор

$$b_i = j(T_B, P, c_i^*, b_{i,p}, t), \quad (4)$$

Когда  $t \gg t_{p,\min}$ ,  $c_i \approx c_{i,p}$ ,  $\frac{dc_i}{dt} \approx 0$ .  
Здесь  $t_{p,\min}$  – некоторый промежуток времени, по прошествии которого процесс насыщения становится стационарным.

При небольшом давлении для газовой смеси фиксированного состава можно пользоваться уравнением Генри

$$N_i = K(T_B) p_i, \quad (5)$$

где  $K(T_B)$  – постоянная, зависящая от температуры (константа Генри);  $p_i$  – давление газа над раствором (зеркалом ванны);  $N_i$  – мольная доля растворенного  $i$ -го газа в воде.

Для рассматриваемого процесса работы АПГ и поглощения  $\text{CO}_2$  водой при барботаже уравнения (3) и (4) для стационарного и нестационарного состояний можно будет соответственно трансформировать к виду:

$$[\text{CO}_2]_p = f(T_B, a) = [\text{CO}_2]^n f_1(T_B), \quad (6)$$

$$[\text{CO}_2] = j_1(T_B, b_r, a, t) = j_2(T_B, V_n, a, t), \quad (7)$$

где  $[\text{CO}_2]_p$  – равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  в воде, мг/л;  $[\text{CO}_2]^n$  – концентрация  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания, %.

С учётом уравнений (5)–(7) проведем анализ полученных данных по растворению  $\text{CO}_2$  в воде. В нестационарных условиях вначале основное влияние оказывает рост  $V_n \gg B_r t$ , приводящий

к увеличению  $[\text{CO}_2]$ , а начиная с некоторого  $[\text{CO}_2]_{\max}$  начинает превалировать влияние  $T_B$ , повышение которой по мере нагрева воды приводит к понижению растворимости. Со временем процесс приближается к равновесному и следует уравнению (6), причём  $\text{CO}_2$  уменьшается с ростом  $T_B$ .

## Выводы

На основе проведенных исследований установлено, что при работе АПГ обеспечивается высокая равномерность температурного поля по поверхности жидкой ванны, отклонения среднего значения не превышают +0,5 К. Состав воды при нагреве ее в АПГ изменяется мало. Цветность, прозрачность, жесткость воды практически не менялись. Содержание нитратов и нитритов ниже предельных концентраций, оговариваемых нормативами, соответственно в 10 и 3 раза, сульфатов – в 2 раза, хлоридов – в 12 раз. Таким образом, можно сделать вывод о соответствии качества воды, нагретой АПГ, санитарно-гигиеническим нормам для плавательных бассейнов и систем горячего хозяйственно-бытового водоснабжения.

## Список литературы

- 1 **Соснин, Ю. П.** Контактные водонагреватели [Текст] / Ю. П. Соснин. – М. : Стройиздат, 1974. – 359 с.
- 2 Пути совершенствования и внедрения аппаратов погружного горения (тематическая подборка) [Текст] // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1988. – № 10. – С. 4–5.
- 3 **Никольский, В. Е.** Исследование качественных характеристик воды, прошедшей многократную обработку в аппаратах погружного горения [Текст] / В. Е. Никольский, В. А. Гайдук, Н. И. Павлов // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 2 – С. 208–211.
- 4 **Сорока, Б. С.** Анализ качества воды при обработке её в аппаратах погружного горения [Текст] / Б. С. Сорока, А. С. Лукьянчиков, Г. П. Стаханова, Я. Я. Деревянко // Химическая технология. – 1991. – № 5 – С. 69–74.

## Bibliography (transliterated)

- 1 **Sosnin, Yu. P.** (1974), *Kontaktnye vodonagrevateli* [Contact water heater], Stroizdat, Moscow, Russia.
- 2 (1988), *Puti sovershenstvovaniya i vnedreniya apparatov pogrurnogo gorenija (tematicheskaja podboroka)* [The advance and the use of immersed combustion apparatuses]<sup>2</sup>, *Himicheskoe i nefjanoe mashinostroenie*, no. 10, pp. 4–5.
- 3 **Nikolsky, V. Ye., Gaiduk, V. A. and Pavlov, N. I.** (2007), *Issledovanie kachestvennyh harakteristik vody, proshedshej mnogokratnuju obrabotku v aparatah pogrurnogo gorenija* [The study of quality characteristics of water after multi-processing in the immersted combustion apparatuses], *Voprosy himii i himicheskoy*

- tehnologii* [The questions of chemistry and chemical technology], no. 2, pp. 208–211.
- 4 **Soroka, B. S., Lukianchikov, A. S., Stakhanova, G. P. and Derevianko, Ya. Ya.** (1991), <sup>2</sup>Analiz kachestva vody pri obrabotke ee v aparatah pogruzhnogo gorenija [Analysis of water quality at its processing in immersed combustion apparatuses]<sup>2</sup>, *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], no. 5, pp. 69–74.

#### Сведения об авторах (About authors)

**Никольский Валерий Евгеньевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры энергетики, Государственное высшее учебное заведение «Украинский химико-технологический университет», тел. м. +38 (096) 740-36-41, e-mail: [vnikols1@mail.ru](mailto:vnikols1@mail.ru).

**Nikolsky Valery Yevgenievich** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Department of Energetic, State Higher Education Establishment <sup>2</sup>Ukrainian State Chemical-Technology University<sup>2</sup>, Dnepropetrovsk, Ukraine.

**Лободенко Антонина Викторовна** – кандидат технических наук, ассистент кафедры машиностроения и инженерной механики, Государственное высшее учебное заведение «Украинский химико-технологический университет», тел. м. +38 (096) 987-57-75, e-mail: [antonina.lobodenko@yandex.ua](mailto:antonina.lobodenko@yandex.ua).

**Lobodenko Antonina Victorovna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Assistant of Machine-building and Mechanical Engineering Department, State Higher Education Establishment <sup>2</sup>Ukrainian State Chemical-Technology University<sup>2</sup>, Dnepropetrovsk, Ukraine.

**Решетняк Ирина Леонидовна** – кандидат технических наук, доцент кафедры энергетики, Государственное высшее учебное заведение «Украинский химико-технологический университет», тел. м. +38 (097) 393-68-43, e-mail: [iresh1@mail.ru](mailto:iresh1@mail.ru).

**Reshetnyak Iryna Leonidovna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Department of Energetic, State Higher Education Establishment <sup>2</sup>Ukrainian State Chemical-Technology University<sup>2</sup>, Dnepropetrovsk, Ukraine.

*Пожалуйста ссылаетесь на эту статью следующим образом:*

**Никольский, В. Е.** Исследования химико-физических свойств воды, обработанной контактным способом нагрева [Текст] / **В. Е. Никольский, А. В. Лободенко, И. Л. Решетняк** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Енергетичні та теплотехнічні процеси й устаткування. – Харків : НТУ «ХПІ», 2016. – № 10(1182). – С. 153–157. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2078-774X. – doi: 10.20998/2078-774X.2016.10.23.

*Please cite this article as:*

**Nikolsky, V. Ye., Lobodenko, A. V. and Reshetnyak, I. L.** (2016), <sup>2</sup>The Study Physical-Chemical Properties of Water Treated by Contact Heating Method<sup>2</sup>, *Bulletin of NTU "KhPI". Series: Power and heat engineering processes and equipment*, no. 10(1182), pp. 153–157, ISSN 2078-774X, doi: 10.20998/2078-774X.2016.10.23.

*Будь ласка посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

**Нікольський, В. Є.** Дослідження хіміко-фізичних властивостей води, обробленої контактним способом нагріву [Текст] / **В. Є. Нікольський, А. В. Лободенко, І. Л. Решетняк** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Енергетичні та теплотехнічні процеси й устаткування. – Харків : НТУ «ХПІ», 2016. – № 10(1182). – С. 153–157. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2078-774X. – doi: 10.20998/2078-774X.2016.10.23.

**АНОТАЦІЯ** Виконано дослідження впливу на якість води контактного тепломасообміну з продуктами згорання при барботажі в умовах роботи апарату зануреного згорання (АЗЗ). Паливо-природний газ. Основні показники якості води порівнянні з допустимими значеннями відповідно стандартам і нормам. Отримані дані підтвердили можливість, доцільність і безпеку використання контактної обігріву води. При роботі АЗЗ забезпечується висока рівномірність температурного поля по поверхні і об'єму ванни, заповненої рідиною.

**Ключові слова:** апарат зануреного згорання, контактний тепломасообмін, хіміко-фізичні властивості, концентрація.

Поступила (received) 27.01.2016