

E G Y E T E M I     D O K T O R I     É R T E K E Z É S

Szikes nyersvizek előkezelése mészreaktorban, különös tekintettel a  $\text{SiO}_2$  mentesítés hatásfokának javítására, a DÉMÁSZ Szegedi Erő- és Kecskeméti Fűtőművében

Horváthné Almássy Katalin

Szeged

1983

T A R T A L O M

	oldal
Bevezetés	3.
1. A vizsgált víztechnológia rövid ismerttetése	4.
1.1. Meszes karbonátmentesítés	6.
1.2. Ioncserés sótelenítés	6.
1.3. Termikus gáztalanítás	7.
2. Az egyes vízféleségek jellemző paraméterei a vizsgált üzemekben	
2.1. Nyersvíz	7.
2.2. Előlagyított víz	10.
2.3. Sótalanított víz	10.
2.4. Kazántápvíz	12.
2.5. Kazánvíz	12.
2.6. Gőzvizek	14.
2.7. Kondenzvizek	14.
2.8. Kazániszap	17.
3. Kovasav előfordulás természetes vizekben	17.
4. A víz kovasav tartalmának hatása ipari kazánüzemekben	18.
5. A meszes karbonátmentesítés folyamatának vizsgálata, próbalagyítás	22.
5.1. Próbalagyítás leírása	23.
5.2. Reakciókörülmények	25.
5.3. Elméleti mészszerűséglet számítás	27.
5.4. Vizsgálati eredmények	28.
5.5. A vizsgálati eredmények értelmezése	30.

	oldal
6. A csapadékos kovasavmentesítés lehetőségei	30.
6.1. A meszes karbonátmentesítés kovasavmentesítő hatásának értelmezése	31.
6.2. Derítőszer adagolása	31.
6.3. Vas II szulfát kovasavmentesítő hatásának vizsgálata próbalágyítással	34.
6.4. Magnéziumszulfát kovasavmentesítő hatásának vizsgálata adalékolt lágyítással	41.
6.5. A végrehajtott próbalágyítások végső kiértékelése	49.
7. Deszilikáció mészreaktorban magnéziumszulfát adagolással	50.
7.1. Az eredmények kiértékelése	51.
7.2. Változások a sóatlanvíz minőségben	51.
Összefoglalás	55.
Függelék I.	56.
Függelék II.	59.
Függelék III.	66.
Irodalom	67.

## B e v e z e t é s

A kazánüzemi víztisztító technológia legfőbb feladata a kazánkőképző és korrozív anyagok eltávolítása a kazántápvízből. Ez különféle fizikai és kémiai folyamatok kombinált alkalmazásával történik. Gyakorlati tapasztalat, hogy a DÉMÁSZ Szégedi Erőművében és Kecskeméti Fűtőművében a vízelőkészítés során a víz szennyező anyagai közül csupán a  $\text{SiO}_2$ , azaz a kovasav tartalom nem csökkenthető az alkalmazott eljárással az előírt  $0,05\text{--}0,03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  határérték alá. Nem ritka a 2—3 nagyságrenddel nagyobb  $\text{SiO}_2$  tartalom sem a kazántápvízben, annak ellenére, hogy a technológiai utasításokat a kezelő személyzet ellenőrizhetően betartja. A kazántápvízbe és ezzel a kazánvízbe bejutó magas kovasav tartalom legfőbb veszélye a szilikátos kazánkőképződés.  
/Lásd később./

Jelen dolgozat célja Erő- és Fűtőműveink technológiai vizeiben a szokatlanul magas  $\text{SiO}_2$  tartalom vizsgálata, az okok feltárása és technológiai megoldások keresése a probléma megszüntetésére.



## 1. A vizsgált víztechnológia rövid ismertetése

A vízkezelés egyre nagyobb jelentőségre tesz szert a hőszolgáltatás területén. Az utóbbi években üzembe helyezett új, kisvízterű, nagy fajlagos gőzterhelésű kazánok megkövetelik a nagy tisztaságú kazántápvizet. A nem kellően előkészített víz súlyos üzemzavarok forrása lehet és rontja a berendezések üzemének gazdaságosságát.

A vízelőkészítési technológia során a vizet különféle fizikai és kémiai művelettel tesszük alkalmassá a felhasználásra. A víztisztítási eljárások sok évtizedes tapasztalatok és széleskörű kutatások eredményeként jöttek létre. Nagyrészüket országos, sőt nemzetközi szabványok írják le.

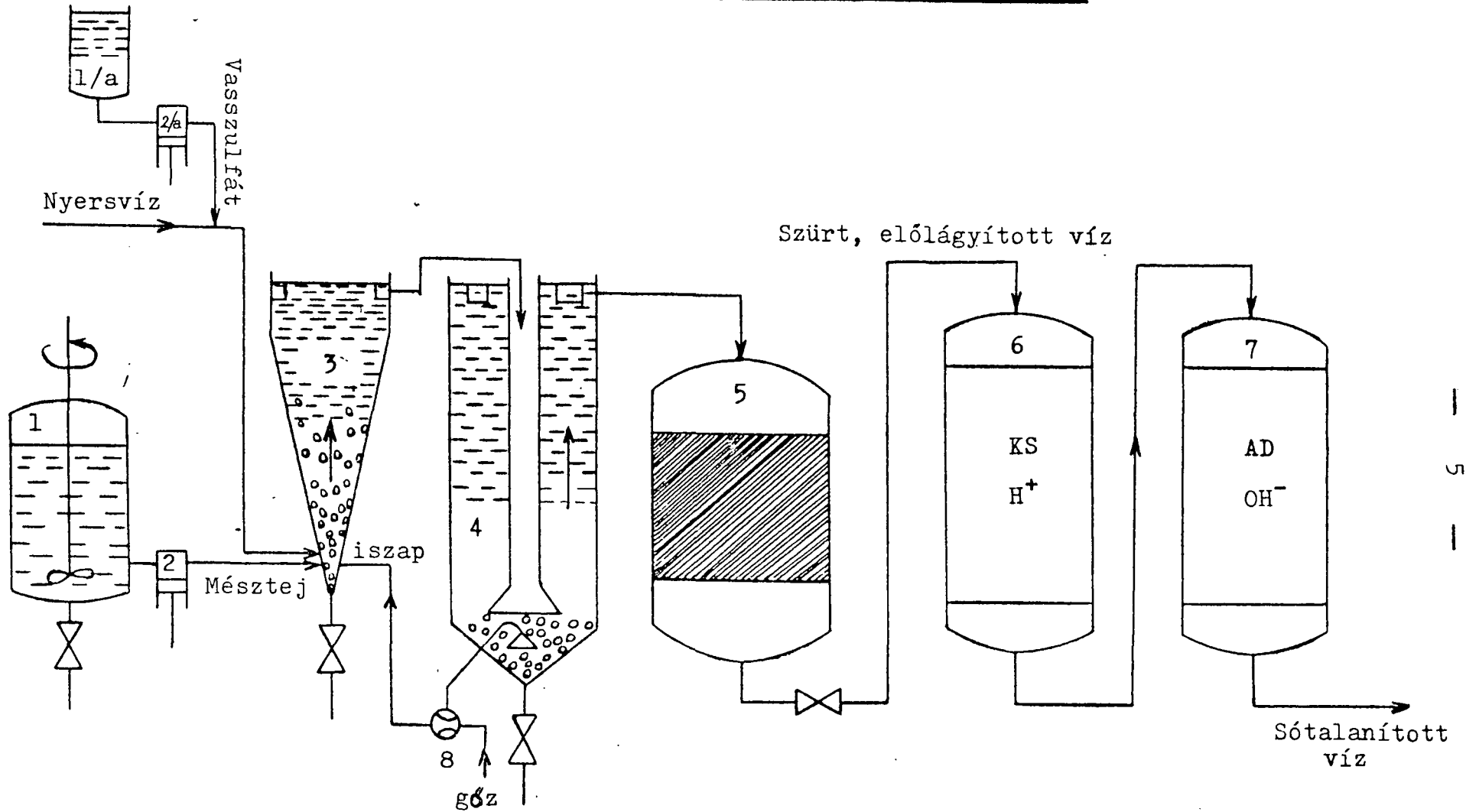
Általánosan elfogadott irányelvek szerint történik egy-egy új berendezés felállítása, üzemeltetése.

A DÉMÁSZ Erő- és Fűtőművekben létesült vízelőkészítő rendszerek is ezen elvek alapján épültek és működnek.

A Szegedi Erőmű vízelőkészítésének sémáját az 1. ábra mutatja be. A Kecskeméti Fűtőmű ettől annyiban különbözik, hogy a mésztej „feladása” nem adagoló szivattyúval, terhelésarányosan, hanem naponta egy adagban történik. Így a 3 előreaktor eredeti szerepében mésztelítőként funkcionál. A keletkezett telített mészvíz a 4 reaktor ejtőcsövében találkozik és keveredik össze a nyersvízzel.

A vízelőkészítés részfolyamatai a következők.

1. ábra A Szegedi Erőmű vízelőkészítési sémája

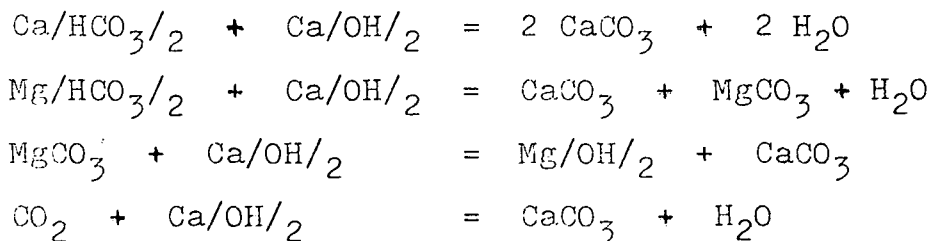


1. mésztej-keverő, 1/a. vas II szulfát adagoló tartály, 2. mésztej adagoló szivattyú, 2/a. vas II szulfát adagoló szivattyú, 3. előreaktor, 4. reaktor, 5. szűrő, 6.  $H^+$  cserélő oszlop, 7.  $OH^-$  cserélő oszlop, 8. iszapfogatás

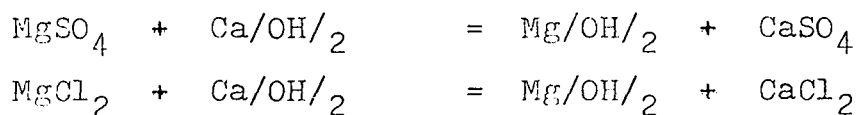
### 1.1. Meszes karbonátmentesítés

A mélyfúrású kútból jövő nyersvíz a reaktorban telített mészvízzel keveredik.

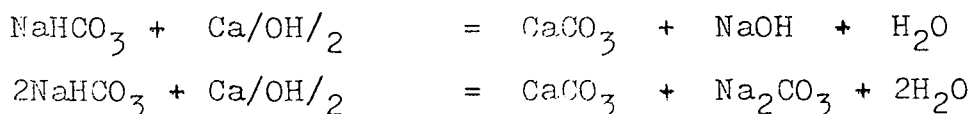
Itt az alábbi reakciók játszódnak le:



továbbá



és



A nem oldódó reakciótermékek a vízből kiválnak, s ezáltal a víz összes sótartalma csökken.

A keletkezett víz neve előlagyított víz.

### 1.2. Ioncserés sótelenítés

A sótelenítő blokk két oszlopból áll. Egy erősen savas, VARION KS ioncserélő gyantát tartalmazó kationcserélő oszlopból és egy erősbázisú, VARION AD ioncserélő gyantatöltetű anioncserélő oszlopból. A kationcserélő gyanta 10 %-os sósavval történő regenerálás után  $\text{H}^+$  formára alakul, az anioncserélő gyanta 4 %-os nátronlúggal regenerálva  $\text{OH}^-$  formán üzemel. Üzem közben az előlagyított víz maradék sótartalmát megköti és helyette  $\text{H}^+$  illetve  $\text{OH}^-$  ionokat juttat a vízbe. /1/ /2/

### 1.3. Termikus gáztalanítás

105 °C-os gőzzel történik a vízből a maradék oxigén kiűzése a korrózió meggátlása céljából.

Az előbbieken ismertetett technológián kívül természetesen léteznek más csapadékos illetve ioncserés víztisztító eljárások, valamint ezek legkülönbözőbb kombinációi. /3/ /6/ /13/ Jelen dolgozat ezek tanulmányozására nem tér ki, mert a bevezetőben ismertetett feladat megoldását a meglévő berendezésekkel, a lehető legkisebb anyagi ráfordítással kell megoldani. Jelen gazdasági helyzetben ez a tény az alapterminológia megváltoztatását eleve kizárja. A bevezetésben leírt problémával azért is indokolt foglalkozni, mert az utóbbi években több, viszonylag új kazánál lépett fel sorozatos üzemzavar néhány ezer órás üzem után magas SiO<sub>2</sub> tartalmú tápvíz következtében Magyarországon /4/ /5/, s a Szegedi Erőműben és a Kecskeméti Fűtőműben alkalmazott vízelőkészítési eljárás hazánkban most van terjedőben a kisebb Erő- és Fűtőművekben.

## 2. Az egyes vízféleségek jellemző paraméterei a vizsgált üzemekben

A felhasznált vízkémiai fogalmak jelentését a Függelék I. írja le.

### 2.1. Nyersvíz

Az 1. és 2. sz. táblázat tartalmazza az Erő- és Fűtőművek nyersvíz minőségi adatait. Összehasonlításképpen mellette látható néhány más minőségű, de az energiaiparban nagy mennyiségben felhasznált víz elemzési eredménye is.

Legszembetűnőbb különbség, hogy a szegedi és a kecskeméti víz szikes, kóvasav tartalma pedig többszörösen meghaladja a többi vizét.



1. táblázat

Nyersvízként felhasznált felszíni vizek összetétele /1/  
/ kivonat /

Vizsgált adat	Duna — víz é v e s			Tisza — víz é v e s		
	átlag	min.	max.	átlag	min.	max.
m-lúgosság mekv/l	3,16	2,3	4,1	2,64	1,6	3,6
Összes keménység mekv/l	4,03	2,7	5,2	3,69	2,2	5,1
nk <sup>o</sup>	11,28	7,6	14,5	10,33	6,2	14,4
Karbonát keménység mekv/l	3,16	2,3	4,1	2,64	1,6	3,6
nk <sup>o</sup>	8,86	6,4	11,5	7,4	4,5	10,0
Nem-karbonát keménység mekv/l	0,87	0,4	1,6	1,05	0,5	1,7
nk <sup>o</sup>	2,42	1,22	4,5	2,93	1,4	4,7
Kalcium mg/l	55,6	38,0	72,0	52,7	24,1	74,5
mekv/l	2,78	1,90	3,60	2,64	1,21	3,73
Magnézium mg/l	15,1	9,5	21,0	12,7	5,2	18,9
mekv/l	1,25	0,80	1,75	1,06	0,43	1,58
Kovasav /SiO <sub>2</sub> / mg/l	4,6	0,06	9,5	7,2	1,7	10,2
Szulfát mg/l	48,0	22,0	58,0	45,2	25,5	67,0

Nyersvízként használt felszín alatti vizek összetétele /1/ kivonat és saját mérések

Vizsgált adat	Nyírádi karsztvíz	Padragi bányavíz	Szegedi kútvíz éves			Kecskeméti kútvíz éves		
			átlag	min.	max.	átlag	min.	max.
m-lúgosság mekv/l	6,1	6,4	5,2	5,00	5,38	6,2	6,03	6,42
Összes keménység mekv/l	6,6	10,2	4,6	4,1	4,7	5,8	5,3	6,3
nk <sup>o</sup>	18,5	28,5	12,9	11,5	13,1	16,1	14,7	17,6
Karbonát keménység mekv/l	6,1	6,4	4,6	4,1	4,7	5,8	5,3	6,3
nk <sup>o</sup>	17,1	17,9	12,9	11,5	13,1	16,1	14,7	17,6
Nemkarbonát keménység mekv/l	0,5	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
nk <sup>o</sup>	1,5	10,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Szikesség mekv/l	0,0	0,0	0,6	0,4	0,9	0,4	0,12	0,73
nk <sup>o</sup>	0,0	0,0	1,7	1,1	2,5	1,1	0,33	2,04
Kalcium mg/l	74,5	115,7	49,2	36,0	54,8	62,0	42	88
mekv/l	3,73	5,79	2,46	1,80	2,74	3,1	2,1	4,4
Magnézium mg/l	34,4	52,5	25,7	24,7	27,6	18,0	22,8	
mekv/l	2,87	4,38	2,14	2,06	2,3	1,50	1,9	3,2
SiO <sub>2</sub> mg/l	7,5	9,0	18,6	13,9	27,3	17,9	13,9	22,3
Szulfát mg/l	36,1	184,0	6,7	1,4	14,8	8,7	2,5	13,1
Elektrolitikus vez.kép. µS/cm	—	—	432	403	517	473	313	571

A szegedi és kecskeméti víz egymáshoz feltűnően hasonlít összetételben. A kutak földrajzilag a Duna—Tisza közben vannak, mélység 200 m körüli.

## 2.2. Előlagyított víz

A 3. táblázat adatai mutatják, hogy a meszes karbonátmentesítés a 2. táblázatban szereplő nyersvíz adatokat milyen mértékben változtatja meg. Legnagyobb mértékű az összes keménység csökkenése. /Szegeden a reaktorban „iszapvisszaforgatás” biztosítja a nagyobb számú kiválási góc jelenlétét./

Az összes sótartalom, amelyet a víz elektrolitikus vezetőképességével jellemezhetünk, mintegy a felére csökken a nyersvízhez képest.

Az előlagyított víz kovasav tartalma is előnyösen változik. Szeged esetében 44,8 %-ra, Kecskemét esetében pedig 42,4 %-ra mérséklődik. A 8,33 mg/l  $\text{SiO}_2$ , illetve a 7,59 mg/l  $\text{SiO}_2$  koncentráció azonban összehasonlítva az 1. és 2. sz. táblázatban található Nyírádi karsztvíz, Pádragi bányavíz, Duna-víz és Tisza-víz 7,5 mg/l; 9,0 mg/l; 4,6 mg/l és 7,2 mg/l-es kovasav-tartalmával még mindig igen jelentős. /A nyersvizek szilikátja a széleskörűen alkalmazott meszes karbonátmentesítéssel kb. 40—50 %-kal csökken./

## 2.3. Sótalanított víz

Az alapsótalanító berendezésben termelt sóttalanított víz elvárható paraméterei az érvényben lévő előírások szerint /27/:

elektrolitikus vezetőképesség	1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$
$\text{SiO}_2$ /kovasav/	20 $\mu\text{g}/\text{l}$



Vizsgált adat	S z e g e d éves			K e c s k e m é t éves		
	átlag	min.	max.	átlag	min.	max.
p-lúgosság mekv/l	0,88	0,50	1,60	0,92	0,3	1,2
m-lúgosság mekv/l	1,50	0,68	3,46	1,59	0,8	3,8
Mészfelesleg						
2p-m mekv/l	0,26	—	—	0,25	—	—
Összes keménység						
mekv/l	0,65	0,24	2,32	1,20	0,35	2,68
nk <sup>o</sup>	1,82	0,68	6,5	3,37	0,98	7,5
Kalcium mekv/l	0,34	—	—	0,52	—	—
Magnézium mekv/l	0,31	—	—	0,68	—	—
SiO <sub>2</sub> mg/l	8,33	3,93	14,7	7,59	4,0	15,4
Elektrolitikus vezetőképesség $\mu$ S/cm	191	150	349	211	150	353

Az alapsótalanító berendezés, 1 db VARION KS gyantával és 1 db VARION AD gyantával töltött, sorbakapcsolt ioncserélő oszloprendszer /1. ábra/, hivatott a teljes maradék sótartalom eltávolítására az előlágyított vízből.

Megvizsgálva a 4. táblázat adatait láthatjuk, hogy míg a sószegény víz maradék sótartalma az előírtnak átlagosan 2—3-szorosa, addig a maradék kovasav igen gyakran 20...50-szerese, nem ritkán többszáz-szorosa. Csak legkedvezőbb esetben, néha csökken az előírt értékre. /Ez rendkívül nagy, <sup>v6</sup> szoros vegyszerfelesleggel történő regenerálás esetén következik be, ami a gazdaságosságot nagy mértékben rontja./

#### 2.4. Kazántápvíz

A termelt sótalanított víz a hőfogyasztók által visszaszolgáltatott, előírt /28/ minőségű csapadékvízzel együttesen adja a kazántápvizet. Ennek minőségi paramétereit az 5. táblázat mutatja. A kazántápvíz lúgosságát nátronlúg adagolása biztosítja, hőmérsékletét a termikus gáz-talanító fűtőgőze 105 °C-on tartja az oxigéntartalom tökéletes eltávolítása érdekében.

Az elektrolitikus vezetőképesség valamivel magasabb, mint a sótalanított vízé, a  $\text{SiO}_2$  tartalom és a keménység növekedést mutat.

Az emelkedés oka, hogy a csapadékvíz nem egyszer kis-mértékben nyersvízzel szennyezett.

#### 2.5. Kazánvíz

A 7. táblázat a kazánvizek minőségének alakulásáról ad képet. A leginkább szembeütő e táblázatban, hogy ha összevetjük az értékeket a kazánvíz minőségi követelményeket előíró MSZ 15200 szabvány 3. táblázatával /25/,

4. táblázat

Sótalanított víz minőségek

Vizsgált adat	S z e g e d éves			K e c s k e m é t éves		
	átlag	min.	max.	átlag	min.	max.
Elektrolitikus vezetőképesség $\mu\text{S/cm}$	3,05	0,20	13,3	2,2	0,30	21,0
SiO <sub>2</sub> $\mu\text{g/l}$	375	20	16000	470	20	20000
Kémhatás pH	7,5	5,5	9,3	7,6	5,8	9,1

5. táblázat

Tápvízminőségek

Vizsgált adat	S z e g e d éves			K e c s k e m é t éves		
	átlag	min.	max.	átlag	min.	max.
Elektrolitikus vezetőképesség $\mu\text{S/cm}$	5,39	2,54	23,4	4,80	1,7	20,4
SiO <sub>2</sub> $\mu\text{g/l}$	890	75	11500	9,11	90	12620
pH 25 °C-on	8,3	7,7	8,7	7,8	7,4	8,3

/vízcsöves dobos kazántípus; 2,5—4,0 MPa engedélyezett nyomástartomány/, akkor a  $\text{SiO}_2$  max.  $\leq 30+3$  p mg/l nem az engedélyezett 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  vezetőképességet okozó só-tartalom esetén biztosítható, hanem legfeljebb 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  kazánvíz vezetőképesség mellett.

A jelenség káros hatása elsősorban abban mutatkozik meg, hogy kovásvan gazdag kazánkő rakódik le a rendszerben, ha nagymértékű kazánvíz leeresztéssel ezt meg nem akadályozzuk. Ez azonban energia-veszteséggel jár.

## 2.6. Gőzvizek

A 8. táblázat tartalmazza a kazángőz minőségi átlagadatait. Ez az üzemi vízféleség az, amely összevetve az MSZ 15200 szabvány 5. sz. táblázatának előírásaival /25/ leginkább megfelelő.

Szabványos értékek: elektrolitikus vezetőképesség  
20 °C-on max. 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$   
 $\text{SiO}_2$  max. 30  $\mu\text{g}/\text{l}$

Itt a  $\text{SiO}_2$  tartalom legfeljebb 2—2,5-szerese az előírtaknak.

## 2.7. Kondenzvizek

A gőz hőtartalmának hasznosítása közben ismét víz keletkezik. A 9. táblázat tartalmazza a visszatérő, megfelelő minőségű csapadékvíz jellemzőit. Mint azt a 2.4. pontban említettük, a csapadékvíz rendszerint kismértékben nyersvízzel szennyezett, s ez nem csak a keménységében és a vezetőképességében mutatkozik meg, hanem a kovásvan tartalomban is.

6. táblázat

Kazánvizek

Vizsgált adat	S z e g e d éves			K e c s k e m é t éves		
	átlag	min.	max.	átlag	min.	max.
Elektrolitikus vezetőképesség $\mu\text{S}/\text{cm}$	272	60,5	970	205	63	823
$\text{SiO}_2$ $\text{mg}/\text{l}$	56	18	102	79	25	110
pH 25 °C-on	9,8	9,5	10,6	9,7	9,2	10,2

7. táblázat

Kazángőz vizek

Vizsgált adat	S z e g e d éves			K e c s k e m é t éves		
	átlag	min.	max.	átlag	min.	max.
Elektrolitikus vezetőképesség $\mu\text{S}/\text{cm}$	1,42	0,80	3,60	1,1	0,97	2,7
$\text{SiO}_2$ $\mu\text{g}/\text{l}$	67	20	300	100	30	435



8. táblázat

Csapadékvizek

Vizsgált adat	S z e g e d éves			K e c s k e m é t éves		
	átlag	min.	max.	átlag	min.	max.
Elektrolitikus vezetőképesség $\mu\text{S/cm}$	5,0	0,8	19,5	2,0	0,7	17,3
$\text{SiO}_2$ $\mu\text{g/l}$	200	30	850	76	35	730
Összes keménység $\text{mekv/l}$	0,022	0,007	0,046	0,00	0,00	0,002
nk <sup>o</sup>	0,062	0,020	0,130	0,00	0,00	0,006

## 2.8. Kazániszap

A teljesség kedvéért meg kell említeni, hogy a be-sűrűsödött kazánvízből időközönként bizonyos mennyi-séget leeresztenek, ez az ú.n. kazániszap. A rend-szeres leiszapolás biztosítja a kazánvíz sótartal-mának állandóságát és csökkenti a kazánkő-képződés veszélyét.

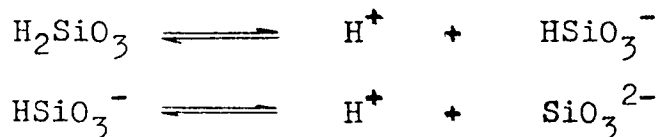
## 3. Kovasav előfordulás természetes vizekben

Kovasav minden természetes vízben előfordul kisebb-nagyobb mennyiségben.

Ennek egyik része ásványi eredetű, alkálszilikát tartalmú talajszemcsékből származó oldott vagy kolloidális állapotú kovasav.

A másik szilícium forrás szerves eredetű. A kovamoszatok vázát  $\text{SiO}_2$  alkotja. A szervezetek elpusztulása révén a kovasav a vízbe juthat. Szilíciumot tartalmaznak ezenkívül még nagyobb mennyiségben egyes szivacsfélék vázanyagai is /6/, /7/. A valódi oldat alakjában oldott szilikát a pH-tól függően lehet szilikát anion vagy disszociálatlan szabad sav,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  alakú metakovasav.

A metakovasav, mint gyenge sav két lépésben disszociál:



Már az első folyamat egyensúlyi állandója is igen kis ér-tékű. A második disszociációs fokhoz tartozó K érték any-nyira csekély, hogy a természetes vizekben szilikácionok nem is észlelhetők, csak hidroszilikát anionok.

A disszociáció és a pH között az alábbi összefüggés állapítható meg /8/:

Mol %	pH				
	7	8	9	10	11
$H_2SiO_3$	99,6	96,1	71,5	20,0	2,4
$HSiO_3^-$	0,4	3,9	28,5	80,0	97,6

A kovasav mennyisége felszíni vizekben általában nem haladja meg a néhány mg/l értéket /1. táblázat/.

Felszín alatti vizekben ez az érték jóval magasabb lehet /2. táblázat/, de az irodalom szerint /8/, /9/ is elérheti a 30—40 mg/l-t, esetenként többszáz mg/l is előfordul részben oldott, részben kolloid formában.

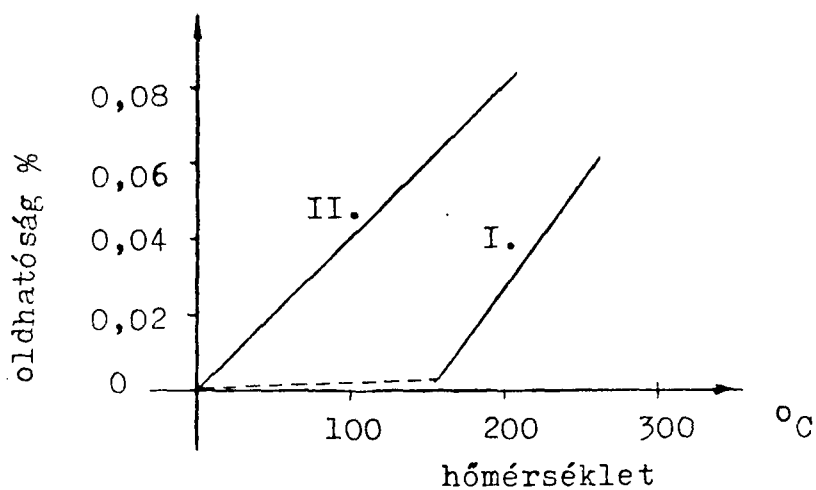
#### 4. A víz kovasav tartalmának hatása ipari kazánüzemben

Az ipari kazánüzemek nyersvíz-szükségletüket folyók, tavak vizéből vagy felszín alatti kutakból nyerik.

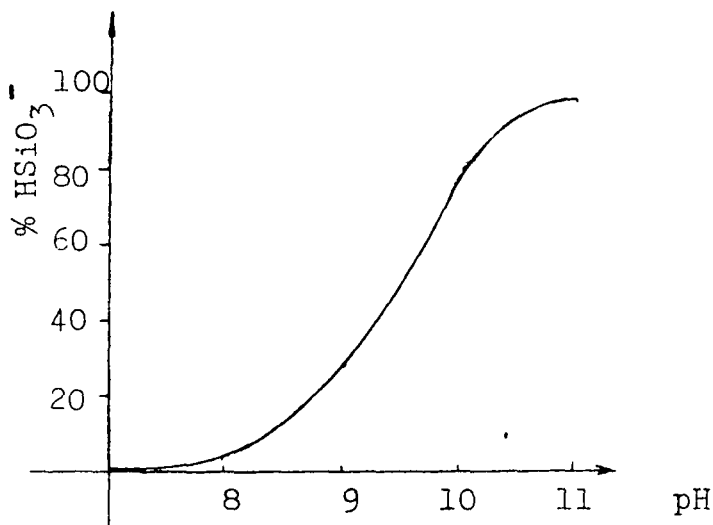
Amennyiben a nyersvíz kovasav tartalmát nem csökkentjük, illetve engedjük, hogy a kazánvízben a  $SiO_2$  elérje a telítettségi fokot, akkor megkezdődik a szilikátok kirakódása a kazán vízterében illetve a túlhevítő és a turbina elszózdhat.

Mint ismeretes, a kovasavas vízkő hőátadási tényezője rendkívül alacsony /9. táblázat/. Energiatakarékossági és üzembiztonsági szempontból egyaránt hátrányos a  $SiO_2$ -ben gazdag kazánlerakódás.

Már egészen vékony szilikátos kazánkő megakadályozza a megfelelő hatásfokú hőátadást, s ez energia-veszteséget jelent, ugyanakkor a megfelelő hőátvitel hiányában a csövek túlhevülhetnek és átéghetnek /10/.



2. ábra A kvarc /I. görbe/ és az amorf SiO<sub>2</sub> /II. görbe/ oldhatósága különböző hőmérsékleteken /12/



3. ábra A  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$  egyensúly alakulása a pH függvényében / 8 /

9. táblázat

Egyes anyagok hővezetési tényezője

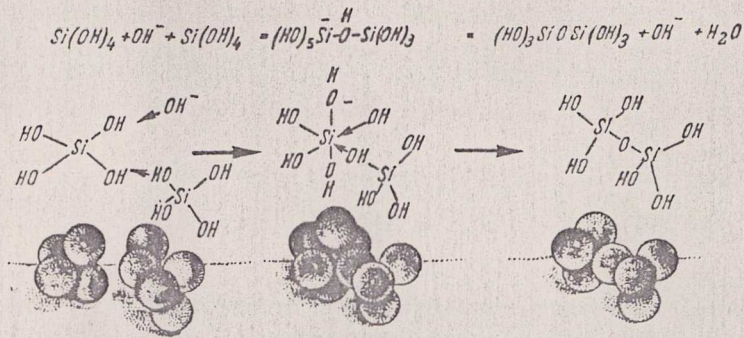
Anyag	Hővezetési tényező	
	Kcal/m.h. <sup>°C</sup>	W/m.K
Kazánacél	40...50	53...67
Karbonátos vízkő	6	8
Szilikátos vízkő	0,07...0,2	0,11...0,3

A kovasavnak különleges szerepe van a vízelőkészítés és az elgőzöltetés folyamatában. Ez a különleges szerep az évek folyamán a magasabb üzemi nyomásokra való áttérés és a kifinomultabb építési módok következtében mind erősebben érezhető.

Tisztán kémiai szempontból tekintve ezt a helyzetet Salinger /11/ az alábbiakat szögezi le:

- a. A kovasav oldhatósága a hőmérséklettel és a 4. pontban leírtak szerint a pH-val növekszik. 10-es pH-nál a disszociáció is hirtelen jelentősen megnő, 11-es pH-nál pedig csaknem teljessé válik /2. és 3. ábra/.
- b. Kazánüzemi körülmények között — magas hőmérsékleten és nyomáson, ~ 10 pH-jú közegben — a tápvízzel bejutó kovasav gyakorlatilag teljesen disszociál. A jelenlévő földalkáli, vas, ritkábban alumínium ionokkal sókat képez. E sók oldhatósága rendkívül kicsi. Az irodalomban erre vonatkozó adat nem található.
- c. A kovasav, de főleg a sói igen hajlamosak a polimerizációra. A kovasav OH<sup>-</sup> jelenlétében feltételezett polimerizációját mutatja be a 4. ábra. Eszerint a Si atom átmenetileg hatos koordinációjává válik a hidroxid ion hatására.





4. ábra A kovasav polimerizációja  $\text{OH}^-$  jelenlétében  
/12/ /32/

A folyamatot a magas hőmérséklet elősegíti. Végeredményben a kazánban a bekerülő  $\text{SiO}_2$ -ből kifejezetten rosszul oldódó, kiválásra hajlamos komplex szilikátok egész sora keletkezik. A kiválás az elgőzöltetés folyamán egyre jobban betöményedő kazánlúgból végbemegy. Keletkezhethet kazániszap, ez kevésbé veszélyes, mert iszapolással eltávolítható, de ki is válhat a kazán nagy hőterhelésű részein, pl.: a csövekben, ez szilikátos kazánkő.

- d. A szilárd halmazállapotban kirakódott szilikátok magas nyomáson és hőmérsékleten irreverzibilisen a legtömörebb, kémiaailag is legellenállóbb  $\text{SiO}_2$  megjelenési formává kvarc  $d = 2,655$  / szerkezetüvé alakulnak. Ez azután már csak erős lúgban vagy hidrogén-fluoridban oldódik, hőátadási tényezője pedig igen rossz. /0,2 Kcal/m<sup>2</sup> °C/.

Jelenlegi energiaválságos körünkben a víz-gőzoldali hatásfokromlást lehetőség szerint a minimálisra kell csökkenteni, ami két módon valósítható meg. Egyrészt a már elrakódott kazánokat vegyszeresen ki kell tisztítani. A tisztítás a kazánkő összetételétől függően változó technológiákat igényel. Az egyszerű, megfelelően inhibitált sósavas tisztítás is igen drága, s a kazánok élettartamát kedvezőtlenül befolyásolja.

Egyetlen savas tisztítás annyi savat old ki a kazánból, amennyi tíz éves folyamatos üzem alatt természetes korrózió által oldódna ki /10/. Az egyszerű savazás azonban csak a zömmel karbonátokat tartalmazó kazánkövek eltávolítására alkalmas. A 25—30 %, vagy ennél nagyobb  $\text{SiO}_2$  tartalmú lerakódások csak speciális, kombinált meleg eljárásokkal oldhatók fel. /Pl.: lúgos főzést követő savazás, a tisztító savba adagolt fluorid vegyület alkalmazása, komplexképzők használata, melyekkel „kation oldalról” kíséreljük meg a lerakódások oldatbavitelét stb./ Az eredmény rendszerint így sem kielégítő. A korróziós veszély és a költségek viszont még magasabbak.

A másik, tulajdonképpen megelőző eljárás a megfelelő vízelőkészítés. Ennek lényege, hogy már az előlagyítás során ne csak a keménységeket okozó sók eltávolítására törekedjünk, hanem a rendelkezésre álló berendezések jobb üzemeltetésével, esetleg technológiai módosítások bevezetésével az immár legtöbb gondot okozó szilikátok mennyiségét is a lehető legalacsonyabb értékre szorítsuk.

Fontos megemlíteni, hogy a kovasav 40bar üzemnyomás felett illékonyvá válik és a kazánból elvitt gőzzel a túlhevítőbe, majd a turbinába kerülhet „elszódást” okozva. /3/ /7/ /8/ /29/ E dolgozat erre a jelenségre nem tér ki, mivel a vizsgált üzemekben csak < 40bar nyomásfokozatú kazánok működnek.

##### 5. A meszes karbonátmentesítés folyamatának vizsgálata, próbálagyítás

A csapadékképződéssel járó lagyítási módszerek közül a legelterjedtebben használt eljárás a meszes karbonátmentesítés. Ennek során a lagyítandó víz karbonátkeménységét telített mésvíz vagy mésztej hozzáadásával vízben csekély mértékben oldódó csapadékká alakítjuk és a kivált iszapot eltávolítjuk. Közben a víz széndioxid tartalma is reagál a mésszel.

A kémiai folyamatok az 1.1.-ben leírt reakcióegyenletek szerint mennek végbe. A keletkező rosszul oldódó termékek kiválását és a jobb ülepedést azzal segítjük elő, hogy kismértékű /0,1...0,5 mekv/l/ mészfelesleget tartunk. Túl nagy mészfelesleg a karbonátmentesített víz maradék-keményességét növeli.

A meszes előlagyítás előnyei:

- olcsó
- az összes sótartalmat - nyersvíztől függően - jelentősen csökkenti
- derítő hatása következtében a víz egyéb szennyezőinek egy részét is eltávolítja.

A meszes karbonátmentesítő optimális üzemét laboratóriumi próbalagyítással, azt követően üzemi kísérlettel lehet beállítani.

#### 5.1. Próbalagyítás /3/ /15/

Szükséges vegyszer

Telített mészvíz. Készítése: 25 g mészhidrátot mérőlombikba töltünk, ugyanazzal a vízzel, amelyből a próbalagyítást végezzük, oldjuk és 1 literre kiegészítjük. Többször összerázzuk, hogy a feloldatlan mész leülepedjék. Közvetlenül a felhasználás előtt a mészvíz tisztáját jól zárható edénybe szűrjük és meghatározzuk a kalciumoxid tartalmát. Ez úgy történik, hogy 300 ml-es Erlenmeyer lombikba 50 ml kiforralt desztillált vizet töltünk, hozzáadunk 20 ml mészvizet és az MSZ 12660/3 szerint meghatározzuk a p és m lúgosságot.

A mészvíz kalciumoxid tartalma:

$$\begin{aligned} \text{CaO mekv/l} &= 5 / 2 \text{ p-m/} \\ \text{ill. CaO g/l} &= 0,14 / 2\text{p-m/} \end{aligned}$$



A vizsgálat módja:

A vizsgálandó vízből 9 db 1000 ml-es, sorszámmal ellátott Erlenmeyer lombikba 500—500 ml-t bemérünk. A középsőbe a nyersvíz vizsgálati eredményei alapján a <sup>x</sup>Hudenshaagen képlettel kiszámított mésszükségletnek megfelelő mennyiségű telített mészvizet adunk /egész ml-re kerekítve/. A 6...9. sz. lombikokba pedig 5 ml-enként csökkenő mennyiségű mészvizet adunk. A mintákat a csapadékképződés elősegítése és a képződött csapadék tömörítése érdekében fél órán át óvatosan keverjük. Ezután a lombikokat bedugaszoljuk. A közben végbemenő jelenségeket megfigyeljük és feljegyezzük /csapadékmennyiség, ülepedés stb./. Keverés után 2,5 órán át ülepedni hagyjuk a mintákat. Ezután a csapadékot jól felkeverjük és redős szűrőpapírral szűrjük. A szűrlet első részletét - kb. 50 ml-t - elöntünk és csak az ezután szűrt tiszta, zavarosodásmentes részt használjuk fel a vizsgálatra. A szűrletből az MSZ 12660/3 szerint meghatározzuk a p és m lúgosságot. Ha a víz további felhasználása szempontjából káros, akkor meghatározhatjuk az MSZ 12660/10 szabvány szerint a káliumpermanganát fogyasztással mérhető szervesanyag-tartalmat és az MSZ 12660/11 szerint a kovásv-tartalmat.

A vizsgálati eredmények alapján az a méssz mennyiség a legmegfelelőbb, amellyel a legkisebb a maradék karbonát-keményiség, valamint előbbiek figyelembevételével a káliumpermanganát fogyasztás és a kovásv tartalom, legjobb a szűrhetőség és legtisztább a szűrt víz. Ha a karbonátmentesítés során derítőszert is adagolunk, akkor a vizsgálatot kiegészítjük úgy, hogy 4 db vízmin-tához olyan mennyiségű mészvizet adunk, amelyet előbbiek szerint a legmegfelelőbbnek találtunk és különféle mennyiségű derítőszert /segédderítőszert/ adunk hozzá.

A továbbiakban a leírtak szerint járunk el.



\*Hudenshaagen képlet:

A karbonátmentesítéshez szükséges mézsmennyiséget a nyersvíz elemzési adatainak ismeretében jó közelítéssel a Hudenshaagen-képlettel számítjuk ki:

$$\text{CaO g/m}^3 = 28 / \text{KK} + \text{MgK} + \text{CO}_2/$$

ahol  $\text{CaO g/m}^3$  az  $1 \text{ m}^3$  lágyítandó vízhez szükséges 100 %-os  $\text{CaO}$  mennyisége

KK a nyersvíz karbonátkeménysége, mekv/l, szikes víz esetén m lúgosság, mekv/l

MgK a nyersvíz magnézium keménysége, mekv/l

$\text{CO}_2$  a nyersvíz  $\text{CO}_2$  tartalma, mekv/l

A 10. táblázatban leírt összetételű szegedi és kecskeméti nyersvizek próbalágyítását a fenti recept szerint elvégeztük.

## 5.2. Reakciókörülmények

5.2.1. A próbalágyítást minden esetben két különböző hőmérsékleten végeztük, 20 és 40 °C-on.

A hőmérséklet megválasztásánál az alábbi szempontokat vettük figyelembe:

a/ A kutakból feljövő nyersvíz hőmérséklete 18—22 °C között van. A 20 °C-on végzett vizsgálat üzemi szinten a hőközlés nélküli karbonátmentesítést jelenti.

b/ Az előlágyított víz hőmérséklete nem haladhatja meg a 40—45 °C-ot, mert az  $\text{OH}^-$  formára hozott Varion AD gyanta hőfoktűrése < 45 °C /2/.

5.2.2. A próbalágyításoknál a számított mézsmennyiséghez képest mézsfelületet adagoltunk, majd ezt a rendszert vizsgáltuk. Mézshiányos rendszer korábbi tapasztalataink szerint nem képes a megfelelő lágyítási hatásfokot biztosítani.

10. táblázat

A próbalágyításhoz felhasznált nyersvíz elemzési eredményei

Vizsgált adat		Szeged	Kecskemét
p-lúgosság	mekv/l	0,0	0,0
m-lúgosság	mekv/l	5,5	6,4
összes keménység	mekv/l	4,18	5,32
Karbonát keménység	mekv/l	4,18	5,32
Szikesség	mekv/l	1,32	1,18
Kalcium	mekv/l	2,44	3,33
Magnézium	mekv/l	1,74	1,99
CO <sub>2</sub>	mekv/l	0,10	0,20
SiO <sub>2</sub>	mg/l	21,0	21,3
Szulfát	mg/l	3,8	mentes
Klorid	mg/l	7,8	6,0
KMnO <sub>4</sub> fogyasztás	mg/l	12,1	6,35
Elektrolitikus vezetőképesség	μS/cm	474	520
Kémhatás	pH	7,8	7,7

5.2.3. Üvegből készült próbaedényeket használtunk. Tapasztalatunk szerint szilikátkioldás ezen a hőmérsékleten elhanyagolható mértékű. Az analitikai méréseket a reakcióidők leteltével a szűrés után azonnal végrehajtottuk.

5.2.4. A vizsgálatokat a vonatkozó MSZ 5200 illetve MSZ 12660 számú szabványsorozat, valamint Chovanecz /16/ szerint végeztük.

5.2.5. Csak azokat a paramétereket határoztuk meg, amelyeknek a víz további üzemi felhasználása szempontjából jelentősége van.

### 5.3. Elméleti mészsükséglet számítás

#### Szegedi Erőmű

$$\text{CaO mg/l} = 28/5,50 + 1,74 + 0,20/ = 208,3 \text{ mg/l}$$

Mészvíz CaO tartalma: 1,25 g/l

500 ml próbához szükséges mézsvíz

$$\frac{208,3}{2 \cdot 1,25} = 83,3 \text{ ml} \quad 85 \text{ ml}$$

#### Kecskeméti Fűtőmű

$$\text{CaO mg/l} = 28/6,40 + 1,99 + 0,10/ = 237,7 \text{ mg/l}$$

Mészvíz CaO tartalma: 1,31 g/l

500 ml próbához szükséges mézsvíz

$$\frac{237,7}{2 \cdot 1,31} = 90,8 \text{ ml} \quad 90 \text{ ml}$$

5.4. Vizsgálati eredmények

11. táblázat

A Szegedi Erőmű nyersvizének próbalágyítása szobahőmérsékleten

mész- víz ml	p mekv/l	m mekv/l	ök Ca Mg			SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
			m e k v / l				
80	0,90	2,00	1,20	0,88	0,32	10,9	-0,2
85	0,90	1,90	1,05	0,75	0,30	11,4	-0,1
90	1,00	1,90	0,91	0,62	0,29	10,5	+0,10
95	1,05	1,80	0,75	0,45	0,30	7,5	+0,30
100	1,20	1,70	0,67	0,45	0,22	8,6	+0,70
105	1,30	1,70	0,73	0,46	0,27	7,9	+0,90
110	1,40	1,80	0,76	0,53	0,23	7,7	+1,00
115	1,60	1,93	0,95	0,72	0,23	7,1	+1,27
120	1,90	2,20	1,18	0,93	0,25	8,7	+1,60

12. táblázat

A Szegedi Erőmű nyersvizének próbalágyítása 40 °C-on

mész- víz ml	p mekv/l	m mekv/l	ök Ca Mg			SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
			m e k v / l				
80	0,70	1,65	0,51	0,28	0,23	8,7	-0,25
85	0,75	1,55	0,44	0,28	0,16	7,5	-0,05
90	0,80	1,45	0,24	0,19	0,05	7,1	+0,15
95	0,85	1,45	0,25	0,23	0,02	6,4	+0,25
100	0,90	1,45	0,38	0,34	0,04	8,7	+0,35
105	1,25	1,75	0,44	0,39	0,05	8,2	+0,75
110	1,35	1,80	0,50	0,45	0,05	7,5	+0,90
115	1,45	1,95	0,74	0,69	0,05	5,2	+0,95
120	1,95	2,30	1,14	1,09	0,05	6,6	+1,60

13. táblázat

A Kecskeméti Fűtőmű nyersvizének próbalágyítása 20 °C-on

mész- víz ml	p mekv/l	m mekv/l	ök Ca Mg			SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
			m e k v / l				
80	0,95	2,10	1,32	0,27	1,05	13,8	-0,20
85	1,00	1,90	1,10	0,53	0,57	12,0	+0,10
90	1,05	1,85	1,18	0,51	0,67	11,4	+0,25
95	1,10	1,90	0,94	0,46	0,48	10,7	+0,30
100	1,05	1,80	1,16	0,53	0,63	9,9	+0,30
105	1,05	1,70	1,04	0,46	0,58	9,4	+0,40
110	1,05	1,45	0,72	0,46	0,26	8,6	+0,65
115	1,05	1,50	0,74	0,46	0,28	8,3	+0,60
120	1,05	1,35	0,76	0,62	0,14	6,5	+0,75

14. táblázat

A Kecskeméti Fűtőmű nyersvizének próbalágyítása 40 °C-on

mész- víz ml	p mekv/l	m mekv/l	ök Ca Mg			SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
			m e k v / l				
80	0,75	1,75	0,88	0,20	0,68	13,1	-0,25
85	0,65	1,60	0,80	0,48	0,32	9,50	-0,30
90	0,60	1,40	0,75	0,49	0,26	8,60	-0,20
95	0,55	1,30	0,52	0,30	0,22	7,80	-0,20
100	0,65	1,35	0,56	0,34	0,22	6,75	-0,05
105	0,60	1,10	0,40	0,32	0,08	7,00	+0,10
110	0,70	1,20	0,42	0,34	0,08	7,50	+0,20
115	0,85	1,30	0,60	0,60	0,00	6,00	+0,40
120	0,95	1,45	0,88	0,69	0,19	5,90	+0,45

5.5. A vizsgálati eredmények értelmezése  
/11., 12., 13. és 14. táblázat/

5.5.1. Szikes vizekről lévén szó, nem a karbonát-kemény-  
ség, hanem az összeskeménység minimuma határozza meg az  
optimális mézsmennyiséget.

5.5.2. Az összeskeménység csökkenése a hőfok emelésével  
Szeged esetében mintegy 60 %-kal, Kecskemét esetében  
~40 %-kal javult a 20 °C hőmérsékleten kapott értékre  
vonatkoztatva.

5.5.3. A kovasav változása

— A Szegedi Erőmű nyersvizéből végzett próbalágyítás  
során szobahőmérsékleten a 3. táblázatban látható átlagos  
üzemi értéket kaptuk. A hőmérséklet növelésének hatására  
ez az érték gyakorlatilag nem változott.

— A Kecskeméti Fűtőmű nyersvizével szobahőmérsékleten az  
üzemben elért átlagértéknél /3. táblázat/ mintegy 50 %-kal  
rosszabb volt az eredmény. A hőmérséklet növelésével a ka-  
pott érték a szobahőmérsékleten mért mennyiségnek durván a  
felére csökkent.

— A mészfólesleg /2p-m/ növelésével a maradék kovasav  
csökkenő tendenciát mutat.

6. A csapadékos kovasavmentesítés lehetőségei

A csapadékos kovasavmentesítés elvi és gyakorlati megvaló-  
sításával a 40...50-es években sokat foglalkoztak /6/ /7/  
/8/ /11/ /14/.

Ekkor lépett fel ugyanis a jobb minőségű tápvíz iránti igény  
a hőtechnikai berendezések fejlődésének nyomán.

Ez a fellendülés azonban az alkalmazott eljárások fokozott hőigénye, hosszadalmas volta és nem utolsósorban az ioncserélő gyanták megjelenésének következtében leállt, a módszerek fokozatosan történeti kuriózummá váltak. A visszafejlődést az is indokolta, hogy az egyre szélesebb körben terjedő meszes karbonátmentesítés maga is rendelkezik deszilikáló hatással. A csökkenés mértéke a felhasznált nyersvizek döntő többségénél kielégítő. A maradék  $\text{SiO}_2$ -t az alapsótalanítók anioncserélő oszlopa megfelelő mértékben meg tudja kötni. Az alapsótalanító berendezés maga egyszerű működtetésű, az üzemeltetéséhez szükséges vegyszerköltségek pedig egészen az utóbbi évekig elfogadhatóak voltak.

#### 6.1. A meszes karbonátmentesítés kovasavmentesítő hatásának értelmezése

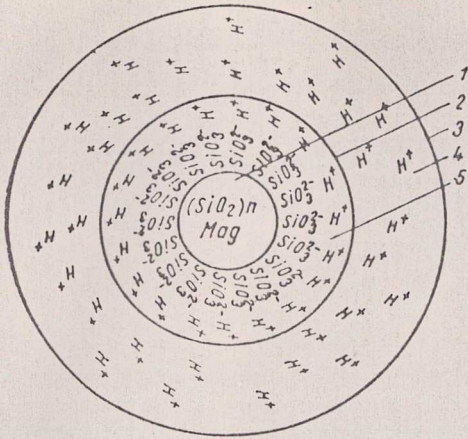
A meszes előlágyítás előnyei közé tartozik, hogy hatására a víz kovasav tartalma csökken.

Koloszkov-Komarov /13/ szerint a csökkenés 30-40 %-os. Saját üzemi /3. táblázat/ és az 5. pontban leírt próbalágyítási eredményeink alapján csökkenés 40-60 %-os. Az irodalom /13/ /14/ ezt egyszerűen a derítő hatással értelmezi. Eszerint a keletkező  $\text{CaCO}_3$  szemcsék magukkal ragadják a víz kovasav tartalmának bizonyos hányadát. Ez növeli a deszilikáló hatást a keletkező  $\text{CaSiO}_3$  csapadék kiválás mellett.

#### 6.2. Derítőszer adagolása

A karbonátmentesítés csapadékképződéssel járó folyamat. Különbféle derítőszer — vas /III/ klorid, vas-/II/- szulfát, alumínium-szulfát — nyersvízbe történő adagolásával a mész hatására keletkező vas illetve alumíniumhidroxid megnöveli a csapadék fajlagos felületét és ezzel segíti a rosszul oldódó reakciótermékek leválását.





5. ábra A  $\text{SiO}_2$  micella felépítésének vázlatja

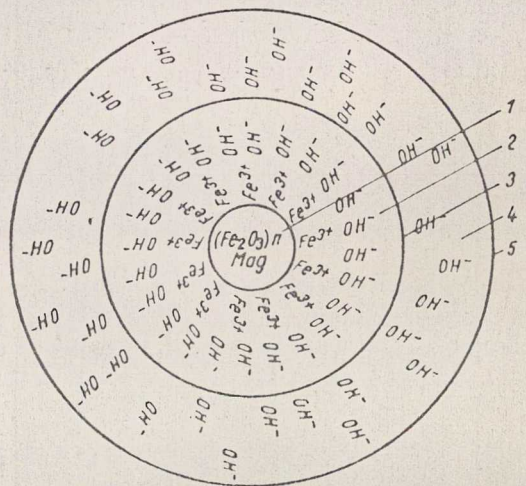
1. a mag hatása, 2. az adszorpciós réteg hatása, 3. a micella hatása, 4. a diffúziós réteg, 5. adszorpciós réteg

Emellett a kolloidális kóvasav koagulációját is lehetővé teszi. A negatív töltésű  $\text{SiO}_2$  micellákat /5. ábra/ a keletkező pl.: vas /III/ hidroxid részecskék /6. ábra/ semlegesítik. Az elektromos töltés megszűnésével a kolloid rendszer labilissá válik. Az egyesülést megakadályozó erők megszűnnek, a micellák aggregátumokat képeznek, ezek pedig már kiülelithetők.

Koloszkov-Komarov szerint /13/ a kiindulási víz /nyersvíz/ kóvasav tartalmától függetlenül a  $\text{SiO}_2$  3...5 mg/l alá, Srámek /14/ szerint 2 mg/l alá csökkenthető 0,1...0,5 mekv/l azaz 14...70 mg/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  derítőszert adagolással.

6. ábra Ferrihidroxid-micella felépítésének vázlatja

1. a mag hatása, 2. adszorpciós-réteg, 3. az adszorpciós réteg hatása, 4. diffúziós réteg, 5. a micella hatása



15. táblázat

Előlagyított víz minőség alakulása a Szegedi Erőműben

Vizsgált adat		vas II szulfát adagolás nélkül	vas II szulfát adagolás 40—50 mg/l
p-lúgosság	mekv/l	1,13	0,88
m-lúgosság	mekv/l	1,79	1,50
Mészfelesleg			
2p-m	mekv/l	0,47	0,26
Összeskeménység	mekv/l	0,74	0,65
	nk <sup>o</sup>	2,06	1,82
Kalcium	mekv/l	0,49	0,34
Magnézium	mekv/l	0,25	0,31
SiO <sub>2</sub>	mg/l	8,00	8,33
Elektrolitikus vezető- képesség	μS/cm	213	191
2/m-p/		1,32	1,24

A Szegedi Erőműben a meszes karbonátmentesítő 1982. eleje óta megszakítás nélkül 30...40 mg/l vas II. szulfát adagolással üzemel.

A 15. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az adagolt vegyszer lényeges változást nem eredményezett az előlagyított víz minőségében. A karbonátmentesítés hatásfoka azonban kis-mértékben javult.

### 6.3. Vas II szulfát kovasavmentesítő hatásának vizsgálata próbalágyítással

Mivel a Szegedi Erőmű vízüzemi technológiájában alkalmazott 30—40 mg/l /0,2—0,3 mekv/l/ vas II szulfát adagolása nem eredményezett  $\text{SiO}_2$  csökkenést, próbalágyítással vizsgáltuk, hogy a vasszulfát mennyiségének növelése milyen hatást fejt ki. A kísérleti körülményeket a 6. pontban leírtakkal azonosnak választottuk.

Felhasznált vegyszer: 0,100 mólos vas II szulfát oldat készítése: 2,78 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  -t feloldunk desztillált vízben és 100 ml-re töltjük. /Azért nem a vizsgálandó vízből készítettük az oldatot, hogy a vashidroxid pelyhek kiválását lehetőség szerint késleltessük/.

Az adagolt 2,5; 5,0; 7,5 és 10,0 ml vas II szulfát oldat 1; 2; 3. és 4 mekv/l vasszulfát koncentrációnak felel meg. A vasszulfát oldatot mindig a mészvíz hozzáadása előtt adtuk a nyersvízhez.

Mivel a vas II szulfátnak saját mészfogyasztása van, ezért a szükségesnél nagyobb mézsmennyiséget választottunk. A vizsgálat eredményeit a 16. és 17. táblázat mutatja.

A vizsgálati eredmények értelmezése:

1. Az adalékolt próbalágyítás folyamán a vas—só koncentrációjának növekedésével nő a maradék keménység. A vízben megjelenik a nemkarbonát keménység, ami meszes lágyított víz maradék sótartalmának növekedéséhez vezet.
2. A  $\text{SiO}_2$  mennyiség változása  
Általában elmondható, hogy a vasszulfát növekvő jelenléte a kovasav tartalom egyre nagyobb csökkenését eredményezi. Ez a csökkenés a mészfeleslegtől független, csak a vas II szulfát mennyiségétől függ.

16. táblázat

Szilikáttmentesítés vizsgálatára vas II szulfát adagolásával  
20 °C-on /Szegedi Erőmű/

Mészvíz ml	vas II szulfát ml	p mekv/l	m mekv/l	ök m e k v / l	Ca m e k v / l	Mg m e k v / l	SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
115	2,5	0,90	1,20	0,86	0,86	0,00	5,40	+ 0,60
115	5,0	0,50	0,65	1,14	1,02	0,12	3,55	+ 0,35
115	7,5	0,20	0,40	1,64	1,27	0,37	2,35	0,00
115	10,0	0,05	0,40	2,38	1,20	1,18	1,95	-0,30
120	2,5	1,05	1,30	1,04	1,04	0,00	6,00	+ 0,80
120	5,0	0,60	0,80	1,24	1,16	0,20	2,50	+ 0,40
120	7,5	0,25	0,45	1,66	1,44	0,22	2,30	0,05
120	10,0	0,10	0,35	2,32	1,67	0,65	2,15	-0,15

Mészvíz ml	vas II szulfát ml	p mekv/l	m mekv/l	ök m e k v / l	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
95	2,5	0,45	1,10	0,76	0,32	0,44	7,70	-0,20
95	5,0	0,15	0,95	1,14	0,51	0,63	4,20	-0,65
95	7,5	0,10	1,20	2,30	1,46	0,84	4,90	-1,00
95	10,0	0,05	1,45	3,60	2,39	1,21	3,40	-1,35
100	2,5	0,45	0,95	0,50	0,46	0,04	7,20	-0,05
100	5,0	0,10	0,75	1,16	0,76	0,40	6,20	-0,55
100	7,5	0,05	1,00	2,06	1,39	0,67	5,70	-0,90
100	10,0	0,00	1,30	3,36	2,44	0,92	2,10	-1,30
105	2,5	0,45	0,95	0,54	0,46	0,08	6,60	-0,05
105	5,0	0,30	0,80	0,98	0,81	0,17	6,30	-0,30
105	7,5	0,15	0,95	1,70	1,11	0,59	5,50	-0,65
105	10,0	0,05	1,20	2,94	2,24	0,70	2,55	-1,10
110	2,5	0,60	1,00	0,69	0,66	0,03	7,50	+0,20
110	5,0	0,20	0,60	1,36	0,81	0,55	4,35	-0,20
110	7,5	0,10	0,60	2,10	1,20	0,90	5,60	-0,40
110	10,00	0,05	0,80	2,86	1,81	1,05	3,50	-0,70



Mészvíz ml	vas II szulfát ml	p mekv/l	m mekv/l	ök m e k v / l	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
115	2,5	0,80	1,20	0,40	0,38	0,02	6,50	+ 0,40
115	5,0	0,35	0,50	0,60	0,56	0,04	5,50	+ 0,20
115	7,5	0,10	0,40	1,16	1,03	0,13	4,20	+ 0,20
115,	10,0	0,00	0,60	2,18	1,56	0,52	2,20	- 0,60
120	2,5	0,90	1,55	0,70	0,65	0,05	7,20	+ 0,25
120	5,0	0,50	1,05	1,04	0,93	0,11	4,05	- 0,05
120	7,5	0,10	0,50	1,74	0,93	0,77	3,95	- 0,30
120	10,0	0,00	0,65	2,60	1,75	0,85	2,50	- 0,65
125	2,5	1,00	1,55	0,80	0,77	0,03	6,80	+ 0,45
125	5,0	0,60	1,00	1,34	1,17	0,13	4,20	+ 0,20
125	7,5	0,10	0,45	1,50	1,21	0,44	3,85	- 0,25
125	10,0	0,00	0,55	2,86	1,84	1,02	2,20	- 0,55

18. táblázat  
 Szilikátmentesítés vizsgálata vas II szulfát adagolásával  
 20 °C-on /Kecskeméti Fűtőmű/

Mészvíz ml	vas II szulfát ml	p mekv/l	m mekv/l	ök m e k v / l	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
120	2,5	0,45	0,75	0,75	0,74	0,01	7,90	+0,15
120	5,0	0,20	0,45	1,64	0,86	0,78	3,80	-0,05
120	7,5	0,15	0,90	2,20	1,28	0,92	3,75	-0,60
120	10,0	0,05	1,20	3,64	2,07	1,57	2,85	-1,10
=====								
125	2,5	1,00	1,40	1,40	1,33	0,07	6,85	+0,60
125	5,0	0,35	0,65	1,44	1,37	0,07	4,80	+0,05
125	7,5	0,10	0,60	2,20	1,75	0,45	3,50	-0,40
125	10,0	0,00	0,60	3,10	1,55	1,55	2,30	-0,60

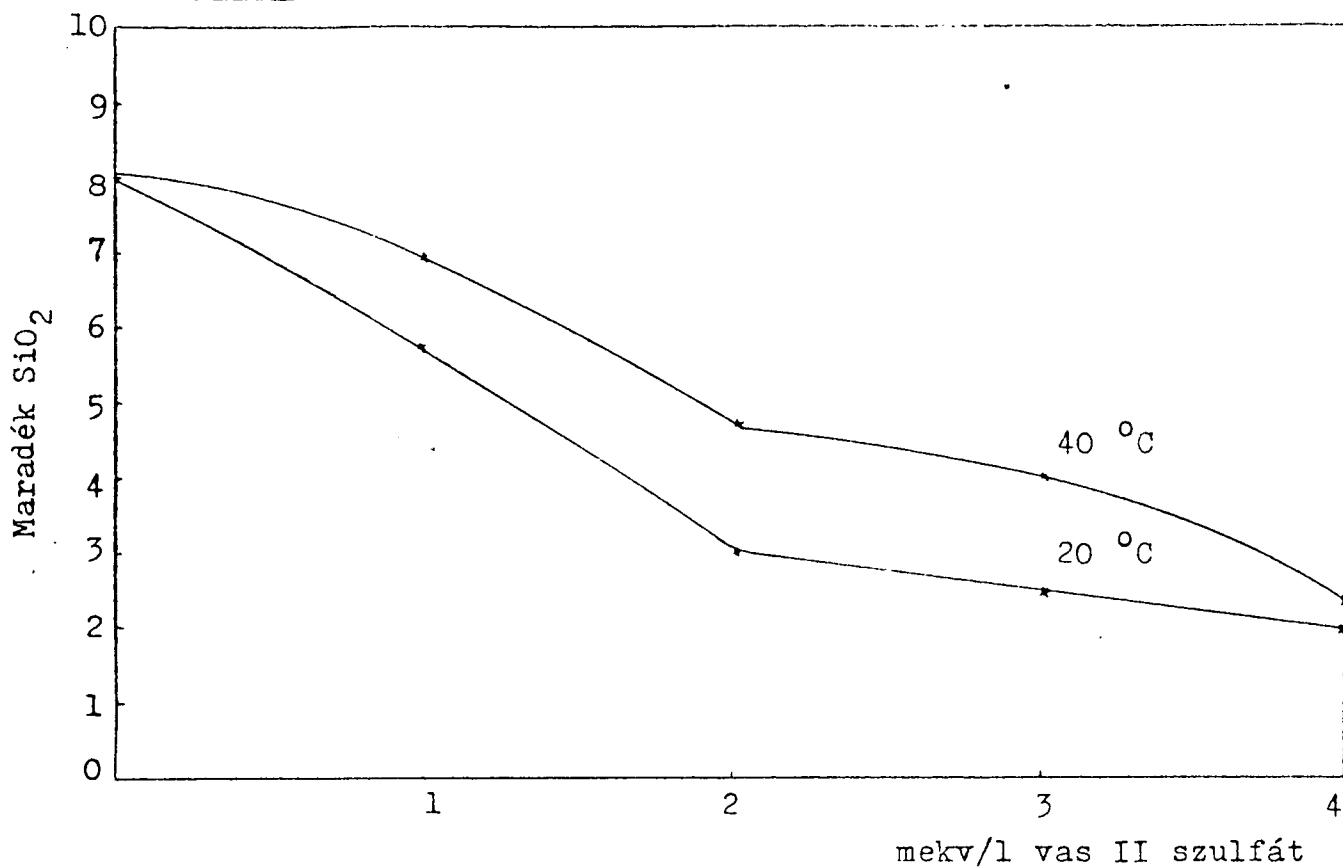
19. táblázat  
 Szilikáttmentesítés vizsgálata vas II szulfát adagolásával  
 40 °C-on /Kecskeméti Fűtőmű/

mészvíz ml	vas II szulfát ml	p mekv/l	m mekv/l	ök	Ca m e k v / l	Mg	SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
115	2,5	0,50	0,75	0,90	0,73	0,17	6,15	+ 0,25
115	5,0	0,20	0,50	1,30	0,97	0,33	4,05	- 0,10
115	7,5	0,10	0,50	2,02	1,25	0,77	4,35	- 0,30
115	10,0	0,00	0,95	3,28	2,16	1,12	2,20	- 0,95
=====								
120	2,5	0,65	0,95	0,94	0,90	0,04	6,70	+ 0,35
120	5,0	0,25	0,50	1,26	1,11	0,15	3,95	0,00
120	7,5	0,05	0,35	1,90	1,51	0,39	3,80	- 0,25
120	10,0	0,00	0,50	2,96	2,02	0,94	3,40	- 0,50

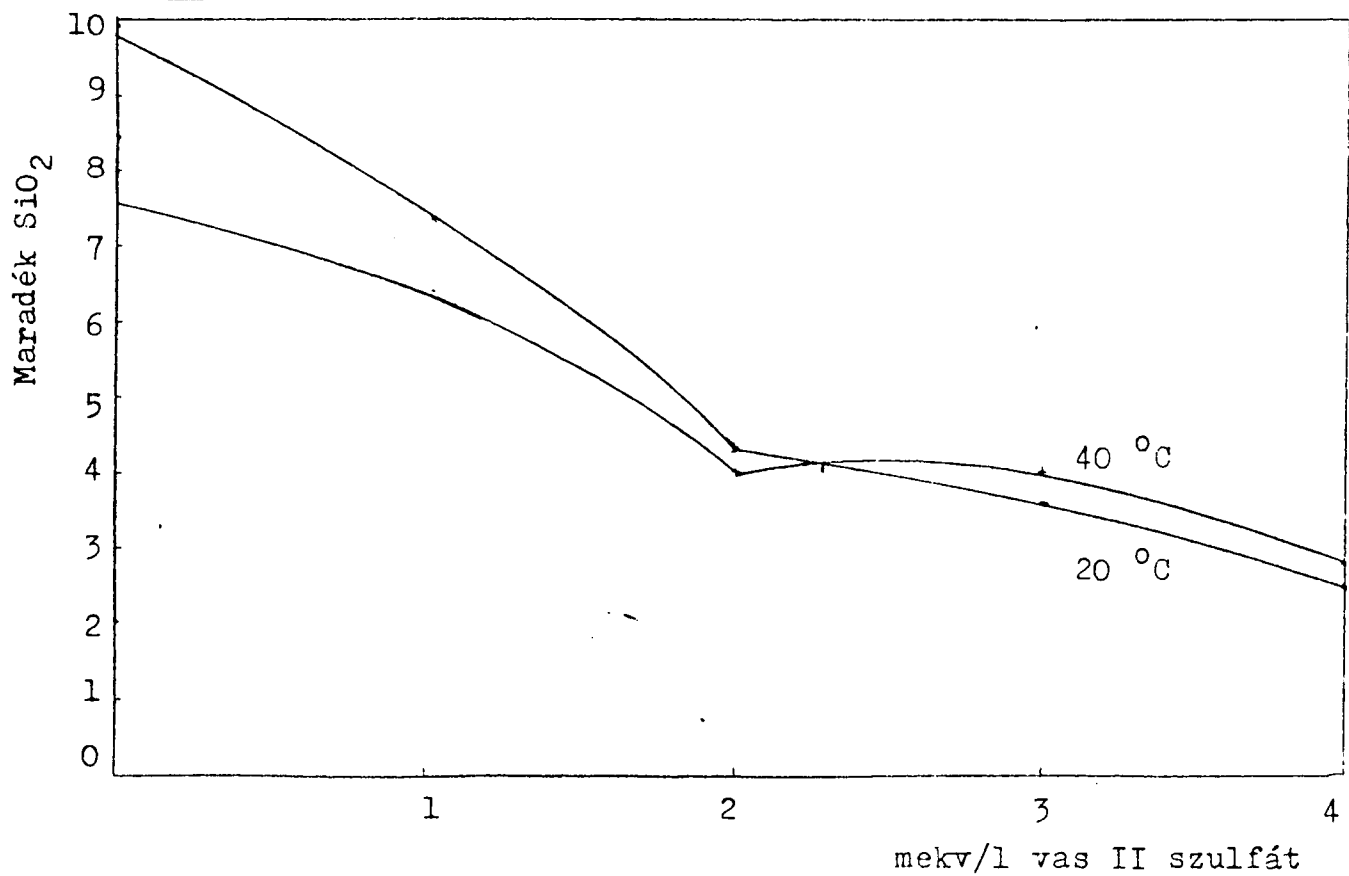


Maradék kovasav tartalom változása az adagolt vasszulfát függvényében

7. ábra Szegedi Erőmű /16-17. táblázat alapján/



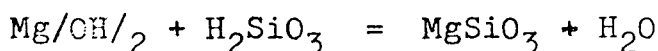
8. ábra Kecskeméti Fűtőmű /18-19. táblázat alapján/



3. A hőmérséklet növelésének hatása nem egyértelmű. A szegedi víz esetében 40 °C-on nagyobb maradék SiO<sub>2</sub> értékeket kaptunk, mint 20 °C-on.
4. Az alkalmazott és üzemi méretekre is nehézség nélkül átvihető vizsgálati körülmények között 1 mekv/l vas II só tartalomig a víz jelenlévő oxigénje oxidál és vas III hidroxid keletkezik. Növelve az adalék mennyiségét fokozatosan sötétedik az üledék, szűrhetősége romlik. A sorozat utolsó mintájában sötétzöld csapadék jelenik meg. Ennek szűrhetősége nem megfelelő.

6.4. A magnéziumszulfát kovasavmentesítő hatásának vizsgálata adalékolt lágyítással

Az irodalomból /3/ /6/ /7/ /8/ /11/ /13/ /14/ /29/ ismert különféle csapadékos szilikátmentesítő módszerek általában magas hőmérsékleten lejátszódó, technikailag nehézkesen megvalósítható, összetett eljárások, melyeknél viszonylag nagy mennyiségű „lecsapószer” bevitelére van szükség. A legegyszerűbb ezek közül a Höchst-eljárás. Ennek lényege, hogy dolomittejet adva a vízhez Mg/OH/2 keletkezik. Ennek aktív felületén adszorbeálódik a szilikát, majd lejátszódik a

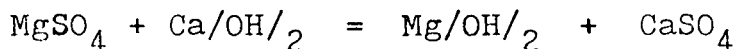


reakció. Iler könyvében /32/ említi, hogy a magnézium-hidroxid kovasavval olyan erős reakciókészséget mutat, hogy 300 mg/l koncentrációban a vízhez adva annak 42 mg/l SiO<sub>2</sub> tartalmát 0,1 mg/l-re csökkenti. Az átalakulás hajtóereje, hogy a keletkező magnéziumszilikát gyakorlatilag oldhatatlan vegyület. A reakció azonban rendkívül lassan játszódik le, de a hőmérséklet emelésével gyorsítható. A Höchst-eljárással 100 °C-on minden 10 mg/l SiO<sub>2</sub>-re 60 g MgO-t számítva 1—4 mg/l-re csökkenthető a víz maradék kovasav tartalma /7/.

Az eljárásnak számos hátránya van:

- a 100 °C-on végzett vízkezelés az anioncserélő gyanta hőérzékenysége miatt nem alkalmazható,
- nagy mennyiségű iszap képződik, ez hő- és vízvesztést jelent,
- nagy a fajlagos vegyszerszükséglet.

A magnéziumszilikát keletkezésének sebességét úgy is növelhetjük, ha a rendszerbe frissen lecsapott  $Mg(OH)_2$ -t juttatunk. Ez úgy történik, hogy a mészlágyítás előtt a nyersvízbe magnéziumszulfátot adagolunk, amelyet a karbonátmentesítés céljából hozzáadott mészhidráttal az alábbi egyenlet szerint átalakítunk:



A keletkezett „in statu nascendi”  $Mg(OH)_2$  csapadék gyorsabban reagál a kovással, mint a kívülről bevitt MgO szuszpenzió.

Várhatóan a Höchst-eljárásnál alkalmazott  $Mg(OH)_2$  feleslegnél jóval alacsonyabb reagens-mennyiség is eredményes deszilikációt biztosít ezzel a módszerrel.

Laboratóriumi kísérleteket végeztünk arra vonatkozóan, hogy különböző mennyiségben adagolt magnéziumszulfát hogyan befolyásolja az előlágyított víz minőségét. Az eredményeket a 20. 21. és 22. táblázat mutatja.

A kísérleti körülményeket a 6. pontban leírtakkal azonosnak választottuk.

Felhasznált vegyszer: 0,100 mólos magnéziumszulfát oldat.  
Készítése: 2,46 g  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  -t feloldunk desztillált vízben és 100 ml-re feltöltjük. /Ebben az esetben lehetséges volna a Mg-sót a vizsgálandó vízben feloldani, de a vas II szulfát adagoláshoz hasonló körülményeket szándékoztunk kialakítani./

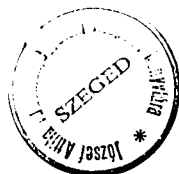
Mivel a  $MgSO_4$ -nak is van saját mészfogyasztása, a szükségesnél nagyobb mézsmennyiséget alkalmaztunk, hogy a lágyítási folyamat is tökéletesen végbemehessen.

A magnéziumsulfát oldatot minden esetben a mézsvíz hozzáadása előtt adtuk a nyersvízhez.

Az adagolt 2,5; 5,0; 7,5 és 10,0 ml  $MgSO_4$  oldat rendre 1, 2, 3 és 4 mekv/l adagolt magnéziumsó koncentrációt jelent.

A vizsgálati eredmények értelmezése:

1. A magnéziumsulfáttal adalékolt próbalágyításnál a magnéziumsó koncentrációjának növelésével nő a maradékkeménység. A víz karbonát tartalma csökken, míg a bevitt szulfát ionok  $Na_2SO_4$  és  $CaSO_4$  formájában vannak jelen. A magnéziumsulfát a méz hatására hidrolizál.
2. A  $SiO_2$  mennyiségének változása  
Az adagolt magnéziumsulfát egyértelműen jelentősen csökkenti az előlágyított víz maradék kavasavtartalmát. A csökkenés mértéke az adalékolatlan előlágyított vízhez képest 75...80 %-os. A maradék  $SiO_2$  mennyisége a próbalágyítás körülményei között a mézsvíz mennyiségétől nem függ, csak a magnéziumsulfát koncentrációjától.
3. A hőmérséklet növelésének hatására különösen a kecskeméti víz esetében a deszilikáció fokozódik.
4. A vizsgálati eredményekből látható, hogy már 1 mekv/l magnéziumsulfát is  $> 60\%$  maradék kavasavcsökkenést eredményez, különösen a Kecskeméti Fűtőmű nyersvizének esetében.
5. A növekvő mennyiségű magnéziumsulfát lecsapása az alkalmazott mézsmennyiségekkel könnyen megvalósítható. A keletkezett csapadék jól szűrhető.



20. táblázat

Szilikáttmentesítés vizsgálata magnéziumszulfát adagolással szobahőmérsékleten / Szegedi Erőmű /

Mészvíz ml	MgSO <sub>4</sub> old. ml	p mekv/l	m mekv/l	ök m e k v / l	Ca m e k v / l	Mg m e k v / l	SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
115	2,5	1,05	1,45	1,10	1,06	0,04	5,80	+ 0,65
115	5,0	0,75	1,10	1,60	1,34	0,26	3,00	+ 0,40
115	7,5	0,65	1,05	2,24	1,46	1,80	1,80	+ 0,15
115	10,0	0,60	1,10	3,06	1,60	1,46	1,25	+ 0,10
120	2,5	1,10	1,50	1,04	1,04	0,00	4,80	+ 0,70
120	5,0	0,95	1,25	1,54	1,32	0,22	2,05	+ 0,65
120	7,5	0,65	0,95	2,24	1,58	0,66	1,35	+ 0,35
120	10,0	0,65	0,95	2,78	1,65	1,13	1,20	+ 0,35

Szilikáttmentesítés vizsgálata magnéziumszulfát adagolással  
40 °C-on /Szegedi Erőmű/

mészvíz ml	MgSO <sub>4</sub> old. ml	p mekv/l	m mekv/l	ök m e k v / l	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l
95	2,5	0,55	1,05	1,00	0,32	0,68	3,66	0,05
95	5,0	0,45	1,05	1,60	0,62	0,98	1,86	-0,15
95	7,5	0,40	1,10	2,44	0,72	1,72	2,40	-0,30
95	10,0	0,50	1,05	3,46	1,16	2,30	2,00	-0,05
100	2,5	0,50	1,10	0,98	0,41	0,57	3,86	-0,10
100	5,0	0,45	0,95	1,72	0,65	1,07	1,46	-0,05
100	7,5	0,45	0,90	2,20	0,88	1,32	1,48	0,00
100	10,0	0,45	0,95	3,30	1,04	2,26	1,46	-0,05
105	2,5	0,45	1,10	0,70	0,37	0,33	3,32	-0,20
105	5,0	0,40	0,95	1,42	0,53	0,89	1,46	-0,15
105	7,5	0,35	1,05	2,26	0,72	1,54	1,21	-0,35
105	10,0	0,40	1,00	3,10	0,84	2,26	1,26	-0,20
110	2,5	0,50	1,00	0,72	0,68	0,04	2,88	0,00
110	5,0	0,35	0,80	1,24	0,79	0,45	1,26	-0,10
110	7,5	0,45	1,05	2,38	0,90	1,48	1,54	-0,15
110	10,0	0,50	0,95	3,20	0,97	2,23	0,56	+0,05

Mészvíz ml	MgSO <sub>4</sub> old. ml	p mekv/l	m mekv/l	ök m e k v / l	Ca Mg	SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l	
115	2,5	1,0	1,25	1,08	0,97	0,11	4,25	+0,75
115	5,0	0,55	0,85	1,38	1,09	0,29	1,80	+0,25
115	7,5	0,45	0,75	2,26	1,18	1,08	1,32	+0,15
115	10,0	0,45	0,70	2,76	1,46	1,30	1,05	+0,20
120	2,5	1,05	1,40	1,18	1,18	0,00	4,40	+0,70
120	5,0	0,80	0,95	1,56	1,32	0,24	1,95	+0,65
120	7,5	0,45	0,70	2,08	1,51	0,57	1,13	+0,20
120	10,0	0,45	0,70	2,74	1,60	1,14	0,97	+0,20

22. táblázat

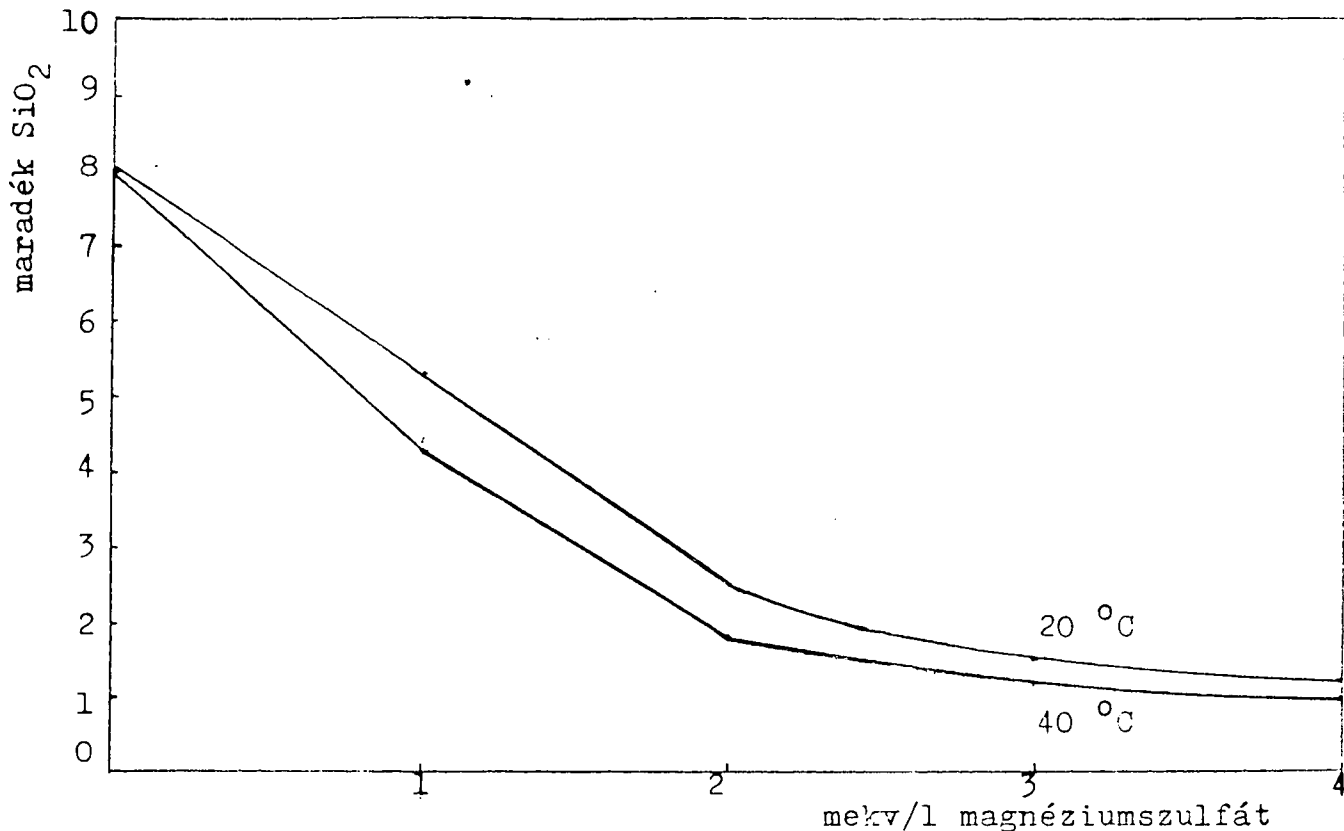
Szilikámentesítés vizsgálata magnéziumsulfát és 130 ml  
 mészvíz adagolással 20 °C-on és 40 °C-on /Kecskeméti Fűtőmű/

Hőfok °C	MgSO <sub>4</sub> old. ml	p mekv/l	m mekv/l	ök m e k v / l	Ca Mg m e k v / l	SiO <sub>2</sub> mg/l	2p-m mekv/l	
20	2,5	0,80	1,05	1,11	0,92	0,20	3,94	+ 0,55
20	5,0	0,75	1,00	1,72	1,51	0,21	3,20	+ 0,50
20	7,5	0,60	0,95	2,54	1,75	0,79	2,46	+ 0,25
20	10,0	0,70	1,10	3,48	2,07	1,42	1,74	+ 0,30
=====								
40	2,5	0,75	1,00	1,10	0,93	0,12	2,15	+ 0,50
40	5,0	0,55	0,80	1,80	1,09	0,71	1,50	+ 0,30
40	7,5	0,45	0,60	2,34	1,58	0,76	1,10	+ 0,30
40	10,0	0,45	0,60	3,30	1,68	1,62	0,64	+ 0,30

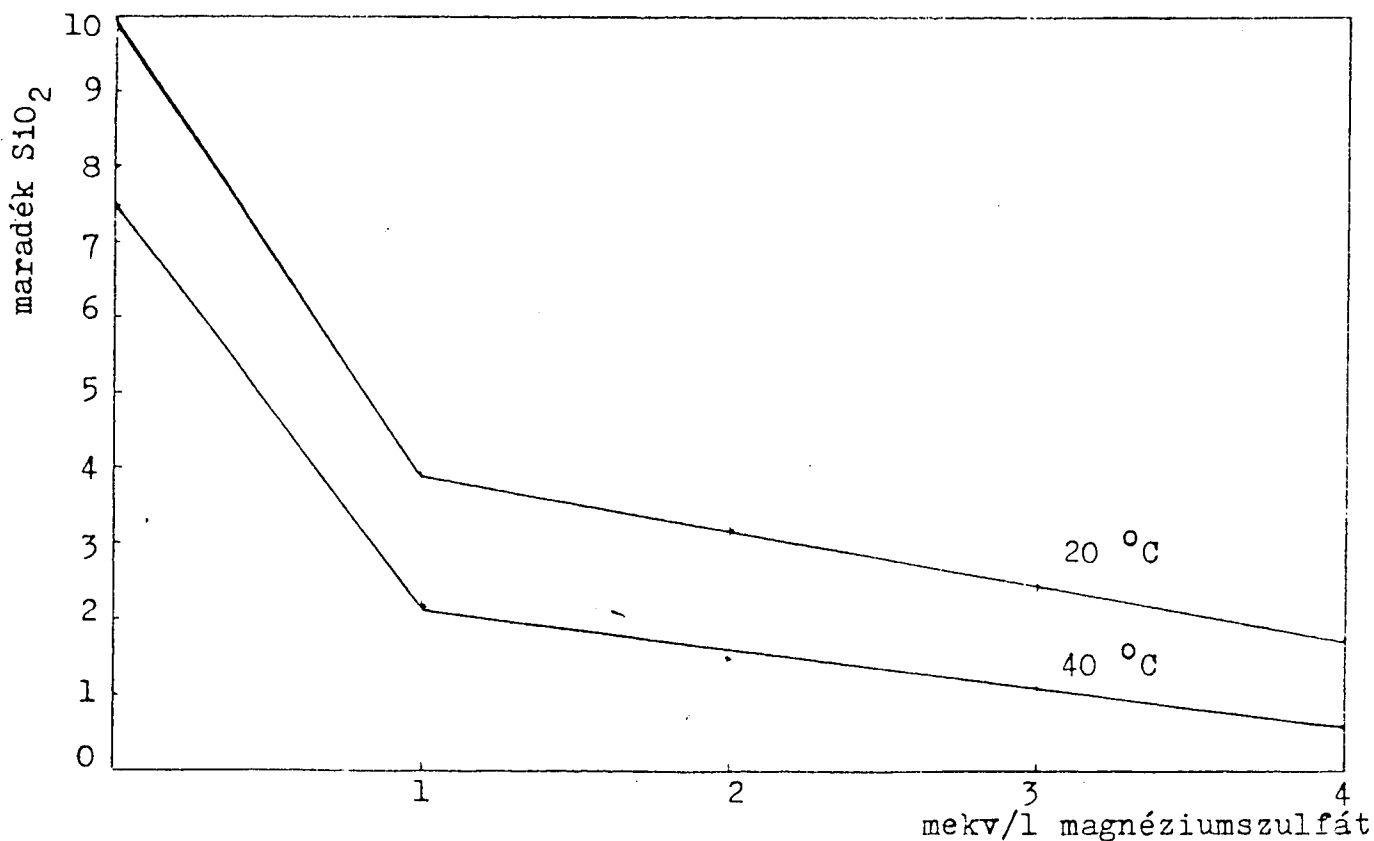


Maradék kovásv tartalom változása az adagolt magnézium-szulfát koncentrációjának függvényében

9. ábra Szegedi Erőmű /20-21. táblázat alapján/



10. ábra Kecskeméti Fűtőmű /21-22. táblázat alapján/



### 6.5. A végrehajtott próbalágyítások végső kiértékelése

Az előbbieken ismertetett laboratóriumi próbalágyítás-sorozatok eredményei arra engednek következtetni, hogy a dolgozat bevezetőjében ismertetett célt, az előlágyított víz maradék kavasvartartalmának csökkentését a nyersvíz magnézium keménységének bizonyos mértékű növelésével érhetjük el. A vizsgált üzemekben alkalmazott /Szegéd/ illetve betervezett /Kecskemét/ vas II szulfát adagolás bizonyos mértékű deszilikáló hatást kifejt, ha mennyiségét a nyersvízben megfelelően növeljük, de használata üzemeltetési gondokat jelent.

E gondok a következők:

- a vas II szulfát erősen savas, korrozív, maró anyag;
- csak kationcserélt vagy sóttalan vízben oldható fel anélkül, hogy a vas III hidroxid pelyhek kiválása az adagoló szivattyú előtt meg ne induljon, különben rendszeresen dugulást okoz;
- oldhatósága korlátozott, hideg vízben legfeljebb 16 %-os oldat készíthető a  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sóból, amely azonban hajlamos a kiválásra, ezzel dugulást okoz. Hígabb oldat használatának az adagoló szivattyú teljesítőképessége szab határt.
- csővezeték meghibásodásnál a kifolyó oldat a levegőn oxidálódik és nehezen eltávolítható vörös bevonatot képez az érintett felületeken;
- Növelve az adagolt vas II szulfát mennyiségét, a szükséges mézsmennyiség nő, így a maradékkeménység is egyre jelentősebb lesz, s a maradék sótartalom szintén nő.

Előnye:

- kis mennyiségben adagolva /0,2—0,3 mekv/l/ karbonátmentesítés hatásfokát növeli /Szegedi Erőmű/.

Magnéziumszulfát használata esetén az előbbieken felsorolt gondok nagy része megszűnik.

- a magnéziumszulfát oldatának pH-ja 5, csaknem semleges, nem korrozív, nem maró;
- nyersvízzel is elkészíthető kristálytisztá oldata;
- oldhatósága igen jó, 0 °C-on a  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sónak 72 %-os oldata is elkészíthető;
- szétfolyás esetén nyomot nem hagy, vizes lemosással eltávolítható.

Előnyös tulajdonságaival szemben azonban hátránya, hogy a vas II szulfáthoz hasonló mértékben megnöveli a maradékkeménységet és a maradék sótartalmat.

A magnéziumszulfát legfőbb előnye, hogy kb. 20—25 %-ra lehet vele csökkenteni a maradék kovásv tartalmat az adalékmentes előlággyított vízhez képest.

A kedvező deszilikáló hatás már 1 mekv/l magnéziumsó jelenlétében is megmutatkozik /9. és 10. ábra/.

#### 7. Deszilikáció mészreaktorban magnéziumszulfát adagolással Próbaüzem

A 6.4. pontban leírt laboratóriumi eredmények alapján a DÉMÁSZ Szegedi Erőművében egy hónapos próbaüzemet hajtottunk végre. Az 1. ábrán látható séma szerint működő rendszerben ~~sem~~ lényeges változtatást nem kellett végrehajtani.

Az eddig vas II szulfátot adagoló rendszer tartályát kellett csupán a megfelelő koncentrációjú magnéziumszulfát oldattal feltölteni. A  $\text{MgSO}_4$  saját mészfogyasztására való tekintettel a mésztej CaO-tartalmát 2,5...3,5 %-ról 3,0...4,0 %-ra emeltük.

A próbaüzem vízminőségi értékeit a 23. és 24. táblázat reprezentálja. A bejuttatott magnéziumsulfát mennyisége 0,8...1,0 gekv/m<sup>3</sup>. Üzemi hőmérséklet: ~ 35 °C.

7.1. Az eredmények kiértékelése /3. és 23. táblázat/

1. Az átlagos szilikát koncentráció 64 %-kal csökkent a korábbi értékhez képest.  
/Minimum csökkenése 75 %-os, maximum csökkenése 250 %-os./  
A próbaüzem ideje alatt a 7,40 mg/l SiO<sub>2</sub> értéket akkor kaptuk, amikor a magnéziumsulfát adagoló szűrője eldugult, s emiatt csökkent a bejuttatott vegyszer mennyisége.
2. Az előlagyított víz összes keménysége 25 %-kal nőtt /minimális érték 80 %-kal, maximális érték 16 %-kal/. A keménység növekedését a magnéziumsó lecsap-ásához szükséges mézsmennyiség okozza /Ca keménység 44 %-kal nő/.
3. A rendszer összes sótartalom növekedése: elektrolitikus vez.kép. 33 % /minimális értékben 31 % növekedés, maximális értékben 11 % csökkenés/.

Összességében megállapítható: az adagolt vegyszer hatására az előlagyított víz SiO<sub>2</sub> tartalma jelentős mértékben csökkent, míg az összes sótartalom valamelyest romlott. A magnéziumsulfát koncentrációjának növelésével a deszilikáció hatásfoka javítható lenne, ez azonban a kalciumkeménység és egyben a maradék sótartalom nagyfokú növekedéséhez vezetne.

7.2. Változások a sóalanvíz minőségében  
/4. és 24. táblázat/

1. A termelt sóalanvíz kóvasav tartalma a vizsgált időszakban átlagosan 67 %-kal volt jobb, mint korábban /a minimális érték 50 %-os csökkenést mutat, maximumban pedig elmaradt az extrém, több nagyságrenddel nagyobb csúcs/.

23. táblázat

Magnéziumszulfáttal kezelt előlágnyított víz /Szeged/

Vizsgált adat		Egy hónapos próbaüzem		
		átlag	min.	max.
p-lúgosság	mekv/l	0,78	0,40	1,40
m-lúgosság	mekv/l	1,22	0,60	3,30
Mészfelesleg				
2p-m	mekv/l	+0,34	--	--
Összes keménység	mekv/l	0,81	0,45	2,70
	nk <sup>o</sup>	2,27	1,26	7,56
Kalcium	mekv/l	0,53	--	--
Magnézium	mekv/l	0,28	--	--
SiO <sub>2</sub>	mg/l	3,01	1,00	7,40
Elektrolitikus vezetőképesség	μS/cm	253	197	309

2. Az elektrolitikus vezetőképesség, azaz a maradék só-tartalom 30 %-kal nőtt /minimális érték négy és fél-szeresére, maximális 26 %-kal nőtt/.

A só-talanvíz minőségében további javulás várható, mivel a vizsgált időszakra mindössze négy kimerítési ciklus jutott, s ennyi idő nem volt elegendő az eddig szilikáttal telített anioncserélő oszlopok tökéletes, üzemközbeni regenerálódására. Teljes gyantacsérére pedig a próbaüzem megkezdésekor nem volt lehetőség.

### 7.3. Molibdén inaktív kovásv

Az előzőekben ismertetett  $\text{SiO}_2$  vizsgálati eredmények az üzemi vízféleségekben jelenlévő monomer és biner, tehát ú.n. molibdénaktív szilikátokra vonatkoznak.

Az irodalomban néhány utalást /9/ /26/ találunk arra, hogy a természetes vizekben bizonyos mennyiségű molibdén inaktív, azaz kolloidális kovásv is jelen van.

Mennyiségi meghatározása feltárás után /Függelék II./ történhet.

Lúgos, bórsavas megömllesztéssel a molibdén inaktív  $\text{SiO}_2$  mennyisége Szeged esetében 10 mg/l-nek, Kecskemét esetében 8 mg/l-nek adódott.

A vízkezelési eljárás során /1. ábra, derítés, többszörös szűrés/ az egyéb kolloidális szennyeződésekkel együtt ez is csökken, míg végül a kazántápvíz. sószegény,  $\sim 8,5$  pH-jú,  $105^\circ\text{C}$ -os közegében hidrolizál. A hidrolízis következtében a tápvíz molibdénaktív kovásv-tartalma a só-talan vízhez képest megnő. Az 5. és 25. táblázat adatait összehasonlítva látható, hogy a magnéziumszulfát adagolásának időszakában a tápvíz kovásv tartalma lényegesen csökkent a korábbihoz képest. Ez a csökkenés egyrészt a só-talan víz molibdénaktív  $\text{SiO}_2$  tartalmának mérséklődésére, másrészt a vízkezelő rendszeren átfutó kolloidális kovásv csökkentésére vezethető vissza.

24. táblázat Sótalan víz minősége

/Magnéziumsulfáttal kezelt előlágyított vízből/

/Szegedi Erőmű/

Vizsgált adat	Egy hónapos próbaüzem		
	átlag	min.	max.
Elektrolitikus vezetőképesség $\mu\text{S/cm}$	4,38	0,92	16,8
$\text{SiO}_2$ $\mu\text{g/l}$	125	10	366
Kémhatás                      pH	8,1	6,4	8,9

25. táblázat Kazántápvíz

Vizsgált adat	Egy hónapos próbaüzem		
	átlag	min.	max.
Elektrolitikus vezetőképesség $\mu\text{S/cm}$	3,35	1,88	5,34
$\text{SiO}_2$ $\mu\text{g/l}$	215	40	830
Kémhatás                      pH	8,4	7,7	9,0

Ö S S Z E F O G L A L Á S  
=====

Megvizsgáltuk a szikes, magas kovasav tartalmú, a DÉMÁSZ Szegedi Erőműve és Kecskeméti Fűtőműve által használt, mélyfúrású kutakból származó nyersvíz deszilikációjának lehetőségét az erőművi vízelőkészítési technológia „meszes karbonátmentesítés” szakaszában.

A laboratóriumi eredmények és az üzemi próba azt bizonyítja, hogy a jelenlegi berendezéseken történő változtatás nélkül, a mostani vas II szulfát adagolást felváltva  $MgSO_4$  adagolással jelentős kovasav csökkenés érhető el. Az előlágyított víz sótartalma kismértékben nő ugyan, ezzel szemben az eddig csak nagy vegyszerfelesleggel regenerálható sótalánító blokkok regenerálhatósága javul, ami sav- és lúg-megtakarítással jár. Fontos előny, hogy a termelt sótalan víz  $SiO_2$  tartalma egyenletesen alacsonyabbá vált. Ez kazánüzemi szempontból igen fontos. A csökkenő kazániszapolás jelentős víz-megtakarítást és hőenergia-megtakarítást eredményez.

A doktori értekezés végére érve úgy gondolom, hogy lelkiismereti kötelességem köszönetet mondani mindazoknak, akik nagy tapasztalatukkal és megszívlelendő tanácsaikkal segítettek e szerény munka elkészítésében.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani dr. Fejes Pál tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki volt szíves és vállalta dolgozatom témavezetését és segített a szilikátok kémiájának mélyebb megismerésében.

Az értekezés megírása közben mindig segítséget kaptam Kovács Jánostól, a DÉMÁSZ szegedi üzemigazgatójától, aki biztosította számomra a megfelelő laboratóriumi és üzemi feltételeket a kísérletek végrehajtásához.



FÜGGELÉK I.

A dolgozatban előforduló vízkémiai fogalmak értelmezése

1. A vízkeménység fogalma /3/

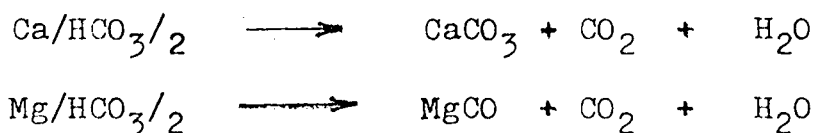
A vízben oldott kalcium és magnézium sókat keménységnek nevezzük, mert e sók egy része melegítés hatására kemény rétegben kiválik az edény falára.

A víz keménységét a keménységet okozó sók kationjai és anionjai szerint csoportosíthatjuk. A kationok alapján megkülönböztetünk kalcium és magnézium keménységet, a szerint, hogy a keménységet kalcium vagy magnézium sók okozzák /jele: Cak, ill. Mgc/. Anionok alapján karbonát és nemkarbonát keménységet különböztetünk meg.

Karbonátkeménység, jele: KK

A kalcium és magnézium hidrogénkarbonátjai okozzák.

/  $\text{Ca}/\text{HCO}_3/2$  és  $\text{Mg}/\text{HCO}_3/2$  /. A karbonátkeménység melegítés hatására a vízből kiválik, ezért változó keménységnek is nevezik.



Nemkarbonát keménység, jele: NKK

A kalcium és magnézium összes többi vízoldható sói okozzák /szulfátok, kloridok, nitrátok stb./. Állandó keménységnek is nevezik, mert forraláskor a vízben változatlanok maradnak.

Összes keménység, jele: öK

A karbonát és nemkarbonát keménység összege. Az összes keménység általában nagyobb, mint a karbonátkeménység. Előfordulhat azonban, hogy a KK látszólag nagyobb, mint az öK. Az ilyen vizeket szűkes vizeknek nevezzük. Ezek a kalcium- és magnézium-hidrogénkarbonáton kívül nátrium-hidrogénkarbonátot is tartalmaznak.

Szikesség:  $KK - öK$ , ha  $KK > öK$

A keménység egysége a mekv/l, vagy a német keménységi fok, jele:  $nk^0$ .

1 mekv/l keménységű az a víz, amelynek 1 literében 1 milligramm-egyenértéksúlynyi mennyiségű kalcium és/vagy magnézium vegyület van oldva.

1  $nk^0$  keménységű az a víz, amelynek 1 literében 10 mg kalciumoxiddal egyenértékű kalcium és/vagy magnézium vegyület van oldva.

Átszámítás a két keménységegység között:  $1 nk^0 = 2,8 mekv/l$ .

## 2. A keménység analitikai meghatározása

A kalcium és magnézium keménység, és egyúttal az összes keménység meghatározása komplexometriás titrálással az MSZ 5200/5 számú szabvány vagy Chovanecz /16/ szerint történhet.

## 3. Karbonátkeménység meghatározása

Valamely víz karbonátkeménységét  $p=0$  esetén az m-lúgosság /lásd alább/ adja.

## 4. A vizek lúgossága /3/

A meszes karbonátmentesítő elvileg akkor működik helyesen, ha a lágyított vízben csak kalciumkarbonát van oldatban, sem hidrogénkarbonát, sem pedig kalciumhidroxid nincsen, tehát a 6. oldalon leírt összes reakció maradék nélkül lejátszódott. A gyakorlatban azonban 0,2...0,5 mekv/l mészesfelesleget kell tartani a megfelelő lágyítás eléréséhez. Az üzemvitel ellenőrzése azon az elven alapszik, hogy a vízben egyidejűleg csak karbonát és hidroxid, vagy csak karbonát és hidrokarbonát ionok lehetnek egymás mellett jelen. Hidrogénkarbonát és hidroxidionok egyszerre nem lehetnek jelen, mert közöttük azonnal lejátszódik a reakció és karbonát keletkezik. A karbonát-, hidrogénkarbonát és hidroxidionok mennyiségét a víz p- és m-lúgosságából állapíthatjuk meg. A p- és m-lúgosság meghatározása az MSZ 12660/3 számú szabvány szerint történik.

A p-lúgosságot számszerint megadja azon 0,1 mól/l koncentrációjú sósav millilitereinek a száma, amely 100 ml vizsgálandó víz titrálásakor a beleadott fenolftalein indikátor piros színének eltűnéséig fogy.

m-lúgosságon a 0,1 n sósav azon millilitereinek számát értjük, amely 100 ml vizsgálandó vízre a metilnarancs átcsapásáig fogy.

26. táblázat Hidroxidok, karbonátok és hidrogénkarbonátok meghatározása a p és m számokból

Titrálási eredmény	A vizsgált víz tartalmaz		
	OH <sup>-</sup> mekv/l	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> mekv/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mekv/l
p = m	p	0	0
2p = m	0	m	0
p = 0			
m > 0	0	0	m
2p > m	2p - m	2/m-p/	0
2p < m	0	2p	m - 2p

A p- és m-lúgosságértékek alapján a 26. táblázatból állapíthatjuk meg a lágyított víz karbonát, hidrogénkarbonát és hidroxil ion tartalmát.

FÜGGELÉK II.

Kovasavak vizes oldatának analitikája

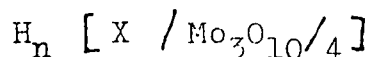
A dolgozat témájához kapcsolódó legfontosabb analitikai vizsgálat a  $\text{SiO}_2$  mennyiségi meghatározása.

A vizsgálatokat az MSZ 12660/11 számú szabvány és Chovanez /16/ szerint végeztük. Ennek lényege, hogy a vízben lévő kovasavat szilikomolibdénkékké alakítjuk és így fotometráljuk.

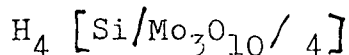
1. A szilikomolibdenát keletkezésének értelmezése

Valamely vizes oldatban molekuladiszperz, tehát oldott formában jelenlévő kovasav molibdénsavas próbája pozitív /16/ /17/ /18/ /19/ /20/ /21/ /22/. Itt egy sárga színű szilikomolibdenát heteropolisav keletkezik, amelyből fotometriásan meghatározható az oldat szilikát tartalma. Le kell azonban szögezni, hogy „molibdénaktív”-nak csak a monomer és a dimer kovasav tekinthető.

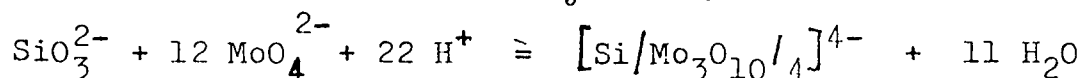
Keggin /23/ szerint a foszfor a szilícium és az arzén molibdenáttal alkotott heteropolisavainak általános tapasztalati képlete a következő:



ahol  $\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}$  esetén  $n = 4$ , tehát a szilikomolibdénsav tapasztalati képlete:



A heteropolisav illetve anionja keletkezésének reakcióegyenletét az egyszerűség kedvéért a monomerből kiindulva az alábbiak szerint írhatjuk fel:



A heteropoli anion képződése csak savas közegben mehet végbe, de a savasságot nem növelhetjük korlátlanul.

A heteropoli anionok a savkoncentráció növelésével protonálódnak, majd egy határérték után heteropolisav csak részben vagy egyáltalán nem keletkezik. A már kialakult vegyület további sav hatására el is bomolhat. A bomlás termékei oktamolibdenát és molibdenil kation. A bomlás sebessége a koncentrációtól függ.

Halász és Pungor /22/ /23/ szerint a szilikomolibdenát anion keletkezése és bomlása mindig a  $H^+/Mo$  koncentrációarány és nem az abszolút savkoncentráció függvénye. A vegyület vizsgálatánál Strickland felfedezte, hogy a savkoncentrációtól függően a vegyület két módosulatban keletkezhet.

$H^+/Mo \leq 1,5$  esetén  $\alpha$ ,  $H^+/Mo > 1,5$  esetén  $\beta$  izomert kapunk.

## 2. A szilikomolibdénsav fontosabb tulajdonságai

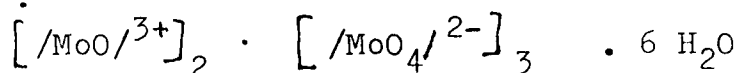
A szilikomolibdénsav képződésénél a kovasav monomer és dimer alakjára van szükségünk. Ezt frissen feltárt oldat használatával, vagy régebbi oldat esetén a polimer megbontásával tudjuk elérni.

A szilikomolibdénsavnak két módosulata van. Az a módosulat  $pH = 2,3 \dots 3,9$  tartományban keletkezik. Ennél alacsonyabb  $pH$ -nál  $\beta$  izomert kapunk, amely lassan, spontán alakul át stabilis  $\alpha$ -vá /21/. A szilikátok spektrofotometriás meghatározásánál általában a  $\beta$  módosulatot használjuk. Ennek oka, hogy a Bouguer-Lambert-Beer törvény az  $\alpha$  szilikomolibdenát esetében az  $1,1 \dots 47$  mg/l tartományban érvényes  $415$  nm hullámhosszon, míg a  $\beta$  izomer esetében ugyanez a  $0,4 \dots 18$  mg/l koncentráció intervallumban valósul meg /20/. Tehát a  $\beta$  izomer abszorpciója nagyobb.

### 3. A szilikomolibdénsav redukált formájának analitikai jelentősége

A molibdénnel alkotott heteropolisavat redukáló ágenssel kezelve kék színű kolloid oldatot kapunk. A redukció során a Mo/VI/ részben Mo/V/-té redukálódik és olyan köztermék keletkezik, amely egyaránt tartalmaz Mo/VI/-t és Mo/V/-t. A redukációs folyamat minden részletét még nem ismerjük, az intermedier összetételére csak feltevések vannak.

Pl.: /24/ :



A gyakrabban használt redukálószer:

hidrazinszulfát, aszkorbinsav, ón/II/-Klorid, vas /II/ szulfát, 1-amino-2-naftol-4-szulfonsav.

A gyakorlatban ez utóbbit alkalmazzák a legelterjedtebben, az MSZ 12660/22 szabvány is ezt írja elő.

A kovasav spektrofotometriás meghatározása érzékenyebbé tehető az ú.n. „molibdénkék” módszerrel.

Az eljárás annak a két színnek a mérésén alapul, amely akkor fejlődik ki, ha a szilikomolibdénsavat redukáló ágenssel kezeljük. A Bouguer-Lambert-Beer törvény 810 nm-en 0,03...1,2 mg/l koncentráció tartományban érvényes.

### 4. Zavaró tényezők és kiküszöbölésük

A szilikát meghatározását foszfor jelenléte zavarhatja.

A zavaró hatást kiküszöbölhetjük, ha az oldatba valamilyen organikus savat, pl.: oxálsavat adunk /24/.

A szilíciummolibdénsav redukációjakor keletkező szilícium molibdénkék mérésével történhet jelenlegi ismereteink szerint a legérzékenyebb Si meghatározás.

A szilícium-molibdénkék színezék igen stabil komplex, fényelnyelése 24 óráig észrevehetően nem változik.

5. A szabványos MSZ 12660/11/ kovasav meghatározás leírása

Közepes pórusfinomságú szűrőpapíron szűrt  $100\text{ cm}^3$  vízmintát műanyag pohárba öntünk és hozzáadunk  $4\text{ cm}^3$  2 n kénsavoldatot; öt perc múlva  $4\text{ cm}^3$  5 %-os oxálsavoldatot és további két perc múlva  $4\text{ cm}^3$  metol-diszulfid oldatot /készítése: 40 g metolt és 102 g Káliumdiszulfidot  $500\text{ cm}^3$  vízben oldunk./

10 perc várakozási idő elteltével, de még 25 percen belül az oldat extinkcióját fotométerrel 820 nm hullámhosszon, vízhez hasonlítva fotometráljuk.

6. A vízben előforduló polimer kovasavak feltárása

Az előbbieken leírt vizsgálati módszer csak monomer és dimer kovasav meghatározására alkalmas. Az eljárást alkalmassá tehetjük az összes kovasav meghatározására, ha a kolloidálisan jelenlévő  $\text{SiO}_2$ -t megfelelően feltárjuk.

6.1. Szabvány szerinti lúgos feltárás /MSZ 12660/11/

$100\text{ cm}^3$  vízmintához 0,2 g porított nátriumhidrogénkarbonátot mérünk és acélcsészében 1 óra hosszat vízfürdőn melegítjük. Ezután finompórusú szűrőpapíron szűrjük, és a csapadékot forró vízzel mossuk. Ezután egy csepp fenolftalein indikátort adunk az oldathoz és 0,1 n kénsavoldattal az indikátor piros színének eltünéséig semlegesítjük. Az oldatot végül vízzel az eredeti térfogatra pótoljuk.

Az oldathoz ezután az 5. pontban leírt vegyszereket hozzáadjuk és  $100\text{ cm}^3$  ionmentesített vízből készített vakpróbához hasonlítva fotometráljuk.

## 6.2. A feltárás más lehetőségei

A feltárás egyéb lehetőségeiről Z. Kowalska és A. Poczatek számol be részletesen /26/.

### 6.2.1. Fluorhidrogénsavat alkalmazó módszerek

K. A. Kun és R. Kunin módszere /Proc. Int. Water. Cont. Pittsburg 1966./

A vízmintát  $+0,5 \text{ cm}^3$  HF-t 30 percig állni hagyjuk. Hozzáadunk  $25 \text{ cm}^3$  vizet és  $50 \text{ cm}^3$  5 %-os bórsav oldatot, majd az edényt vízfürdőre helyezzük és  $40...50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 10 percig melegítjük.

E. G. Kostfeld módszere /Techn. Überwachung 8, 133. 1967./

Polietilén tömlővel összekötött két polietilén palack közül az egyikbe  $13 \text{ cm}^3$  NaOH-t, a másikba pedig  $50 \text{ cm}^3$  vízmintát +  $1 \text{ cm}^3$  1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -t és  $1 \text{ cm}^3$  30—40 %-os HF-t adunk.

30 perc múlva összerázzuk a második palack tartalmát, majd három ízben átöntjük az első palack tartalmát a másodikba és megfordítva. Ezután az üres első palackba  $20 \text{ cm}^3$  20 %-os  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  oldatot töltünk és háromszor átöblítjük a másodikba. Az első palackba  $15 \text{ cm}^3$  vizet mérünk be és három ízben átöntjük az első palackból a másodikba, majd az oldat teljes mennyiségét az egyik palackba egyesítjük.

A Prágai Energetikai Intézet módszere

/Kowalska-Poczatek: Sprawozdanie z wyjazdu sluzbowego CSRS, 1974./

$1 \text{ dm}^3$  vízmintát +  $7,5 \text{ cm}^3$  1 n HF oldatot 2...3 óra hosszat  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on hagyunk állni, majd keresztülbocsátjuk egy IRA-410 márkájú Amberlite ioncserélő gyantával töltött oszlopon. A megkötött  $\text{SiO}_2$ -t a töltetről  $5 \text{ cm}^3$  5 %-os  $\text{H}_3\text{BO}_3$  oldattal eluáljuk. Az eluátumot polietilén palackba fogjuk fel és térfogatát  $100 \text{ cm}^3$ -re egészítjük ki.



### 6.2.2. Nátriumhidroxidos módszer

/I. R. Morrison, A. L. Wilson: Analyst. 94.54.1969./

100 cm<sup>3</sup> vízmintát + 1 cm<sup>3</sup> 1 n NaOH-t 10 percig melegítünk forrásban tartott vízfürdőn. Lehülés után az oldathoz 1 cm<sup>3</sup> 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-t adunk.

### 6.2.3. Nátriumkarbonátos módszerek

/J. H. Kostrikin módszere

/Tieploenergetika 13, 93. 1966./

Platina tégelyben a vízmintát + 2 cm<sup>3</sup> 1 %-os Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldatot vízfürdőn szárazra párolunk, majd öt percig megömlesztve tartunk. Ezután kilúgozzuk és 4 cm<sup>3</sup> 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hozzáadásával semlegesítjük.

— PN-71/C-04567, ark.08 szerinti módszer

Platinából készült bepárló tálban 100 cm<sup>3</sup> vízmintát és 0,3 f Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-t vízfürdőn 30 percig melegítünk. Ezután egy Nessler-hengerbe átöntjük, hozzáadunk 2...3 csepp fenolftaleint és sósavval semlegesítjük.

— P. M. Baker és B. R. Farraut módszere

/Analyst. 93, 732. 1968./

Platinatégelyben a mintát + 1 cm<sup>3</sup> 20 %-os Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldatot vízfürdőn szárazra pároljuk. Ezután 5 percig megömlesztjük, majd vízzel kilúgozzuk és 1,5 cm<sup>3</sup> HCl-val semlegesítjük.

— I. R. Morrison és A. L. Wilson módszere

/Analyst. 88, 446. 1965./

A vízmintát platinatégelyben, vízfürdőn szárazra pároljuk. Hozzáadunk 0,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-t, s vörös izzás hőmérsékletén 6 percig megömlesztve tartjuk. A tégely tartalmát vízzel kilúgozzuk és 10 cm<sup>3</sup> 2,8 %-os H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldattal semlegesítjük.

6.2.4. Lúgos, bórsavas módszer /33/

/VEIKI Ipari vízkezelési kollokvium Budapest, 1980./

Platinatégelyben  $40 \text{ cm}^3$  vizsgálandó vízmintához  $0,2 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ -t és  $0,2 \text{ g}$  bóraxot adunk és vízfürdőn szárazra pároljuk. Az anyagot fél órán át megömlesztjük, majd lehűtve kilúgozzuk. Az oldatot 2...3 csepp fenolftalein jelenlétében  $1 \text{ n}$  kénsavval semlegesítjük és  $100 \text{ cm}^3$ -re kiegészítjük.

FÜGGELEK III.

A vizsgálatoknál használt műszerek leírása

1. Elektrolitikus vezetőképesség mérő  
üzemi, folyamatos:  
típus: RA 340/A  
gyártó: RADELKIS  
  
laboratóriumi:  
típus: OK-102/1. KONDUKTIVITÄT METER  
gyártó: RADELKIS
2. pH-mérő:  
üzemi, folyamatos:  
típus: RA 320/14 pH  
gyártó: RADELKIS  
  
laboratóriumi:  
típus: OP-204/1, UNIVERSAL pH METER  
gyártó: RADELKIS
3. Kovasav mérése  
üzemi, folyamatos:  
műszer típus: Szilikométer /Dr. Fuhrmann féle/  
gyártó: Braun+Lübbe, Hamburg  
  
laboratóriumi:  
műszer típus: SPEKOL egysugaras spektrofotométer  
gyártó: Zeiss, Jena

A felsorolt készülékekkel az üzemi vizsgálóhelyek fel vannak szerelve.

A laboratóriumi vizsgálatokat a DÉMÁSZ Központi Vegyészeti Laboratóriumában végeztük. Az említett laboratóriumi műszerek ott is rendelkezésre állnak.

I R O D A L O M

- 1./ Inczedy: Ioncserélők gyakorlati alkalmazása  
Budapest, /1979./
- 2./ Varion ioncserélő mügyanták, Nitrokémiai Ipartelepek  
Gyártmányismertető
- 3./ Dr. Chovanecz T.: Az ipari víz előkészítése  
Budapest /1979/
- 4./ Halminé Költl Mária: Vízkészítési és korróziós problémák  
ÉDÁSZ Erőmű Üzemigazgatóság Soproni Hőerőművében  
Erőművi Vízkémiai Konferencia  
Pécs /1981./
- 5./ DÉMÁSZ üzemzavarjelentések 1982. Kecskeméti Fűtőmű
- 6./ Winkler: Fachkunde Kraftwerkschemie  
Leipzig /1979./
- 7./ Freier, R.: Kesselspeisewasser  
Berlin /1958./
- 8./ Fekete Csaba: Korszerű hőerőművek vízelőkészítése - jegyzet  
Budapest /1961./
- 9./ Pauka Imre: Szilikátkémia II.  
Tankönyvkiadó, Budapest /1969./
- 10./ Poczók Imre: A lerakódáselemzésből levonható következtetések ipari kazántelegeknél  
Erőművi Vízkémiai Konferencia  
Pécs /1981./

- 11./ Salinger, Clor.-M.: Kraftwerkschemie  
Leipzig /1964/
- 12./ Hinz, W.: Silikate  
Berlin /1963/
- 13./ Koloszkov-Komarov: A víz előkészítése  
Műszaki Könyvkiadó; Budapest /1963/
- 14./ Srámek, J.: Deszilikáció  
Tápvíz-előkészítési Konferencia  
Brno /1956/
- 15./ MSZ 12660/szabványsorozat  
Hőerőművek vízrendszerének ellenőrzése
- 16./ Chovanecz: Ipari vízvizsgálatok  
Műszaki Könyvkiadó; Budapest /1977/
- 17./ Erdei László: Bevezetés a kémiai analízisbe  
Minőségi kémiai analízis  
Tankönyvkiadó; Budapest /1970/
- 18./ Marzenko Z.: Spektrofotometric determination of  
Elements /1970/ \*Moscow
- 19./ Braicovich, L.—Laudi, M. F.: Statto attuale della  
cognizioni relative alla determinazione fotometrica  
del silici  
La Metallurgia Italiana, Milano /1963/
- 20./ Koch O. G, Koch—Dedic: Handbuch der Spuranalyse /1974/
- 21./ Halász A; Pungor E.: Magyar Kémiai Folyóirat 76.  
10. sz. 494 /1970/
- 22./ Halász A; Pungor E.: Magyar Kémiai Folyóirat 76.  
10. sz. 500 /1970/

- 23./ Keggin, J. F.: Proc. Roy. Soc. /London/ Sec. A.  
114. 75 /1934/
- 24./ Chalmers A. R. Sinclair AG Analyt. Chim. Acta  
34. 412 /1966/
- 25./ MSZ 15200-79 Kazántápvíz, kazánvíz és kazángőz  
minőségi követelményei
- 26./ Kowalska, Z.; Poczatek, A.: Energetyka 31  
7-8. sz. /1977/
- 27./ Dr. Szabó István: MVMT irányelvek /1977./ Bp.
- 28./ Érvényben lévő hőszolgáltatási szerződések  
/DÉMÁSZ és fogyasztók/
- 29./ Büki Gergely—Nagy Olivér: Hőerőművek és kazánüzemek  
vízkezelése. Tankönyvkiadó /1971/
- 30./ Solubilities of inorganic and metal organic Compounds  
New York /1940/
- 31./ Lange's: Handbook of Chemistry Sandusky, Ohio /1949/
- 32./ Iler, R. K.: The Chemistry of Silica  
New York, Chichester, Brisbane, Toronto /1979./
- 33./ VEIKI: Ipari Vízkezelési Kollokvium  
Budapest /1980/