А.С.Копылов В.М.Лавыгин В.Ф.Очков

ВОДОПОДГОТОВКА В ЭНЕРГЕТИКЕ

Допущено Министерством образования Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям "Тепловые электрические станции" и "Технология воды и топлива на тепловых и атомных электрических станциях" направления подготовки дипломированных специалистов "Теплоэнергетика"



УДК 621.311.22: 612.182.12 (075.8) ББК 31.37я 73 К 659

Рецензенты: канд. техн. наук Б.С. Федосеев (ВТИ); кафедра тепловых электрических станций Казанского государственного энергетического университета (зав. кафедрой Н.Д. Чичирова)

Водоподготовка в энергетике [Электронный ресурс] : учебное К 659 пособие для вузов / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков — М.: Издательский дом МЭИ, 2016. — Загл. с тит. экрана.

ISBN 978-5-383-00968-0

Рассмотрены современные методы обработки воды, очистки конденсатов и обезвреживания сточных вод на электростанциях. Описаны устройства, принципы действия, способы расчета и оптимизации основных установок, включенных в схемы предочисток, ионитных, мембранных и термических водоподготовок, даны рекомендации по их эксплуатации. Отражены наиболее значительные достижения в области водоподготовки. Книга дополнена сайтом в Интернете.

Настоящее электронное издание подготовлено на основе одноименного печатного издания (3-е изд., стереотип.), вышедшего в Издательском доме МЭИ в 2016 году.

Для студентов вузов, обучающихся по направлению «Теплоэнергетика». Может быть полезна инженерно-техническому персоналу энергетических предприятий.

УДК 621.311.22: 612.182.12 (075.8) ББК 31.37я 73

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Водоподготовка» включена в учебный план подготовки студентов, обучающихся по направлению 650800 — «Теплоэнергетика». Ее важное значение связано с задачами, стоящими перед персоналом электростанции: с организацией надежной и экономичной работы основного теплоэнергетического оборудования, сокращением потребления химических реагентов при обработке воды, уменьшением объема и агрессивности сточных вод и т.п.

Повышение качества подготовки специалиста, перестройка процесса обучения в высшей школе, а также особое внимание, уделяемое самостоятельной работе студентов, — все это потребовало от авторов книги следующего:

- систематизации сведений о действующих и новых перспективных технологиях водообработки, включая зарубежные, реализованные в России, дополненных примерами расчета, в том числе с использованием ПК;
- расширения включаемых в книгу систем водоподготовки для энергообъектов различных типов;
- рассмотрения путей создания малосточных установок и совершенствования технологий обезвреживания стоков ТЭС;
- дополнительного включения ссылок на сайты в Интернет для расширения и углубления знаний по изучаемым разделам.

Материал книги содержит набор исходных данных и описание расчетных методик, необходимых при выполнении студентами расчетных заданий, предусмотренных учебным планом, а также при курсовом и дипломном проектировании. Приведенные сведения о процессах и аппаратах водоподготовки и расчетные примеры могут быть полезны специалистам-теплоэнергетикам. Содержание учебного пособия соответствует программе дисциплины «Водоподготовка», читаемой в настоящее время для теплоэнергетических специальностей в энергетических вузах и на соответствующих факультетах других институтов (технических университетов).

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам дистанционного и открытого образования с использованием современ-

ных информационных технологий: Интернета, электронной почты, компьютерных форумов, лабораторных стендов удаленного доступа и др. В связи с этим учебное пособие было дополнено Интернетсайтом с адресом www.vpu.ru (vpu — ВПУ — водоподготовительная установка), на котором размещены не только мультимедийная версия книги с дополнениями и исправлениями, но и другие материалы, связанные с темой книги.

В частности, все задачи книги опубликованы в Интернет в режиме on-line расчетов (технология Mathcad Application Server – MAS), позволяющем пользователям дистанционно изменять в сетевом расчете исходные данные и просматривать (распечатывать, сохранять на диске) новый ответ. На сайте www.vpu.ru/mas размещены и другие on-line решения задач энергетики и водоподготовки в энергетике. На сайте книги www.vpu.ru также помещены on-line документы, позволяющие вести контроль и самоконтроль знаний по водоподготовке, а также анимационные клипы, иллюстрирующие те или иные процессы, аппараты и технологии водоподготовки.

Материалы учебного пособия подготовили проф. А.С. Копылов (введение, гл. 1 — 5, 7, 8, § 6.1, 6.2, 6.4), проф. В.М. Лавыгин (§ 6.3, гл. 9) и доцент В.Ф. Очков (гл. 10 и сайт, дополняющий книгу).

Авторы благодарят сотрудников МЭИ и студентов, работающих под их руководством, за большую работу при подготовке учебного пособия. Замечания и пожелания по содержанию учебного пособия следует направлять по адресу: 111250, Москва, Красноказарменная ул., д. 14, Издательство МЭИ или по электронной почте ochkov@twt.mpei.ac.ru.

Авторы

В.1. Использование воды в теплоэнергетике

Согласно Правилам технической эксплуатации электрических станций и сетей (ПТЭ) режим эксплуатации водоподготовительных установок и водно-химический режим должны обеспечить работу электростанций и предприятий тепловых сетей без повреждений и снижения экономичности, вызываемых коррозией внутренних поверхностей водоподготовительного, теплоэнергетического и сетевого оборудования, а также без образования накипи и отложений на теплопередающих поверхностях, отложений в проточной части турбин, шлама в оборудовании и трубопроводах электростанций и тепловых сетей. На АЭС очистка радиоактивной воды различных контуров позволяет защитить оборудование от образования отложений, снизить интенсивность коррозии материалов, а переработка жидких радиоактивных отходов — сконцентрировать выделенную активность в минимальном объеме и направить концентрат на длительное хранение.

Приведенные положения определяются следующим. Оборудование современных ТЭС и АЭС эксплуатируется при высоких тепловых нагрузках, что требует жесткого ограничения толщины отложений на поверхностях нагрева по условиям температурного режима их металла в течение рабочей кампании. Такие отложения образуются из примесей, поступающих в циклы электростанций, в том числе и с добавочной водой, поэтому обеспечение высокого качества водных теплоносителей ТЭС и АЭС является важнейшей задачей. Использование водного теплоносителя высокого качества упрощает также решение задач получения чистого пара, минимизации скоростей коррозии конструктивных материалов котлов, турбин и оборудования конденсатно-питательного тракта.

Для удовлетворения разнообразных требований к качеству воды, потребляемой при выработке электрической и тепловой энергии, возникает необходимость специальной физико-химической обработки ее. Эта вода является, по существу, исходным сырьем, которое после надлежащей обработки (очистки) используется для следующих целей: а) в качестве исходного вещества для получения пара

6 ВВЕДЕНИЕ

в котлах, парогенераторах, ядерных реакторах кипящего типа, испарителях, паропреобразователях; б) для конденсации отработавшего в паровых турбинах пара; в) для охлаждения различных аппаратов и агрегатов ТЭС и АЭС; г) в качестве теплоносителя в первом контуре АЭС с ВВЭР, в тепловых сетях и системах горячего водоснабжения.

Одновременно с очисткой природной воды на электростанциях необходимо решать комплексно вопросы, связанные с утилизацией различными методами образующихся при этом сточных вод. Такое решение является мерой защиты от загрязнения природных источников питьевого и промышленного водоснабжения.

Выбор метода обработки воды, составление общей схемы технологического процесса при применении различных методов, определение требований, предъявляемых к качеству ее, существенно зависят от состава исходных вод, типа электростанции, параметров ее, применяемого основного оборудования (паровых котлов, турбин), системы теплофикации и горячего водоснабжения. При применении термических методов обработки воды экономичность их зависит также от того, как включена обессоливающая установка в схему станции, и от характеристик и параметров оборудования. Поэтому до того, как перейти к рассмотрению методов обработки воды, необходимо хотя бы в самом общем виде познакомиться с типами и схемами тепловых электростанций.

В.2. Типичные схемы обращения воды в циклах ТЭС и АЭС

Типичные схемы обращения воды в рабочих циклах конденсационных тепловых электростанций (КЭС) и теплоэлектроцентралей (ТЭЦ) приведены на рис. В.1 и В.2. Следует отметить, что принципиальные схемы водопаровых трактов одноконтурной АЭС с РБМК и второго контура АЭС с ВВЭР во многом аналогичны схеме КЭС.

Природная (техническая) вода ($D_{\rm ucx}$) используется в качестве исходного сырья на водоподготовительной установке, а также для других целей на ТЭС и АЭС.

Добавочная вода ($D_{\rm д, B}$) направляется в контур для восполнения потерь пара и конденсата после обработки с применением физикохимических методов очистки.

Турбинный конденсат ($D_{\text{т.к}}$), содержащий незначительное количество растворенных и взвешенных примесей, — основная составляющая питательной воды.

Рис. В.1. Принципиальная схема обращения воды в тракте КЭС:

I — котел, реактор кипящего типа, парогенератор; 2 — конденсационная турбина; 3 — электрогенератор; 4 — водоподготовительная установка (ВПУ); 5 — конденсатор турбины; 6 — конденсатный насос; 7 — блочная обессоливающая установка (БОУ); 8 — ПНД; 9 — деаэратор; 10 — питательный насос; 11 — ПВД

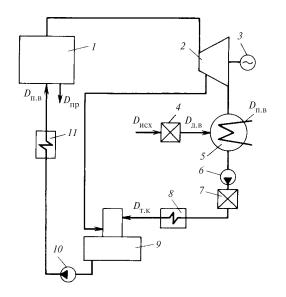
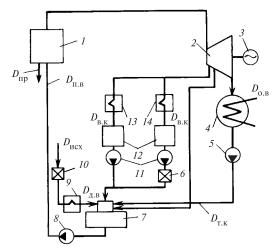


Рис. В.2. Принципиальная схема обращения воды в цикле ТЭЦ:

1 — котел; 2 — турбина с отборами пара для нужд производства и теплофикации; 3 электрогенератор; 4 — конденсатор; 5 — конденсатный насос; 6 — установка очистки возвратного загрязненного производственного конденсата; 7 — деаэратор; 8 — питательный насос; 9 — подогреватель добавочной воды; 10 — ВПУ; 11 — насосы возвратного конденсата; 12 — баки возвратного конденсата; 13 — теплофикационный потребитель пара; 14 — производственный потребитель пара



8 ВВЕДЕНИЕ

Возвратный конденсат ($D_{\rm B.K}$) от внешних потребителей пара используется после очистки от внесенных загрязнений. Он является составной частью питательной воды.

Питательная вода ($D_{\text{п.в}}$), подаваемая в котлы, парогенераторы или реакторы для замещения испарившейся воды в этих агрегатах, представляет собой главным образом смесь турбинного и возвратного конденсата, добавочной воды, а также конденсата регенеративных подогревателей.

Котловая вода, вода парогенератора, реактора $(D_{\rm K.B})$ — вода, находящаяся в элементах указанных агрегатов.

Продувочная вода ($D_{\rm np}$) — выводимая из котла, парогенератора или реактора вода на очистку или в дренаж для поддержания в испаряемой (котловой) воде заданной концентрации примесей. Состав и концентрация примесей в котловой и продувочной водах одинаковы.

Oхлаждающая или *циркуляционная вода* ($D_{\mathrm{o.B}}$) используется в конденсаторах паровых турбин для конденсации отработавшего пара.

Подпиточная вода ($D_{\rm в.п}$) подается в тепловые сети для восполнения потерь циркулирующей в них воды.

При эксплуатации ТЭС и АЭС возникают внутристанционные потери пара и конденсата: а) в котлах при непрерывной и периодической продувке, при открытии предохранительных клапанов, при обмывке водой или обдувке паром наружных поверхностей нагрева от золы и шлака, на распыливание жидкого топлива в форсунках, на привод вспомогательных механизмов; б) в турбогенераторах через лабиринтные уплотнения и паровоздушные эжекторы; в) в пробоотборных точках; г) в баках, насосах, трубопроводах при переливе, испарении горячей воды, просачивании через сальники, фланцы и т.п. Обычно внутристанционные потери пара и конденсата, восполняемые добавочной питательной водой, не превышают в различные периоды эксплуатации на ТЭС 2—3 %, на АЭС 0,5—1 % их общей паропроизводительности.

На промышленных ТЭЦ, отпускающих пар на различные технологические нужды предприятий, существуют также *внешние потери пара и конденсата*, поэтому количество добавочной воды для таких ТЭЦ может достигать 10—50 % количества генерируемого пара.

В.З. Загрязнение водного теплоносителя в трактах ТЭС и АЭС

Существуют несколько источников загрязнений теплоносителя в пароводяных трактах ТЭС и АЭС: примеси добавочной воды, вводимой в цикл для покрытия внутренних и внешних потерь пара и конденсата; присосы в конденсат пара охлаждающей воды в конденсаторах или сетевой воды в теплообменниках; примеси загрязненного конденсата, возвращаемого от внешних потребителей пара на ТЭЦ; примеси, искусственно вводимые в пароводяной тракт для коррекции водного режима (фосфаты, гидразин, аммиак и другие разнообразные добавки); продукты коррозии конструкционных материалов, переходящие в теплоноситель. На АЭС примеси, кроме того, могут поступать в тракт в виде продуктов деления ядерного топлива через негерметичные участки тепловыделяющих элементов и образовываться в активной зоне реактора за счет процессов радиолиза воды, а также протекания радиационных превращений и радиационно-химических реакций. В зависимости от типа основного теплоэнергетического оборудования и условий работы вклад и влияние каждого из перечисленных источников (табл. В.1) в суммарное загрязнение водного теплоносителя ТЭС и АЭС могут значительно варьироваться.

Таблица В.1 Характеристика источников загрязнений контуров ТЭС и АЭС

Источник загрязнений	Характеристика
Добавочная вода	В зависимости от схемы очистки может содержать в различных концентрациях соли натрия и аммония, кремниевую кислоту, соединения железа, органические вещества, растворенные газы
Присосы охлаждающей воды	Все примеси природных вод в количестве, соответствующем удельному значению присоса
Коррозия конструкционных материалов	Оксиды и ионы железа, меди, алюминия, цинка, никеля, хрома и других элементов
Возвратный конденсат внешних потребителей пара на ТЭЦ	Оксиды железа, нефтепродукты, ионы кальция и магния, специфические загрязнения, определяемые типом пароиспользующего предприятия
Неплотности тепловыделяющих элементов АЭС и радиционно-химические реакции в теплоносителе	Радионуклиды различных типов, аммиак, пероксид водорода

10 ВВЕДЕНИЕ

Присосы охлаждающей воды в конденсаторах турбин обусловлены более высоким давлением с водной стороны конденсатора по сравнению с паровой, находящейся под глубоким вакуумом. Необходимо иметь в виду, что присосы воды наблюдаются практически во всех конденсационных установках (исключая воздушно-конденсационные так называемые «сухие» градирни) и составляют обычно 0,005—0,003 % количества конденсирующегося пара, повышаясь до 0,01—0,02 % при наличии коррозионных свищей или микротрещин в конденсаторных трубках и примерно до 0,2 % при разрыве одной трубки.

В качестве основных конструкционных материалов ТЭС на органическом топливе применяются стали перлитного и аустенитного классов и сплавы на основе меди, в том числе латуни. Для контуров АЭС наиболее характерно использование нержавеющих аустенитных сталей, высоколегированных хромом и никелем. В активных зонах реакторов применяются обычно циркониевые сплавы. Продукты коррозии конструкционных материалов переходят в теплоноситель большей частью в виде коллоидных и грубодисперсных форм.

В воде реакторных контуров обычно присутствуют радионуклиды хрома, марганца, железа, кобальта, йода, цезия и других элементов, определяющие активность в пределах 10^6 — 10^8 Бк/дм 3 . Повышение температуры и давления в контурах ТЭС и АЭС значи-

Повышение температуры и давления в контурах ТЭС и АЭС значительно изменяет способность воды растворять содержащиеся в ней примеси. Это связано с перестройкой структуры, проявляющейся, в частности, в уменьшении диэлектрической проницаемости воды, что отражает ослабление полярности ее молекул. При высокой температуре растворяющей способностью обладает не только жидкая вода, но и водяной пар, сближение растворяющих свойств которых обусловлено уменьшением разности их плотностей (соотношение 1050:1 при 100 °C и 1:1 при критической температуре 374,15 °C на линии насыщения). Способность пара растворять примеси и осложнение в связи с этим работы пароперегревателей котлов и паровых турбин за счет образования отложений и интенсификации коррозионно-эрозионных процессов вызывают необходимость поддерживать чистоту питательной воды энергетических блоков за счет как приготовления добавочной воды высокого качества, так и очистки питательной воды от растворенных и взвешенных примесей.

В.4. Водоподготовка и ее влияние на окружающую среду

На тепловых электростанциях применяются различные методы обработки воды, однако в основном их можно разделить на безреагентные, или физические методы и методы, в которых используются

различные препараты (химические реагенты). Безреагентные (физические) методы применяются и как отдельные этапы в общем технологическом процессе обработки воды, и как самостоятельные методы, обеспечивающие получение воды требуемого качества. Применяя химическую обработку (включая также методы ионного обмена), можно получить как умягченную, так и глубокообессоленную воду; при одном из наиболее распространенных на ТЭС физических методов — термической обработке воды — всегда получают дистиллят, т.е. воду с очень небольшим содержанием примесей. Однако в ряде случаев при термической обработке, проводимой в целях глубокого обессоливания, применяется умягченная вода, т.е. вода, уже прошедшая химическую обработку или ионирование.

Для заполнения контура паротурбинной установки и восполнения потерь в нем на современных крупных ТЭС может применяться только глубокообессоленная вода. В настоящее время такую воду получают почти всегда химическим и термическим методами обессоливания. Заполнение тепловых сетей и компенсация потерь в них проводятся обычно водой, умягченной ионированием.

При эксплуатации водоподготовительных установок (ВПУ) образуются сточные воды в количестве 5—20 % расхода обрабатываемой воды, которые обычно содержат шлам, состоящий из карбонатов кальция и магния, гидроксида магния, железа и алюминия, органических веществ, песка, а также различные соли серной и соляной кислот с концентрацией, достигающей десятков грамм на кубический дециметр, переходящие в стоки при регенерации фильтров. С учетом известных предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в водоемах (см. §1.1) стоки ВПУ перед их сбросом должны соответствующим образом очищаться, причем затраты на обезвреживание стоков обычно сопоставимы с затратами на приготовление воды требуемого качества, поэтому задача создания малосточных ВПУ является актуальной.

Физико-химические основы процессов обработки воды (природной, сточной, конденсатов), схемы, аппараты и технологические процессы, используемые в этих целях, достаточно полно рассматриваются в этой книге применительно к различным типам и контурам ТЭС и АЭС.

Контрольные вопросы и задания к введению

- 1. Назовите технологические процессы, осуществляемые в теплоэнергетических установках, в которых используется природная вода.
- 2. Охарактеризуйте назначение различных потоков воды в рабочих циклах ТЭС.
 - 3. Какие примеси и за счет чего поступают в тракты ТЭС и АЭС?

ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ И КОНТУРНЫХ ВОД. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

1.1. Поступление примесей в воду

Примеси поступают в воду, находящуюся в природном круговороте, из окружающей ее среды. Вода, занимающая около 70 % поверхности Земли, испаряясь, поступает в атмосферу, а после конденсации водяных паров в верхних слоях атмосферы возвращается на поверхность Земли в виде осадков, образуя поверхностные и подземные стоки и водоемы. Подземные стоки создаются при просачивании атмосферной воды в более или менее глубокие слои почвы, где вода собирается над водонепроницаемыми пластами, стекает по ним и выходит вновь на поверхность земли в местах выхода этих пластов, сливаясь с поверхностными стоками (рис. 1.1).

Далее вода в руслах рек и ручьев перемещается к озерам, морям, водохранилищам, завершая этим свой природный круговорот. Наряду с природным существует *производственно-бытовой круговорот воды*, создаваемый в результате потребления ее для различных целей (охлаждение, коммунальное водоснабжение и т.п.).

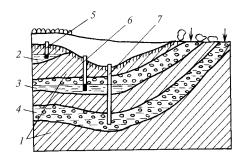


Рис. 1.1. Схема залегания подземных вод:

1 — водонепроницаемые пласты; 2 — водоносный горизонт грунтовых вод; 3 — водоносный горизонт межпластовых безнапорных вод; 4 — то же напорных (артезианских) вод; 5 — колодец, питающийся грунтовой водой; 6 — колодец, питающийся межпластовой безнапорной водой; 7 — артезианская скважина

Примеси поступают в воду на всех этапах отмеченных круговоротов, условно определяя подразделение природных вод по их возникновению и содержанию примесей на *атмосферные* (дождь, туман, снег), *поверхностные* (реки, озера, пруды, болота), *подземные* (артезианские скважины, шахтные колодцы) и *морские* (моря, океаны).

При конденсации влаги в атмосфере в конденсате растворяются кислород, азот, углекислый газ в соответствии с их парциальными давлениями, а в промышленных районах — также значительное количество оксидов серы и других продуктов, содержащихся в дымовых газах. Суммарное солесодержание атмосферных осадков составляет в среднем 10 мг/дм³. Просачиваясь через грунт, вода встречается с различными минеральными солями (NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄, СаСО3, силикатами и др.) и органическими веществами, растворяет или механически захватывает их. При одновременном присутствии в воде кислорода, органических веществ и микроорганизмов (бактерий), постоянно находящихся в поверхностных слоях почвы, создаются условия для перевода основных составляющих ряда органических веществ в минеральные кислоты (углерода в угольную, азота в азотную, серы в серную, фосфора в фосфорную и т.п.). Эти образующиеся в подпочвенных водах кислоты взаимодействуют с широко распространенными в природе известняками — карбонатами кальция, железа, доломитами CaMg(CO₃)₂ и другими породами, что приводит к поступлению в воду хорошо растворимых гидрокарбонатов Са, Мg, Fe, например:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO^{3-};$$
 (1.1)

$$CaMg(CO_3)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- + SO_4^{2-};$$
 (1.2)

$$FeCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2HCO^{3-}$$
 (1.3)

Коренные горные породы — сложные силикаты (граниты, кварцевые породы) — весьма слабо растворимы в воде и лишь при длительном контакте обогащают воду растворимыми силикатами в небольшой концентрации (5—15 мг/дм³). При прохождении воды через толщу почвы захваченные ею механические грубодисперсные примеси и большая часть коллоидно-дисперсных примесей отфильтровываются, в связи с чем грунтовые (лежащие вблизи поверхности земли) и артезианские (лежащие более глубоко между двумя водонепроницаемыми пластами) воды характеризуются невысокой концентрацией взвешенных и органических примесей. В то же время десорбция углекислоты

из таких вод затруднена в связи со слабым газообменом их с атмосферой, что приводит к интенсивному растворению карбонатных пород и большему насыщению подземных вод гидрокарбонатами.

Фильтрация воды через почву частично сопровождается и ионообменной адсорбцией ионогенных примесей; так, почвенные комплексы хорошо задерживают фосфаты, происходит обмен адсорбированного почвой Na^+ на K^+ и т.п. Поэтому, несмотря на примерно одинаковую распространенность натрия и калия в природе, в поверхностной воде среднее соотношение концентраций $[\mathrm{Na}^+]$: $[\mathrm{K}^+]$ составляет большей частью 10:1.

Подземные водотоки, выходя на поверхность земли, играют значительную роль в питании рек, поэтому солевой состав рек зависит от характера почв и грунтов, с которых они собираются. Вследствие этого воды некоторых северных рек (Печоры, Вятки, Невы), стекающих в районах сильновымытых или скальных грунтов, характеризуются малой минерализованностью (около 50 мг/дм³). Воды рек южных районов (Эмбы, Миуса, Амударьи), протекающих по сильно засоленным почвам, содержат до 1000 мг/дм³ растворенных примесей. Если река протекает через районы с различными географическими условиями и геологическими строениями (например, Волга), минерализованность ее воды может меняться на протяжении от истока до устья в 2—3 раза. Изменением характеристик грунтов и почв в направлении с севера на юг европейской части России определяется эмпирическое правило повышения солесодержания рек в указанном направлении.

Количественный и качественный составы примесей рек и водоемов зависят от метеорологических условий и подвержены сезон-

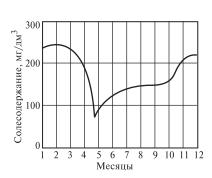


Рис. 1.2. Изменение солесодержания по временам года

ным колебаниям. Так, в весенний паводковый период, после вскрытия льда, воды содержат минимальное количество растворенных солей, однако характеризуютмаксимальным количеством ся взвешенных веществ, увлекаемых с поверхности почвы быстрыми потоками талых вод. В зимний период в результате питания поверхводотока подземными водами его солесодержание достигает максимума (рис. 1.2). В летнее время состав речной воды определяется соотношением в питании долей поверхностного и подземного стоков.

Географические и сезонные изменения состава природных вод необходимо учитывать при использовании показателей качества природной воды для того, чтобы не определять пригодность водотока по результатам единичного наблюдения, выполненного на значительном расстоянии от планируемого места водозабора.

Существенно большим разнообразием примесей по сравнению с природными водами характеризуются производственно-бытовые стоки. По характеру загрязнений эти стоки подразделяют на три группы: бытовые сточные воды; производственные сточные воды; стоки, образующиеся при лесозащитных и растениеводческих работах.

Бытовые сточные воды и стоки лесозащитных и растениеводческих работ с применением реагентов имеют более или менее однообразный состав: белковые вещества и продукты их распада, жиры, мочевина, мыла, синтетические моющие средства, различные инсектициды, удобрения и т.п. Эти примеси в основном относятся к классу органических веществ и в водной среде окисляются под действием кислорода и микроорганизмов.

Загрязнения производственных стоков определяются главным образом типом предприятия, на котором они образуются. Концентрация примесей (кислот, щелочей, нейтральных солей, нефтепродуктов, органических соединений) в сточных водах, подлежащих переработке и повторному использованию, может достигать нескольких граммов на 1 дм³ воды. Эти примеси могут оказывать резко отрицательное влияние на водно-химический и биохимический режимы водотока при аварийных сбросах: снижение концентрации кислорода, изменение рН, отравляющее действие, заиливание, поэтому бесконтрольный сброс сточных вод в природные водотоки и водоемы в России и других промышленно-развитых странах запрещен в законодательном порядке.

Для минимизации влияния примесей сбросных вод на качество природных вод для каждого выпуска сточных вод установлены нормативы предельно допустимых сбросов (ПДС) вредных веществ, исходя из условий не превышения ПДК в контрольном створе водоема. Поэтому необходимая степень очистки сточных вод определяется состоянием водоема, в который сбрасываются стоки. Напомним, что ПДК характеризует концентрацию вредных веществ в воде

водоема, которая при ежедневном воздействии в течение длительного времени на организм человека не вызывает каких-либо патологических изменений и заболеваний, а также не нарушает биологического оптимума в водоеме. В настоящее время определены ПДК для основных вредных веществ, находящихся в водоемах и поступающих в них (табл. 1.1). При этом запрещается сбрасывать

Таблица 1.1 Нормативы предельно допустимых концентраций вредных химических веществ в питьевой воде

Показатель	ПДК	Показатель	пдк
Водородный показатель рН	6—9	F ⁻	1,2
Общая минерализация, мг/дм ³	1000	Cl ⁻	350
Окисляемость перманганатная, ${\rm MrO_2/дm}^3$	5,0	Cr ⁶⁺	0,05
Жесткость общая, мг-экв/дм ³	7,0	Zn ²⁺	5,0
Нефтепродукты (суммарно), мг/дм 3	0,1	PO ₄ ³⁻	3,5
Неорганические примеси, $M\Gamma/дM^3$:		Na	200
Al^{3+}	0,5	С1 (остаточный свобод- ный)	0,3—0,5
Fe	0,3	Полиакриламид, мг/дм ³	2,0
Mn	0,1	Гидразин, мг/дм ³	0,01
Cu	1,0	Бенз(а)пирен, мг/дм ³	0,005
Ni	0,1	Кислота малеиновая, мг/ $дм^3$	1,0
NO_3^-	45	Кислота ОЭДФ, мг/дм ³	0,6
Hg	0,000	Цветность, град	20
Pb	0,03	Общая α-радиоактив- ность, Бк/дм ³	0,1
SO ₄ ²⁻	500	Общая β-радиоактив- ность, Бк/дм ³	1,0

со сточными водами новые вещества без предварительного определения их ПДК.

1.2. Классификация и характеристика примесей природных вод

Природные воды классифицируют по ряду признаков, простейший из них — солесодержание воды: пресная вода — солесодержание до 1 г/дм 3 ; солоноватая — 1—10 г/ дм 3 ; солоная — более 10 г/дм 3 . У речных и подземных вод солесодержание изменяется от 50—200 до 1500—2000 мг/дм 3 . Наибольшее количество растворенных примесей содержат воды океанов и морей, г/дм 3 : Балтийского моря — 11, Каспийского — 13, Черного — 19, Атлантического океана — 36.

Воды классифицируют также *по преобладающему аниону* на гидрокарбонатные, хлоридные и сульфатные. Пресные воды относятся обычно к гидрокарбонатному классу, так как содержание гидрокарбонатов кальция и магния в них достигает 60—70 %.

Примеси природных вод по *степени дисперсности* (крупности) подразделяют на *истинно-растворенные* (ионно- или молекулярнодисперсные), распределенные в воде в виде отдельных ионов, молекул; *коллоидно-дисперсные* с размером частиц от 1 до 100 нм; *грубо-дисперсные* с размером частиц более 100 нм (0,1 мкм). Данная классификация носит условный характер. Грубодисперсные примеси воды, называемые также *суспензиями* или *взвешенными веществами* с частицами размером порядка нескольких микрометров, проявляют свойства, аналогичные коллоидным системам, и их часто объединяют под общим названием микрогетерогенных систем.

Коллоидные примеси представляют собой агломераты из большого числа молекул с наличием поверхности раздела между твердой фазой и водой. Из-за малых размеров коллоидные частицы не теряют способности к диффузии и обладают значительной удельной поверхностью. Например, если кубик вещества объемом 1 см³ раздробить на более мелкие кубики с длиной ребра 10 нм, то число таких кубиков составит 10¹⁸ шт. с общей площадью поверхности 600 м². Коллоидные частицы не выделяются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются обычными фильтрующими материалами (песком, фильтровальной бумагой) и различимы в рассеянном свете (конус Тиндаля). В природных водах в коллоидно-дисперсном состоянии находятся различные производные кремниевой кислоты

и железа, органические вещества — продукты распада растительных и животных организмов.

Грубодисперсные примеси (так называемые взвешенные вещества) имеют столь большую массу, что практически не способны к диффузии. С течением времени устанавливается определенное седиментационное равновесие, и примеси либо выпадают в осадок, либо всплывают на поверхность (при плотности частиц меньше плотности воды).

Длительно оставаясь во взвешенном состоянии, грубодисперсные примеси обусловливают мутность воды. Чем больше размер частиц грубодисперсных примесей, тем быстрее устанавливается седиментационное равновесие и тем легче выделяются они из воды при отстаивании или фильтровании. Так, скорость отстаивания частиц песка и ила размерами 100 и 20 мкм составляет в неподвижной воде при 10 °C соответственно около 7 и 0,4 мм/с.

По химическому составу примеси природных вод можно разделить на два типа: минеральные и органические.

К минеральным примесям воды относятся растворенные в ней содержащиеся в атмосфере газы N_2 , O_2 , CO_2 , образующиеся в результате окислительных и биохимических процессов NH_3 , CH_4 , H_2S , а также газы, вносимые сточными водами; различные соли, кислоты, основания, в значительной степени находящиеся в диссоциированной форме, т.е. в виде образующих их катионов и анионов.

К органическим примесям природных вод относят гумусовые вещества, вымываемые из почв и торфяников, а также органические вещества различных типов, поступающие в воду совместно с сельскохозяйственными стоками и другими типами недостаточно очищенных стоков.

Гумусовые вещества природных вод условно разделяют на три группы:

- 1) гуминовые кислоты $C_{60}H_{52}O_{24}(COOH)_4$, находящиеся обычно в водоемах в коллоидной форме;
 - 2) коллоидные соединения фульвокислот;
 - 3) истинно растворенные соединения фульвокислот.

Водород карбоксильных групп СООН гуминовых кислот может заменяться катионами с образованием гуматов. Гуматы щелочных металлов хорошо растворимы в воде, гуматы кальция и магния труднорастворимы. Гуминовые кислоты могут образовывать с гидроксидами железа комплексные соединения, частично представленные коллоидной формой.

Из-за сложности индивидуальной классификации органических примесей каждого типа в практике анализа используют общую способность органических примесей окисляться под действием специфических окислителей. Этот критерий не дает точного представления о реальной концентрации органических веществ в воде, однако позволяет приближенно характеризовать и сравнивать воды различного типа.

Характеристику ионизированных примесей природных вод начнем с рассмотрения электролитических свойств чистой воды и растворов. Особенностью строения молекулы Н₂О является несимметричное расположение атомов водорода относительно атома кислорода (рис. 1.3). Как видно из рисунка, молекула воды нелинейна, так как центры ядер атомов лежат в вершинах треугольника. В центре молекулы воды располагается атом кислорода, а на расстоянии 0,096 нм от него — два атома водорода, образуя угол 104,5°. Электроны, образующие связи О-Н, смещены к более электроотрицательному атому кислорода, в результате чего атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды (рис. $1.3, \delta$), а сама молекула воды становится полярной. Полярность молекул Н₂О объясняет их способность притягиваться друг к другу за счет связи, называемой водородной, и создавать подвижные короткоживущие группировки. Водородные связи не настолько сильны, чтобы разорвать и перестроить по-новому молекулы воды, поскольку они в несколько раз слабее связей между атомами водорода и кислорода. Посторонняя частица (ион, молекула или кристалл), попав в воду, может разорвать и замкнуть на себе водородные связи, что способствует раство-

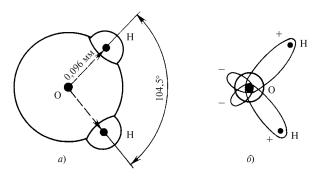


Рис. 1.3. Строение молекул воды (а) и электронных орбиталей (б)

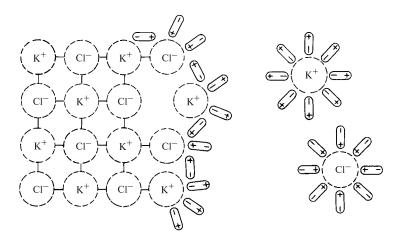


Рис. 1.4. Схема растворения соли

рению этой частицы. Процесс присоединения молекулы воды к «чужим» частицам называется гидратированием и является определяющей стадией их растворения. В зависимости от растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Так, кристалл соли с ионной структурой, например КСІ, попадая в воду, испытывает притяжение к поверхностным ионам полярной молекулы воды (ион-дипольное взаимодействие, рис. 1.4), но если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и последние с такой же силой притягивают к себе ионы растворяющейся соли. Одновременно притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

Иначе протекает диссоциация полярных молекул, помещенных в воду (рис. 1.5). Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение ее полюсов — поляризуют молекулу растворяющегося вещества (например, HCl). Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул H_2O приводит в конечном счете к распаду полярной молекулы

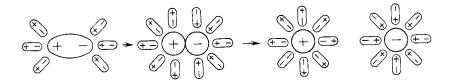


Рис. 1.5. Схема диссоциации полярных молекул в водном растворе

на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла, эти ионы гидратируются.

Вещества, распадающиеся в растворах на ионы, называются электролитами. Электролитами являются соли, кислоты, основания, а также вода.

Чистая вода является слабым электролитом. Диссоциация ее молекул описывается уравнением

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-. \tag{1.4}$$

Константа диссоциации воды в соответствии с законом действующих масс при 25 $^{\circ}\mathrm{C}$

$$K = a_{\text{H}^{+}} a_{\text{OH}^{-}} / a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \cdot 10^{-16}, \tag{1.5}$$

где a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — соответственно активность ионов H^+ , OH^- и молекул воды.

Aктивностью называется эффективная концентрация в растворе, которая в результате взаимодействия ионов (электростатического притяжения и отталкивания) имеет меньшее значение, чем фактическая. Активность ионов данного вида a_i связана с их фактической концентрацией C_i следующим соотношением:

$$a_i = f_i C_i, \tag{1.6}$$

где f_i — коэффициент активности ионов данного вида, который зависит от концентраций и валентностей всех ионов, находящихся в растворе, и для разбавленных растворов (до 0,1 моль/дм 3) определяется по формуле Дебая—Гюккеля

$$\lg f_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}},\tag{1.7}$$

где $A=1,823\cdot 106/(\varepsilon T)^{3/2}$; μ — ионная сила; z_i — валентность ионов данного вида; ε — относительная диэлектрическая проницаемость; T — температура, K.

При температуре воды 298 К $\varepsilon = 78.5$, а коэффициент A = 0.508.

Ионная сила µ характеризует меру интенсивности электрического поля, возникающего в растворе из-за наличия в нем ионов, и определяется по выражению

$$\mu = 0.5 \sum_{i=1}^{n} C_i z_i^2, \tag{1.8}$$

где C_i — концентрация данного вида ионов в растворе, моль/дм 3 .

Из (1.7) и (1.8) видно, что в разбавленных растворах на значения ионной силы и коэффициента активности влияют не индивидуальный химический характер ионов, а лишь их концентрация, заряд и температура. Так, в одном и том же растворе коэффициент активности будет иметь одно значение для одновалентных ионов, другое для двухвалентных и т.д. Только в бесконечно разбавленных растворах f=1, т.е. $a_i=C_i$. В природных водах коэффициент активности одновалентных ионов f_1 в зависимости от μ составляет 0,8—0,97. Для двух- и трехвалентных ионов f_2 и f_3 находятся в интервале 0,2—0,87 (табл. 1.2).

Для недиссоциированных молекул коэффициент активности f=1, и в этом случае $a_{\rm H_2O}=C_{\rm H_2O}$. Если пренебречь незначительной долей диссоциированных молекул воды, концентрацию недиссоцииро-

 $\label{eq:Tadiuqa} \begin{tabular}{ll} $Tadiuqa$ 1.2 \\ \begin{tabular}{ll} $3abucumoctb коэффициентов активности ионов в водных растворах от ионной силы и \\ $3apsqa$ при 298 K \\ \end{tabular}$

Заряд	Коэффициент активности для ионной силы μ							
иона	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,5
1	0,965	0,948	0,928	0,90	0,86	0,84	0,81	0,84
2	0,870	0,809	0,750	0,675	0,57	0,50	0,44	0,50
3	0,738	0,632	0,540	0,445	0,325	0,21	0,16	0,21

Примечание. Mathcad-функция, возвращающая значения коэффициентов активности в зависимости от ионной силы раствора, заряда иона и температуры раствора, хранится в Mathcad-документе с именем Chem Const.mcd сайта книги www.vpu.ru.

ванных молекул можно принять равной 1000/18 = 55,55 моль/дм³ (где 18 — молекулярная масса H_2O), и тогда

$$a_{\text{H}^{+}}a_{\text{OH}^{-}} = KC_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \cdot 55.55 \cdot 10^{-16} = K_w,$$
 (1.9)

где K_w — ионное произведение воды, являющееся функцией ее температуры.

Зависимость ионного произведения воды от температуры можно определить по формуле

$$\lg K_w = -6013,79/T - 23,6521 \lg T - 64,1013.$$
 (1.10)

В любом водном растворе всегда присутствуют оба вида ионов (H^+ и OH^-). Характер среды (кислая, щелочная, нейтральная) определяется их концентрациями, причем для выражения характера среды достаточно знать какую-либо одну из них. Чаще используют водородный показатель pH, представляя его как

$$pH = -\lg a_{H^{+}}. (1.11)$$

Для чистой воды при 22 °C можно записать, что $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} =$

 $=\sqrt{K_w}=10^{-7}$ и pH =7 (также pOH =7); среда имеет нейтральный характер. При наличии в воде растворенных примесей pH может принимать значения ниже семи — среда кислая и выше семи — среда щелочная.

Значение рН в природной воде целиком определяется характером и концентрацией примесей в ней. Те примеси, которые представлены в воде сильными электролитами, полностью диссоциированы и находятся в ионной форме, у слабых электролитов только часть молекул диссоциирует и соотношение между ионами и молекулами определяется константой диссоциации (например, как у воды).

Пример 1.1. Вычислите рН 0,05 М раствора серной кислоты при 298 К. Ионная сила такого раствора

$$\mu = 0.5 \cdot (2 \cdot 0.05 \cdot 1^2 + 0.05 \cdot 2^2) = 0.15.$$

Коэффициент активности для одновалентных ионов

$$\lg f_1 = -\frac{0.5 \cdot 1^2 \sqrt{0.15}}{1 + \sqrt{0.15}} = -0.14,$$

откуда $f_1 = 0,725$.

Тогда активность ионов Н

$$a_{\rm H^+} = C_{\rm H^+} f_i = 0,05 \cdot 2 \cdot 0,725 = 7,25 \cdot 10^{-2} \ {\rm моль/дm}^3,$$
а pH = 1,14.

Пример 1.2. Вычислите рН раствора, содержащего 0,01 M NaCl и 0,02 M H₂SO₄.

Ионная сила раствора

$$\mu = 0.5 \cdot (0.01 \cdot 1^2 + 0.01 \cdot 1^2 + 0.02 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0.02 \cdot 2^2) = 0.07.$$

Коэффициент активности

$$\lg f_1 = -\frac{0.5 \cdot 1^2 \sqrt{0.07}}{1 + \sqrt{0.07}} = -0.105,$$

откуда $f_1 = 0,786$.

Активность ионов H^+

$$a_{\text{H}^{+}} = 0.02 \cdot 2 \cdot 0.786 = 3.14 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3,$$

a pH = 1.50.

Пример 1.3. Вычислите рН 0,2 М раствора NH₄OH.

Так как аммиак — слабое основание, он диссоциирует в воде не полностью. Константа его диссоциации $K = 1.8 \cdot 10^{-5}$. При столь малом значении константы диссоциации допустимо принять $f_i = 1$.

Тогда

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

и значение pOH = 2,72.

Но так как pH + pOH = 14, то значение pH = 14 - 2,72 = 11,28.

Возвращаясь к характеристике ионизированных примесей природных вод, отметим, что механизм поступления примесей в природную воду формирует определенное постоянство типа важнейших ионов, содержащихся в различных водотоках и водоемах. Сведения о наиболее распространенных в природных водах ионах и их концентрациях приведены в табл. 1.3.

Ионы натрия и калия с анионами природных вод не образуют труднорастворимых простых солей, практически не подвергаются гидролизу, поэтому их относят к группе устойчивых примесей. Концентрация Na^+ и K^+ изменяется только в результате испарения или

		1 1	
Группа	Катион	Анион	Концентрация, мг/дм ³
I	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	HCO ₃ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	От нескольких единиц до десятков тысяч
II	NH ₄ ⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	$HSiO_3^-, F^-, NO_3^-, CO_3^{2-}$	От десятых долей до единиц
III	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}$	HS ⁻ , J ⁻ , NO ₂ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	Менее десятых долей

Таблица 1.3 Важнейшие ионы природных вод

разбавления природной воды, при анализе воды ее часто выражают суммарно.

Ионы кальция и магния относятся к числу важнейших примесей воды и во многом определяют возможность ее использования для различных народнохозяйственных целей, так как эти ионы образуют труднорастворимые соединения с некоторыми находящимися в воде анионами. При использовании природной воды и при связанном с этим изменении исходных концентраций катионов и анионов, например при упаривании или снижении растворимости с ростом температуры, может происходить выделение труднорастворимых солей кальция и магния на теплопередающих поверхностях в виде твердой фазы. Произведения растворимости некоторых труднорастворимых соединений Са и Мд при различных температурах приведены в табл. 1.4.

 $\label{eq:Tadinuqa} Таблица \ 1.4$ Значения произведений растворимости некоторых труднорастворимых соединений в зависимости от температуры воды, (моль/дм³)²

Соединение	Температура, °С							
Соединение	20	25	40	80	100	150		
$Ca(OH)_2 \cdot 10^6$	10,00	9,12	6,60	2,46	1,20	0,27		
$CaCO_3 \cdot 10^9$	5,01	4,46	3,00	1,00	0,47	0,066		
(арагонит)								
$Mg(OH)_2 \cdot 10^{11}$	0,83	0,80	0,60	0,23	0,15	0,043		
$CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 10^5$		2,51	2,34	1,45	1,00	_		

В технологических процессах подготовки воды для снижения концентрации ионов кальция и магния часто используется образование их труднорастворимых соединений, выводимых из воды до поступления ее в водопаровой тракт.

Ионы железа могут находиться в природной воде в основном в виде ионов ${\rm Fe}^{2+}$, которые с большинством ионов не образуют труднорастворимых солей и в сравнительно малой степени подвергаются гидролизу. При повышенных концентрациях растворенного ${\rm O}_2$ (приповерхностные слои воды) ионы ${\rm Fe}^{2+}$ окисляются до ионов ${\rm Fe}^{3+}$, которые легко подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимого ${\rm Fe}({\rm OH})_3$, поэтому в поверхностных водах железо находится в коллоидной форме, а в глубинных — в истинно растворенном состоянии, обычно в виде гидрокарбоната двухвалентного железа ${\rm Fe}({\rm HCO}_3)_2$. В поверхностных водах железо также входит в состав органических соединений.

Ионы ${\rm C1}^-$ и ${\rm SO}_4^{2-}$ относятся к числу устойчивых примесей природной воды, так как они не образуют труднорастворимых соединений и не подвергаются гидролизу, однако в присутствии большого количества органических примесей (сброс сточных вод) и при дефиците кислорода в результате протекания биохимических процессов ионы ${\rm SO}_4^{2-}$ могут легко восстанавливаться до ${\rm H}_2{\rm S}$ или ${\rm S}$. Последние при изменении кислородного режима водоема легко окисляются снова до ${\rm SO}_4^{2-}$.

Кремниевая кислота находится в природной воде в основном в недиссоциированном состоянии, так как ее диссоциация становится заметной лишь при значении рН > 8. Ангидрид кремниевой кислоты SiO_2 образует с водой ряд кислот с общей формулой $xSiO \cdot yH_2O$. Это могут быть метакремниевая (x=1;y=1), ортокремневая (x=1;y=2) и поликремневые (при x>1) кислоты. Содержание кремниевой кислоты в воде существенно зависит от ионного состава воды. Так, присутствие в воде ионов кальция и магния приводит к образованию малорастворимых силикатов, что снижает концентрацию кремниевой кислоты. Кремниевые кислоты практически нерастворимы в природной воде и образуют в ней коллоидные растворы. При рН > 8 часть кремниевых кислот существует в воде в ис-

тинно растворенном состоянии, причем с повышением рН степень их диссоциации возрастает.

При многообразии форм кремниевой кислоты в воде целесообразнее не идентифицировать их, а определять в виде суммарного кремнийсодержания воды.

Анионы угольной кислоты (HCO_3^- и CO_3^{2-}) являются одними из важнейших анионов в природных водах, во многом определяющих поведение различных примесей в них, а также в технологических процессах очистки воды. В природных водах содержится одновременно несколько форм угольной кислоты, а именно H_2CO_3 , HCO_3^- ,

 ${\rm CO}_3^{2-}$. Так как в чистой воде концентрация ${\rm H_2CO}_3$ составляет около 0,2% общества количества растворенного ${\rm CO}_2$, то обычно концентрация угольной кислоты выражается через ${\rm CO}_2$. В воде угольная кислота диссоциирует по двум ступеням с образованием гидрокарбонатных и карбонатных ионов:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-;$$
 (1.12)

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}. \tag{1.13}$$

Таким образом, в воде одновременно присутствуют гидрокарбонат-ионы, карбонат-ионы и свободная углекислота. Концентрации углекислоты в этих формах взаимосвязаны и могут быть определены из констант диссоциации углекислоты по первой и второй ступеням:

$$\frac{C_{\text{H}^{+}}C_{\text{HCO}_{3}}f_{1}^{2}}{C_{\text{H}_{2}\text{CO}_{3}}} = K_{1};$$
 (1.14)

$$\frac{C_{\text{H}^{+}}C_{\text{CO}_{3}^{2-}}f_{1}f_{2}}{C_{\text{HCO}_{3}^{-}}f_{1}} = K_{2},$$
(1.15)

где K_1 и K_2 — истинные константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням (табл. 1.5); f_1, f_2 — коэффициенты активности одно- и двухзарядных ионов.

При почленном делении этих уравнений получаем выражение взаимосвязи форм угольной кислоты в виде

				•
Температура воды, °С	$K_1 \cdot 10^7$	pK_1	$K_2 \cdot 10^{11}$	pK_2
0	2,65	6,579	2,36	10,625
10	3,43	6,464	3,24	10,490
20	4,15	6,381	4,20	10,377
25	4,45	6,352	4,69	10,329
30	4,71	6,327	5,13	10,290
40	5,06	6,298	6,03	10,220
60	5,02	6,299	7,20	10,143
80	4,21	6,376	7,55	10,122

Таблица 1.5 Константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням

Примечания: 1. рK — отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации. 2. Функции, возвращающие ионное произведение воды, константы диссоциации угольной кислоты, термодинамические константы, необходимые при расчете водных растворов, хранятся на сайте www.vpu.ru в Mathcad-документе с именем Chem_Const.mcd и в модуле Константы (язык Visual Basic for Application) электронной таблицы Excel с именем vpu.xls.

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{CO}_3} C_{\text{CO}_3^{2^-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}^2} = \frac{K_2 f_1^2}{K_1 f_2}.$$
 (1.16)

Из (1.16) следует, что соотношение между CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} при данной температуре зависит от концентрации водородных ионов, т.е. значения рН. Результаты расчетов по уравнению (1.16) приведены в табл. 1.6 и на рис. 1.6.

В природных водах (pH \approx 7) содержатся угольная кислота (свободная) и ионы HCO_3^- , а ионы CO_3^{2-} практически отсутствуют. При значении pH \geq 9 угольная кислота полностью связана, свободная углекислота отсутствует.

Существующее между различными формами угольной кислоты равновесие суммарно выражается уравнением

$$2HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O.$$
 (1.17)

Соотношения CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} в зависимости от pH								
Форма угольной кислоты	Содержание угольной кислоты, в том числе ${\rm CO_2}$, в воде, $\%$, при значении рН							
	5	6	7	8	9	9,5	10	
H ₂ CO ₃	100	69	18	2,2	0,2	_	_	
HCO_3^-	_	31	82	97,2	95,2	87	68	
CO_3^{2-}	_	_	_	0,5	4,6	13	32	

Таблица 1.6

Примечание. Mathcad-документ, по которому рассчитываются соотношения CO₂, HCO_3^- , CO_3^{2-} в зависимости от pH, хранится на сайте www.vpu.ru в файле с именем Form CO2.mcd.

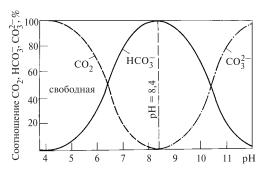


Рис. 1.6. График соотношения молярных концентраций различных форм угольной кислоты в зависимости от рН при 25 °C

Из этого уравнения следует, что для поддержания в растворе (природной воде) определенной концентрации НСО₃ требуется, чтобы в воде присутствовало эквивалентное этой концентрации количество свободной «равновесной углекислоты» CO2. Так как растворимость диоксида углерода зависит от его температуры и парциального давления в воздухе, контактирующем с раствором, а также от протекания биохимических процессов в природных водах, при определенных условиях содержание СО2 в воде может оказаться меньше или больше значения, соответствующего расчетному равно-

весному содержанию его в системе HCO_3^- — CO_2 . Это приведет к смещению равновесия по уравнению (1.17) вправо или влево и вызовет изменение концентрации CO_3^{2-} по отношению к его равновесному содержанию. Система (т.е. природная вода, содержащая $Ca_{2}^{+} + HCO_{3}^{-}$, CO_{2} , CO_{3}^{2-}), может оказаться неустойчивой, и в ней самопроизвольно начнут протекать процессы, приводящие к восстановлению равновесия (принцип Ле-Шателье) и сопровождающиеся выделением из раствора твердой фазы $CaCO_3$ (избыток ионов CO_3^{2-}) либо растворением твердой фазы CaCO₃ (недостаток по отношению к равновесному значению ионов CO_3^{2-}). На этом основании воду с фактическим (определенным аналитически) содержанием СО2, равным его рассчитанной по уравнению (1.17) равновесной концентрации, называют стабильной. При содержании СО2, большем равновесной концентрации, избыток его способен вызывать растворение СаСО3 при контакте воды, например, с бетонными сооружениями, доломитовыми и известняковыми породами, поэтому такую воду называют агрессивной. Наоборот, при недостатке СО2 по сравнению с равновесной концентрацией будет наблюдаться распад части гидрокарбонатных ионов с образованием дополнительного количества карбонатных ионов и выделением из системы твердой фазы карбоната кальция по уравнению

$$\operatorname{Ca}^{2^{+}} + \operatorname{CO}_{3}^{-} \rightleftharpoons \operatorname{CaCO}_{3(T)}. \tag{1.18}$$

Такую воду называют нестабильной.

Фактические значения pH, связанные с содержанием в воде различных форм H_2CO_3 при их экспериментальном определении, могут относиться к значению pH в положении равновесия как $pH^{\phi akr} \ge pH^{paвh}$. Разность между экспериментально найденным значением $pH^{\phi akr}$ и pH^{pabh} называется *индексом стабильности* воды (индекс Ланжелье):

$$Hc = pH^{\phi a\kappa T} - pH^{paBH}. \tag{1.19}$$

При $\mathit{Hc} = 0$ вода стабильна, при $\mathit{Hc} < 0$ вода агрессивна, а при $\mathit{Hc} > 0$ она нестабильна и способна к образованию отложений. Экспериментально стабильность воды можно определить также путем

контактирования пробы воды с карбонатом кальция в течение 1-2 ч и измерения значения pH до (pH_1) и после (pH_2) контактирования. При этом принимается, что если отношение $pH_1/pH_2=1$, то вода стабильна. При $pH_1/pH_2>1$ вода нестабильна, а при $pH_1/pH_2<1$ она агрессивна.

Концентрацию равновесного диоксида углерода в зависимости от щелочности и рН природной воды в пределах 5,5—8,3 можно определить по упрощенной формуле (1.20), полученной совместным решением уравнений (1.7) и (1.14):

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{44C_{\text{HCO}_3^-}}{K_1 \cdot 10^{\text{pH} + \sqrt{\mu}}},\tag{1.20}$$

где C_{CO_2} — содержание в воде свободного диоксида углерода, мг/дм 3 ;

 $C_{{
m HCO}_3^-}$ — концентрация бикарбонатов в воде, мг-экв/ дм 3 .

Формулу (1.20) можно представить приближенно в виде зависимости

$$C_{\text{CO}_2} = \alpha \left(C_{\text{HCO}_3^-} \right)^3, \tag{1.21}$$

в которой для вод с солесодержанием 100—400 мг/дм³ $\alpha = 0.268$.

Кроме рассмотренных примесей природные воды содержат микроорганизмы (бактерии, вирусы, простейшие беспозвоночные и т.п.), большая часть из которых является полезной и участвует в процессе разложения и окисления органических и минеральных веществ, способствуя тем самым самоочищению водоемов. Меньшая часть бактерий, называемых патогенными (бациллы лихорадки, холеры, дизентерии и т.п.), способна размножаться в организмах человека и животных, вызывая в связи с этим болезни различной тяжести. Наличие патогенных микроорганизмов контролируется при бактериологическом анализе питьевой воды.

1.3. Характеристика качества контурных вод

Для поддержания заданного нормами качества питательной воды на современных ГРЭС и АЭС организуют очистку основной ее составляющей — турбинного конденсата. Поступление примесей

в турбинный конденсат происходит различными путями: с добавочной водой, восполняющей потери в цикле воды и пара (1—3 % паропроизводительности); с присосами охлаждающей воды через неплотности в конденсаторах; с вводом корректирующих водный режим добавок; за счет коррозии конструкционных материалов оборудования и трубопроводов. В находящуюся под вакуумом часть контура подсасывается воздух, в результате чего теплоноситель обогащается такими газами, как O_2 , N_2 , CO_2 . Качественную и количественную оценку содержания типичных загрязнений в конденсате мощных энергоблоков можно произвести на основе данных гл. 1 и сведений, обобщающих опыт эксплуатации паротурбинного оборудования.

При использовании современных схем подготовки добавочной воды методом обессоливания остаточное суммарное содержание всех ионов в обрабатываемой воде не превышает 0,5 мг/дм³, поэтому вклад ионизированных примесей добавочной воды в загрязнение турбинного конденсата минимален. Однако с добавочной обессоленной водой в циклы ТЭС и АЭС могут поступать коллоидные частицы, состоящие из соединений железа, алюминия, кремния и других элементов, в том числе в комплексе с органическими веществами. С обработанной добавочной водой в циклы попадают также растворенные кислород и азот.

На ГРЭС и АЭС присос охлаждающей воды в конденсаторах составляет 0,02—0,0004 % количества пара, поступающего в конденсатор. Так как охлаждающая вода в большинстве случаев является природной водой, то с ее присосом в паровую часть конденсатора вносятся практически все примеси природных вод, исключая грубодисперсные частицы, которые не могут проникнуть через возникающие неплотности — микротрещины и щели в системе конденсатора. Присосы охлаждающей воды в конденсаторах являются главным источником поступления солей и кремнийсодержащих соединений в циклы и превышают практически на порядок доставку примесей с добавочной водой.

Водный теплоноситель, контактируя с конструкционными материалами (различными сталями и сплавами на основе меди), обогащается продуктами коррозии — главным образом оксидами железа и меди в коллоидной форме.

Количественное содержание загрязняющих примесей в турбинных конденсатах зависит не только от химического состава охлаждающей и добавочной вод, но и от ряда режимных факторов. Так, со-

держание продуктов коррозии железа в турбинном конденсате обычно составляет $10-20~{\rm mkr/дm}^3$ в период эксплуатации энергоблоков со стабильной электрической нагрузкой, а в пусковой период повышается до $250-500~{\rm mkr/дm}^3$ за счет интенсивного смыва ранее образовавшихся отложений. Аналогично в $3-10~{\rm pas}$ увеличивается в пусковой период общее солесодержание (до $1-5~{\rm mr/дm}^3$) и кремнийсодержание (до $50-100~{\rm mkr/дm}^3$) турбинного конденсата. Исходя из этого при выборе технологических схем и оборудования для очистки турбинных конденсатов необходимо учитывать, что загрязняющие примеси в них содержатся не только в различных формах по степени дисперсности (ионы, коллоиды, грубодисперсные примеси), но и в переменных концентрациях.

Из конденсатов, циркулирующих в цикле ТЭЦ, наиболее загрязненным является возвратный конденсат технологических (промышленных) потребителей пара. При большом различии аппаратов промышленного пароиспользования возникающие загрязнения, переходящие в конденсат, представлены широкой гаммой различных веществ: нефтепродуктов, химических веществ различных типов, минеральных примесей воды и др. Из-за присосов воздуха в вакуумной части технологической аппаратуры возвратный конденсат может загрязняться атмосферными газами. Большая протяженность конденсатопроводов, соединяющих ТЭС с промышленными предприятиями, и загрязненность конденсата коррозионно-агрессивными примесями, в частности О2 и СО2, приводят к интенсивной коррозии металла конденсатопроводов и соответствующему загрязнению конденсата продуктами коррозии железа. Таким образом, несмотря на относительно невысокое суммарное загрязнение возвратного производственного конденсата примесями (менее 10 мг/дм³) возможность его очистки и дальнейшего использования должна решаться в каждом конкретном случае на основе технико-экономического анализа.

При эксплуатации АЭС вода и пар, находящиеся в реакторном и парогенерирующем контурах, загрязняются примесями, поступающими: с добавочной водой, вводимой в контуры для восполнения потерь водного теплоносителя; с присосами охлаждающей воды в конденсаторах; с растворами, вводимыми в конденсатно-питательный тракт, реакторную воду и воду парогенераторов для корректирования их состава; в результате коррозии материалов оборудования и трубопроводов контуров АЭС с водным теплоносителем; при выходе

продуктов деления ядерного топлива из-за негерметичности оболочек некоторых твэлов в реакторную воду.

Кроме того, водный теплоноситель загрязняется продуктами собственного радиолиза и газами.

В зависимости от типа АЭС суммарное загрязнение теплоносителя может быть различным. Наиболее трудно предотвратить загрязнение вод продуктами коррозии, откладывающимися в реакторном контуре на поверхностях активной зоны. Впоследствии активированные продукты коррозии могут смываться, транспортироваться и вновь откладываться на внутренних поверхностях контура. При этом долгоживущими изотопами коррозионного происхождения создается радиационный фон, затрудняющий ремонт оборудования. Уменьшение концентрации продуктов коррозии достигают правильным выбором конструкционных материалов оборудования и трубопроводов в различных контурах АЭС; оптимальным водно-химическим режимом и глубокой очисткой воды контуров.

1.4. Показатели качества воды

В зависимости от характера использования воды различными потребителями определяются концентрационные показатели, необходимые для качественной и количественной характеристик воды.

Прежде чем приступить к детализации концентрационных показателей качества воды с расчетными примерами, отметим, что действующая научно-техническая, справочная литература и производственные документы (ПТЭ, руководящие и методические указания, справочники, учебники, эксплуатационные инструкции и т.п.) используют для выражения концентрации ряда растворов единицы измерения (г-экв/дм³, мг-экв/дм³), относящиеся к эквивалентной концентрации. В то же время в Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят моль, что исключает формально понятие «эквивалентной концентрации» (хотя закон эквивалентов никто не отменял), но разрешает использование концентраций, выраженных в нормальностях. Последняя базируется на молярной концентрации эквивалента, обозначаемого, $C_{3K}(H_2SO_4) = 1$ моль/дм³, и соответствует 1 н раствору H_2SO_4 . Массовую и объемную концентрации вещества допустимо выражать в ранее используемых единицах. Для того чтобы при изучении материалов этой книги не было разночтений с действующими документами и литературой, будем сохранять эквивалентные единицы. При этом надо учитывать, например, что $C_{9K} = 0.1$ моль/дм³ = 0.1 н = 0.1 г-экв/дм³ = 100 мг-экв/дм³. Поясним вышеизложенное примером.

Пример 1.4. Рассчитайте, сколько граммов Na_2SO_4 потребуется для приготовления 400 см³ растворов: 1) 0,3 M; 2) 0,3 н; 3) с массовой долей 16 % (насыщенный раствор плотностью $\rho = 1,141 \text{ г/см}^3$).

Решение:

- 1) молярная масса Na_2SO_4 $M_{Na_2SO_4}=142$ г/моль. По определению в 1 дм³ 0,3 M раствора содержится 0,3 моль Na_2SO_4 соответственно в 400 см³ раствора 0,12 моль соли. Следовательно, для приготовления заданного объема 0,3 M раствора нужно взять $142 \cdot 0,12 = 17,04$ г Na_2SO_4 ;
- 2) эквивалент $\Im_{\mathrm{Na_2SO_4}}=(1/2)\mathrm{Na_2SO_4}$, поэтому молярная масса эквивалента $M_{\mathrm{3K}}(\mathrm{Na_2SO_4})=1/2\cdot 142=71$ г/моль. По аналогии с предыдущим расчетом $m_{\mathrm{Na_2SO_4}}=71\cdot 0,12=8,52$ г, т.е. для приготовления 400 см³ 0,3 н раствора $(0.3\ \mathrm{r}\text{-экв/дм}^3)$ необходимо $8,52\ \mathrm{r}$ $\mathrm{Na_2SO_4}$;
- 3) по определению в растворе с массовой долей 16 % растворенная соль ${\rm Na_2SO_4}$ составляет 16 % общей массы раствора. Определим массу 400 см ³ насыщенного раствора и возьмем от нее 16 %. С учетом того, что по условию плотность такого раствора ρ = 1,141 г/см ³, масса раствора равна 1,141 · 400 = 456,4 г. Масса соли должна быть равна 456,4 · 16/100 = 73,02 г.

Отметим также, что при выражении концентраций имеются расхождения, связанные с их отношением к кубическому дециметру, килограмму, литру. При плотности анализируемого раствора, близкой к 1 кг/дм³, значения массовой и объемной концентраций одинаковы.

Важнейшими показателями качества воды для использования ее в теплоэнергетике являются:

- 1) концентрация грубодисперсных примесей (ГДП);
- 2) концентрация истинно-растворенных примесей (ионный состав);
- 3) концентрация коррозионно-активных газов;
- 4) концентрация ионов водорода;
- 5) технологические показатели, в которые входят сухой и прокаленный остаток, окисляемость, жесткость, щелочность, кремнийсодержание, удельная электропроводимость и др.

Концентрация грубодисперсных веществ в воде может быть достаточно точно определена фильтрованием воды через бумажный фильтр с последующим его высушиванием при температуре 105—

110 °C до постоянной массы. Однако на практике предпочитают использовать методы определения концентрации грубодисперсных веществ по прозрачности или мутности воды. Прозрачность воды определяют при повышенных концентрациях ГДП в ней при помощи стеклянной трубки, залитой водой, на дне трубки расположен стандартный шрифт или крест с шириной линий 1 мм. Высота столба воды, при которой определяется хорошая видимость шрифта или креста, является количественной оценкой прозрачности воды. Норма прозрачности питьевой воды «по шрифту» равна 30 см. При малых концентрациях ГДП (< 3 мг/дм³) используют нефелометрический метод, основанный на сравнении мутности анализируемой воды с соответствующим эталоном. Концентрация ГДП может быть также найдена по разности масс плотного и сухого остатков, полученных при упаривании 1 дм³ соответственно нефильтрованной и фильтрованной воды и высушивании их при 110 °С до постоянной массы.

Сухой остаток позволяет косвенно судить о солесодержании воды, т.е. о сумме всех анионов и катионов в воде, за исключением ионов H^+ и OH^- . Однако при образовании сухого остатка несколько изменяется ионный состав примесей за счет разложения гидрокарбонатов. В сухой остаток входит также часть органических и коллоидных примесей. Прокаливание сухого остатка при 800 °C приводит к сгоранию органических примесей и распаду карбонатов. Поэтому разность масс плотного и сухого остатков позволяет лишь ориентировочно оценить концентрацию органических примесей в воде. На практике предпочитают определять концентрацию органических примесей в воде косвенным методом, используя сильные окислители (например, $KMnO_4$). Поэтому концентрацию органических примесей называют окисляемостью воды и выражают через расход окислителя, необходимого в стандартных условиях для окисления органических примесей, содержащихся в 1 дм 3 воды.

Концентрации отдельных ионов в воде, мг/дм³ (или мг-экв/дм³), определяют методами химического анализа. Правильность проведения анализа должна подтверждаться выполнением закона электронейтральности $\Sigma A \mu = \Sigma K m$, мг-экв/дм³. Возможная погрешность при этом не должна превышать 1 %:

$$x = \frac{\sum_{Km=1}^{n} C_{Km} - \sum_{AH=1}^{n} C_{AH}}{\sum_{Km=1}^{n} C_{Km} + \sum_{AH=1}^{n} C_{AH}} \cdot 100.$$
 (1.22)

Если погрешность превышает 1 %, то следует проверить качество анализа отдельных ионов или повторить весь анализ.

Суммарная концентрация всех катионов и анионов в воде определяет ее солесодержание, при этом не учитываются анионы кремниевой кислоты из-за неопределенности сведений об их концентрации в ионной форме, полуторные оксиды и ионы H^+ и OH^- . В случае крепких растворов ионы H^+ и OH^- следует учитывать при подсчете солесодержания.

Жесткость воды является одним из важнейших показателей, определяющих пути использования воды в теплоэнергетике. Общей жесткостью воды \mathcal{K}_{0} называется суммарная концентрация ионов кальция и магния, выражаемая в мг-экв/дм 3 , а при малых значениях в мкг-экв/дм 3 . По определяющему катиону общая жесткость воды подразделяется на кальциевую \mathcal{K}_{Ca} и магниевую \mathcal{K}_{Mg} . Часть общей жесткости (в предельном случае при C $> \mathcal{K}_{0}$ вся жесткость), эк- $\frac{1}{10000}$

вивалентная концентрации гидрокарбонат-ионов и карбонат-ионов в воде, называется *карбонатной жесткостью* \mathcal{K}_{κ} , а остальная часть, эквивалентная содержащимся в воде другим анионам (C1 $^-$, SO $_4^{2-}$ и др.), называется *некарбонатной жесткостью* $\mathcal{K}_{\text{нк}}$:

$$\mathcal{K}_{\text{Ca}} \longrightarrow \mathcal{K}_{\text{O}} \longrightarrow \mathcal{K}_{\text{Mg}}$$
 $\mathcal{K}_{\text{K}} \longrightarrow \mathcal{K}_{\text{HK}}$
 $\downarrow^{\text{K}} \qquad \downarrow^{\text{HK}}$
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \quad \text{CaSO}_4$
 $\text{MgCO}_3 \quad \text{MgCl}_2$

Подчеркнем еще раз, что при $C_{\mathrm{HCO_3^-} + \mathrm{CO_3^{2-}}} > C_{\mathrm{Ca}^{2+} + \mathrm{Mg}^{2+}}$ прини-

мается, что $\mathcal{K}_0 = \mathcal{K}_K$, а $\mathcal{K}_{HK} = 0$. По значению \mathcal{K}_0 , мг-экв/дм³, природных вод установлена следующая классификация жесткости: $\mathcal{K}_0 < 1,5$ — малая; $\mathcal{K}_0 = 1,5$ —3,0 — средняя; $\mathcal{K}_0 = 3,0$ —6,0 — повы-

шенная; $\mathcal{K}_0 = 6,0$ —12,0 — высокая; $\mathcal{K}_0 > 12,0$ — очень высокая. Жесткие воды образуют плотные отложения на теплопередающих поверхностях. Процесс выделения из воды ионов кальция и магния называется *умягчением*.

Пример 1.5. Жесткость исходной воды составляет 4 мг-экв/дм 3 , а $C_{\text{Ca}^{2^+}} = 60 \text{ мг/дм}^3$. Определите магниевую жесткость и концентрацию магния в воде. Общая жесткость находится по соотношению

$$\mathcal{K}_{o} = \mathcal{K}_{Ca} + \mathcal{K}_{Mg} = \frac{C_{Ca}^{2+}}{20.04} + \frac{C_{Mg}^{2+}}{12.16}.$$

Из итого равенства получаем $\mathcal{K}_{\rm Mg}=4-3=1$ мг-экв/дм 3 . Следовательно, $C_{\rm Mg}=12$ мг/дм 3 .

Пример 1.6. Качество исходной воды характеризуется следующими данными: $\mathcal{K}_{\rm o} = 5~{\rm Mr}$ -экв/дм 3 , $\mathcal{K}_{\rm HK} = 2~{\rm Mr}$ -экв/дм 3 . Определите $\mathcal{K}_{\rm K}$, $\mathcal{K}_{\rm Ca}$ и $\mathcal{K}_{\rm Mg}$, если $\mathcal{K}_{\rm o}/\mathcal{K}_{\rm Mg} = 4$.

Карбонатную жесткость находим из равенства $\mathcal{K}_{\rm K}=\mathcal{K}_{\rm O}-\mathcal{K}_{\rm HK}=5-2=$ = 3 мг-экв/дм³; $\mathcal{K}_{\rm Mg}=\mathcal{K}_{\rm O}/4=1,25$ мг-экв/дм³, тогда кальциевая жесткость $\mathcal{K}_{\rm Ca}=\mathcal{K}_{\rm O}-\mathcal{K}_{\rm Mg}=5-1,25=3,75$ мг-экв/дм³.

Общей щелочностью воды U_0 , мг-экв/дм³, называется суммарная концентрация всех анионов слабых кислот и ионов гидроксила за вычетом концентрации ионов водорода:

$$III_{0} = \sum C_{AH}^{CJ.K} + C_{OH}^{-} - C_{H}^{+}.$$
 (1.23)

Характер анионов слабых кислот, обусловливающих общую щелочность, позволяет подразделять ее на *гидратную* (равную концентрации ионов OH $^-$), *гидрокарбонатную* (HCO $_3^-$), *карбонатную* (CO $_3^{2-}$), *силикатную* (HSiO $_3^-$, SiO $_3^{2-}$) и фосфатную (H $_2$ PO $_4^-$, HPO $_4^{2-}$, PO $_4^{3-}$).

Обычно в природных водах гидрокарбонатная (бикарбонатная) щелочность существенно преобладает над другими видами щелочности, поэтому ее значение без большой погрешности выражает общую щелочность воды. Так как аналитически достаточно на-

	Определение ви	дов щелочности	при титровании	
Соотношение	Ионы, присутст-		Щелочность	
между Φ и M	вующие в воде	гидратная	карбонатная	бикарбонатная
$M = \Phi$	OH -	Φ (= M)	_	_
$M < 2\Phi$	OH ⁻ и CO ₃ ²⁻	$2\Phi - M$	$2(M-\Phi)$	_
$M = 2\Phi$	CO_3^{2-}	_	$M (= 2\Phi)$	_
$M > 2\Phi$	CO ₃ ²⁻ и HCO ₃	_	2Φ	$M-2\Phi$
$\Phi = 0$	HCO ₃	_	_	M

Таблица 1.7 Определение видов шелочности при титровании

дежно определяемым значением щелочности можно считать 0,01 мг-экв/дм 3 , учет гидратной щелочности следует проводить лишь при $C_{\rm OH}^->10^{-2}$ мг-экв/дм 3 , т.е. при рН > 9.

Экспериментально щелочность воды определяют титрованием пробы воды кислотой в присутствии кислотно-щелочных индикаторов фенолфталеина и метилового оранжевого, меняющих свою окраску соответственно при рН = 8,3 и 4,4. Обозначив через Φ количество кислоты, израсходованное при титровании по фенолфталеину, и через M суммарный расход кислоты при титровании по фенолфталеину и метиловому оранжевому с учетом мольных переходов $CO_3^{2-} \to HCO_3^- \to H_2CO_3$ (см. табл. 1.6), получим данные для определения вида щелочности воды, которые приведены в табл. 1.7.

Пример 1.7. Состав примесей воды, мг-экв/дм³, следующий: $C_{\text{Ca}^{2^+}} = 3$; $C_{\text{Mg}^{2^+}} = 1$; $C_{\text{Na}^+} = 1$; $C_{\text{HCO}_3^{2^-}} = 3$; $C_{\text{SO}_4^{2^-}} = 1$; $C_{\text{Cl}^-} = 1$. Определите жесткость и щелочность воды.

Проверим правильность представленного анализа:

$$\Sigma Km = \Sigma A_H = 3 + 1 + 1.$$

Обшая жесткость воды

$$\mathcal{K}_{\rm o}=\mathcal{K}_{\rm Ca}+\mathcal{K}_{\rm Mg}=3+1=4$$
 мг-экв/дм 3 , где $\mathcal{K}_{\rm Ca}=3$ мг-экв/ дм 3 ; $\mathcal{K}_{\rm M\sigma}=1$ мг-экв/ дм 3 .

Щелочность воды

$$U_0 = C_{\text{HCO}_3^-} = 3 \text{ мг-экв/дм}^3$$

и жесткость
$$\mathcal{K}_{\rm K} = III_{\rm O} = 3$$
 мг-экв/дм 3 ; $\mathcal{K}_{\rm HK} = \mathcal{K}_{\rm O} - \mathcal{K}_{\rm K} = 4$ — $3 = 1$ мг-экв/ дм 3 .

Пример 1.8. В 5 дм 3 бидистиллята растворили 0,4 г NaOH и 265 мг Na $_2$ CO $_3$. Определите значение и характер щелочности раствора.

Поскольку в растворе содержатся только ионы ОН $^-$ и ${\rm CO_3^{2-}}$, то общая щелочность состоит из гидратной и карбонатной. Вначале определяем концентрацию растворенных веществ в 1 дм 3 : $C_{\rm NaOH}=400/5=80$ мг/дм 3 , $C_{\rm Na_2CO_3}=265/5=53$ мг/дм 3 , после чего находим, что $III_{\Gamma}=80/40=2$ мг-экв/дм 3 , $III_{\rm K}=53/53=1$ мг-экв/дм 3 , где 40 и 53 — молярные концентрации эквивалентов NaOH и Na₂CO₃. Следовательно, $III_{\rm O}=III_{\Gamma}+III_{\rm K}=2+1=3$ мг-экв/дм 3 .

Удельная электропроводимость воды, См/см, характеризуется электрической проводимостью слоя воды, находящегося между двумя противоположными гранями куба с длиной ребра, равной 10^{-2} м. Она косвенно связана с суммарной концентрацией примесей в истинно растворенном состоянии (солесодержанием). В чистой воде, не содержащей примесей, перенос зарядов осуществляется лишь ионами Н и ОН Удельная электропроводимость такой воды при 20 °C составляет 0,04 мкСм/см. В растворах связь между электропроводимостью и концентрацией ионных примесей зависит от множества факторов, в том числе от температуры, вида ионов, степени диссоциации, что существенно затрудняет измерения. Более определенная связь существует в растворах (проводниках второго рода) при постоянных температуре и степени диссоциации.

Так, удельную электропроводимость водных растворов различных солей с концентрацией до $500~{\rm Mr/дm}^3$ в условном пересчете на NaCl можно примерно оценить из соотношения

1 мкСм/см
$$\approx 0.6$$
 мг/дм³. (1.24)

Концентрация растворенных газов в воде зависит от множества факторов: природы газа, температуры воды, степени минерализации воды, парциального давления газа над водой, рН воды и др. Это во многих случаях существенно затрудняет ее аналитическое определение в технологических процессах и требует специальных методов анализа. Концентрация CO_2 в природной воде существенно зависит от степени минерализации воды, углекислотного равновесия и составля-

ет примерно 0,5 мг/дм 3 (10^{-5} моль/дм 3) при 20 °C. Концентрация O_2 в значительной степени зависит от содержания в воде органических веществ и температуры. При увеличении температуры от 0 до 35 °C концентрация кислорода в чистой воде уменьшается от 14,6 до 6,5 мг/дм 3 .

1.5. Выбор источника и производительности водоподготовки

При работе паротурбинных электростанций любых типов часть пара и конденсата теряется с протечками в арматуре и фланцевых соединениях, с переливами, при дренировании оборудования при пусках и остановах, при использовании пара на разогрев мазута, паровую обдувку поверхностей котла и другие технические нужды. Эти потери возникают непосредственно на электростанциях, называются внутренними и составляют обычно 1,0—1,6 % расхода питательной воды. На ТЭЦ с производственными отборами наряду с внутренними потерями существуют потери пара и конденсата в технологических процессах у потребителей теплоты. Эти внутренние и внешние потери должны восполняться добавочной водой, подготавливаемой на ВПУ, по качеству сопоставляемой с качеством питательной воды котлов. Эксплуатация тепловых сетей также связана с утечкой водного теплоносителя, которая зависит от объема сетей и их типа (закрытые или с открытым горячим водоснабжением). Для подпитки тепловых сетей на ТЭЦ сооружается специальная ВПУ, готовящая умягченную воду.

При проектировании водоподготовительных установок необходимо произвести:

выбор источника водоснабжения;

выбор производительностей установок для приготовления добавочной воды основного цикла и подпиточной воды теплосети;

выбор принципиальных схем ВПУ;

выполнить технологические расчеты;

выполнить чертежи развернутой схемы ВПУ и компоновки оборудования;

выполнить технико-экономические расчетные обоснования принятых решений и др.

Для приготовления добавочной и подпиточной вод на электростанциях применяют при соответствующем обосновании:

воды поверхностных источников;

воды артезианских скважин;

воды прямоточных и циркуляционных систем охлаждения конденсаторов турбин;

очищенные сточные воды электростанций;

продувочные воды котлов для термических методов водоподготовки.

Для сопоставления показателей качества воды в табл. 1.8 приведена форма химического анализа воды, используемой в промышленных целях, а в табл. 1.9 дан ориентировочный химический состав вод некоторых источников водоснабжения.

Расчетная производительность ВПУ для приготовления добавочной воды котлов складывается в зависимости от типов основного оборудования и вида используемого топлива из четырех основных составляющих: 1) восполнение различных станционных потерь в размере 3 % суммарной номинальной производительности котлов любого типа; 2) восполнение потерь с продувочной водой барабанных котлов в пределах 0,5—2 % их паропроизводительности; 3) восполнение потерь пара на разогрев мазута, используемого как основное или резервное топливо, для чего производительность ВПУ увеличивается на 0,15 т на каждую тонну сжигаемого мазута; 4) восполнение потерь пара и конденсата, отдаваемого на производство, с 25 %-ным запасом на расчетный не возвращаемый объем конденсата.

Пример 1.9. Определите производительность ВПУ для ГРЭС, работающей на твердом топливе, мощностью 4 · 800 МВт при удельном расходе пара, равном 3 т/МВт для блоков сверхкритического давления (СКД).

Решение:

$$Q_{\text{RIIV}} = 4 \cdot 800 \cdot 3 \cdot 0.03 = 288 \text{ T/y}.$$

Пример 1.10. Определите производительность ВПУ для ГРЭС мощностью $4\cdot800$ МВт, сжигающей 720 т/ч мазута.

Решение:

$$Q_{\rm BHY} = 4 \cdot 800 \cdot 3 \cdot 0,03 + 720 \cdot 0,15 = 396 \text{ T/y}.$$

Пример 1.11. Определите производительность ВПУ для промышленной ТЭЦ высокого давления, работающей на газе. Суммарная паропроизводительность барабанных котлов ТЭЦ равна 2560 т/ч. Продувку котлов примите равной 1 %. На производство передается 120 т/ч, пара. Возврат конденсата составляет 80 т/ч.

Решение:

$$Q_{\rm B\Pi Y} = 2560 \cdot 0.03 + 2560 \cdot 0.01 + (120 - 80) \cdot 1.25 = 152.4$$
 т/ч.

При применении термической схемы обессоливания производительность ВПУ принимается с коэффициентом 1,4 для КЭС и 1,2 для ТЭЦ от расчетной потребности в обессоленной воде, при этом производительность установки умягчения воды для питания испарителей не увеличивается.

Таблица 1.8

Форма химического анализа воды

	Ha					7,5				7,0			
	$H_{ m o}$	мг-экв/дм				2,62				5,74			
	ъ, 1 ³	Ж	/// HK			2,03				0			
	Жесткость, мг-экв/дм ³	Ж				4,65 2,62 2,03				4,07			
	лк ЭЖ	Ж	0,770			4,65				4,07 4,07	`		
	Сухой остаток,	мг/дм				333				387			
	Концентрация кремниевой ки-					10				15			
		Концентрация	мг-экв/дм ³	2,62	1,21	1,66	0,24	5,73	5,74	1,35	0,21	Следы	7,30
- Lucia	Анион	Конц	мг/дм	160	43	08	15		350	48	10	Ü	
•		Turk	1141	HCO ₃	CI_	SO_4^{2-}	NO_3^-	Всего	HCO ₃	Cl_	SO_4^{2-}	NO_3^-	Всего
		Концентрация	мг-экв/дм ³	3,15	1,50	1,08		5,73	2,40	1,67	2,12	1,11	7,30
	Катион	Конц	мг/дм	63	18	25			48	20	49	31	
		E	1 411	Ca ²⁺	${\rm Mg}^{2+}$	Na+	Fe^{2+}	Всего	Ca ²⁺	${\rm Mg}^{2+}$	Na+	Fe^{2+}	Всего
	Вода			По- верхно- стная					Арте- зиан- ская				

Таблица 1.9

		Качеств	во воды не	которых	х поверх	ностн	Качество воды некоторых поверхностных источников водоснабжения	в водосна	бжения			
Источник	Место отбора	гдп.,		Содержание ионов, мг/дм ³	ние ион	OB, MI ⁻ /,	дм ³	Сухой остаток,	Окисляе-	Щелоч-	Жесткость, мг-экв/дм ³	юсть, в/дм ³
	прообп	мг/дм	$Na^+ + K^+$	SO_4^{2-}	CI_	NO_3^-	$NO_3^ SiO_2 + SiO_3^{2-}$	мг/дм	$M \Gamma O_2 / \mu M^3$	мг-экв/дм ³	Ж	$\mathscr{K}_{\mathrm{Ca}}$
Реки												
Амур	г. Хабаровск	16	1,6	5,6	2,0	1,6	14	93		0,5	0,5	0,3
Ангара	г. Ангарск	96	9,2	10	5,3		89,0	66	2,8—6,7	1,5	1,5	1,1
Белая	г. Уфа		9,2	321,6	11,2		15,0	800		5,8	12,4	11,7
Волга	г. Ярославль	13	4,4	23,1	5,8		8,7	168	14,2	1,9	2,5	1,75
Волга	г. Казань	10	18,3	140,3	15,0	3		360	11,2	2,3	4,8	3,6
Вологда	г. Вологда	8	69	125,5	89,2			708	15,2	7,1	8,1	4,6
Вятка	г. Кирово-Че- пецк		27,8	16,8	6,0		11,0	233		3,8	3,1	2,3
Днепр	г. Запорожье		8,6	29,7	15,8		4,0	315	10,24	3,08	3,82	2,6
Дон	г. Ростов-на- Дону	2,8	146	291	182	0,89		992	3,5	3,8	8,6	5,53
Северский Донец	г. Лисичанск		10,8	48	38		22			3,2	4,8	4,2
Северная Двина	г. Архангельск		6'9	93,2	7,1		10,2	426	8,5	4,34	6,48	5,1
Енисей	г. Красноярск	3	6,9	10,1	3,2		11,4	154	0,6 - 6,4	2,3	2,6	1,85
Исеть	г. Екатерин- бург		1,2	1,2	9		1,0	110	17,5	0,7	1,2	1,0

Продолжение табл. 1.9

Источник	Место отбора	гдп,		Содержа	Содержание ионов, мг/дм ³	ЭВ, ΜΓ/,	дм ³	Сухой остаток,	Окисляе-	Щелоч-	Жесткость мг-экв/дм ²	Жесткость, мг-экв/дм ³
	прообі	мг/дм	Na ⁺ + K ⁺	SO_4^{2-}	CI_	NO_3^-	$SiO_2 + SiO_3^2$	мг/дм	${ m MrO_2/дm}^3$	мг-экв/дм ³	$\mathcal{K}_{\scriptscriptstyle 0}$	$\mathscr{H}_{\mathrm{Ca}}$
Иртыш	г. Омск	172	36,1	41,5	19	2,8	2,6	344	14,8	2,7	2,8	1,4
Кама	г. Березники	155	302	500	440		7,6	1098	17,8	2,2	5,2	4,5
Клязьма	г. Владимир	8	34,7	52,7	21,7		16,6	348	96,8	2,6	3,2	2,35
Кубань	г. Армавир		14,2	59,2	14,0			299		2,4	3,47	2,93
Миасс	г. Челябинск	44	43,7	214	19		9	471	8,6	1,4	4,7	2,8
Москва	ТЭЦ№ 12		2,8	13,5	25,5		10	295	8,3	3,3	4,3	3,0
Москва	Водопровод		1,3	19,2	9,0		1,45	178	8,2	2,15	2,8	2,0
Нева	Ладожское озеро		27	6,1	3,9		5,95	67,2	7,6	0,43	0,55	0,45
Обь	г. Новосибирск	405	9,2	5,1	11,7	1,2	13,6	206	2,8	2,1	2,3	1,6
Ока	г. Нижний Новгород	62	17,8	81	22		17,3	483	13,6	4,0	6,0	4,6
Печора	г. Усть-Цильма		2,6	5,8	4,0		7,6	68	16,0	0,78	6,0	0,61
Томь	г. Кемерово	753	12,4	20,5	8,8		19,2	151	5,08	1,0	1,6	1,17
Тобол	г. Кустанай	18	243	294,6	300,7			1077		3,75	8,22	4,65
Уводь	г. Иваново		18,3	34,1	22		2,6	276	128	2,9	3,5	2,55
Урал	г. Гурьев	34	110	107	170		91	770	5,2	3,8	6,5	5,41
Шексна	г. Череповец	15	9,2	97,6	2		6,9	288		2,0	3,9	2,7

0
w.
6
6

Источник	opa	гдп,		Содержа	Содержание ионов, мг/дм ³	OB, MI	/дм ³	Сухой остаток,	Окисляе-	Щелоч-	Жесткость мг-экв/дм ²	Жесткость, мг-экв/дм ³
	прооы	мг/дм	$Na^+ + K^+ SO_4^{2-}$	SO_4^{2-}	_IZ	NO_3^-	CI^{-} NO_{3}^{-} $SiO_{2} + SiO_{3}^{2-}$	мг/дм	${ m MFO}_2/{ m дм}^3$	МГ-ЭКВ/ДМ ³	Ж	$\mathscr{K}_{\operatorname{Ca}}$
Водохран	Водохранилища, озера											
Верхне-Та- ВТГРЭС гильское	ВТГРЭС		0,6	71,3 10	10		11,3	244	13,2	1,7	3,08	2,22
Черепет- ской ГРЭС	г. Суворов		5,1	35,3	4,5		6,3	212	4,9	2,7	3,84	2,85
Серделеев- ское	Серделеев- г. Ставрополь ское	32	36,8	122,4 24,2	24,2		l	364	1,6	2,1	3,75	2,4
Моря	_	_	-	_	_	-	-	_	-	_	_	
Балтий- ское		1	3470	280	6370	1		11 000			42,3	0,6
Черное			5530	1305	9626			16 000		1,23	9,59	12,3
Каспий- ское		1	3274	3013	5407	-		12 000		1,72	5,99	19,05
Океан			11 030	2767	19 833			35 500		2,40	131,3	20,9

Примечания: 1. Прочерк в показателях означает не отсутствие компонента, а то, что его химический анализ не проводился. 2. Данные таблицы являются ориентировочными и могут быть использованы только в учебных целях. Они хранятся на сайте www.vpu.ru в Mathcad-документе Basa_Water.mcd и на листе «Источники водоснабжения» электронной таблицы Excel с именем vpu.xls.

При проектировании блочных испарительных установок последние необходимо дополнять по пусковым и резервным условиям общестанционной химобессоливающей или испарительной установкой, производительность которой принимается с коэффициентом 0,4 от расчетной потребности в добавочной воде.

При проектировании водоподготовительных установок, предназначенных для подпитки тепловых сетей, исходят из того, что часовая потеря в закрытых сетях теплоснабжения составляет 0,75 % объема воды в тепловых сетях и 0,5 % объема воды в транзитных магистралях. В открытых системах теплоснабжения в дополнение к отмеченным потерям в сетях необходимо приплюсовывать расчетный среднечасовой расход воды на горячее водоснабжение в отопительный период. В связи с тем, что фактические данные по объемам воды в тепловых сетях зачастую отсутствуют, на основе промышленного опыта рекомендуется принимать расчетный объем воды сети 50 м³ на 1 Гкал/ч (1,163 МВт) отборного тепла при наличии транспортных магистралей и 65 м³ на 1 Гкал/ч при их отсутствии.

Пример 1.12. Определите производительность ВПУ для подпитки закрытой тепловой сети с развитыми транспортными магистралями на ТЭЦ с четырьмя блоками Т-250.

Решение:

- 1) из характеристики теплофикационной установки турбины T-250-240-3 находим тепловую мощность отборов, которая равна 350 Гкал/ч (407 МВт);
- 2) суммарная тепловая мощность отборов ТЭЦ составляет $350 \cdot 4 = 1400 \, \Gamma$ кал/ч ($1628 \, \mathrm{MBT}$);
 - 3) объем воды в тепловых сетях равен $1400 \cdot 50 = 70~000 \text{ м}^3$;
- 4) производительность ВПУ для подпитки тепловой сети на ТЭЦ при часовой потере 0,5 % объема воды сети $Q_{\rm BПУ}=70~000\cdot0,005=350~{\rm T/v}.$

Контрольные вопросы к гл. 1

- 1. Из каких этапов состоят круговороты природных и производственно-бытовых вол?
- 2. Какие основные катионы и анионы поступают в природные воды и за счет чего?
 - 3. В чем качественное различие поверхностных и подземных вод?
 - 4. Какие признаки лежат в основе различных классификаций природных вод?
- 5. Каковы причины строгого нормирования содержания ионов ${\rm Ca}^{2+}$ и ${\rm Mg}^{2+}$ в водах теплоэнергетических установок?
- 6. В чем сущности «углекислотного» равновесия и связанных с ним понятий стабильности и нестабильности воды?
- 7. Почему концентрации кремнийсодержащих веществ и органических примесей характеризуются условными величинами?

Глава 2

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ МЕТОДАМИ КОАГУЛЯЦИИ И ОСАЖДЕНИЯ

2.1. Общие положения

Содержание в природных водах примесей различной степени дисперсности вызывает необходимость очистки ее в несколько стадий. На первом этапе из воды удаляются коллоидные и грубодисперсные вещества, на последующих — ионодисперсные вещества и растворенные газы. Такой системный подход к выбранной последовательности технологических приемов обработки воды связан с оптимизацией технико-экономических показателей различных стадий очистки, с возможностью автоматизации работы отдельных аппаратов и повышения надежности работы водоподготовительной установки в целом. Например, органические вещества, содержащиеся в природных водах, могут вызвать ухудшение показателей анионообменной части ВПУ («старение» анионитов, увеличение удельных расходов щелочи при регенерации), а соединения железа могут быть причиной «отравления» мембран в аппаратах, используемых в ВПУ. Неэффективная очистка добавочной воды от коллоидных и грубодисперсных веществ является одной из причин образования отложений на поверхностях нагрева и коррозии поверхности элементов проточной части турбин, что характеризует важность первого этапа очистки воды от коллоидных и грубодисперсных примесей, называемого предочисткой.

Предочистка осуществляется на основе методов, в результате реализации которых при дозировке специальных реагентов некоторые примеси выделяются из воды в виде хлопьев, имеющих размеры 0,1—1 мм. Основными технологическими процессами предварительной очистки воды являются коагуляция (укрупнение) коллоидных примесей и известкование, которые обычно совмещаются одновременно в одном аппарате — осветлителе в целях улучшения суммарного технологического эффекта и снижения денежных затрат. До-

полнительная очистка воды от грубодисперсных примесей производится фильтрационными методами.

Таким образом, удаление из воды исходных грубодисперсных примесей и взвесей, образовавшихся в процессах коагуляции (или коагуляции совместно с известкованием), достигается путем отстаивания в осветлителях и фильтрования, т.е. при двухступенчатом осветлении. В результате в осветлителе содержание взвеси снижается до 8—12 мг/дм 3 , а в осветлительных фильтрах удаляется тонкодисперсная взвесь, не успевшая осесть в осветлителе, до остаточных значений ниже 1 мг/дм^3 .

Суммарная реализация процессов коагуляции и осветления приводит к увеличению прозрачности воды, ее обесцвечиванию, снижению кремнийсодержания и окисляемости за счет удаления примерно 50 — 70 % коллоидных веществ.

2.2. Коагуляция коллоидных примесей воды

Если очистка воды от тяжелых ГДП может быть принципиально осуществлена обычным отстаиванием, время которого определяется размером и удельной массой частиц (табл. 2.1), то коллоидные примеси за счет их особого свойства (агрегативной устойчивости) могут быть выделены из воды только методом коагуляции.

Коагуляция — это физико-химический процесс слипания коллоидных частиц под действием сил молекулярного притяжения с образованием грубодисперсной макрофазы (флокул) и с последующим выделением ее из воды. В практике водоподготовки под коагуляцией понимают очистку воды от коллоидных веществ с одновременной очисткой от грубодисперсных примесей и обесцвечиванием воды путем дозировки в обрабатываемую воду специального реагента коагулянта.

Таблица 2.1 Время осаждения различных частиц в вертикальном столбе воды высотой 1 м

Материал или организм	Диаметр частицы, мм	Время осажде- ния	Материал или организм	Диаметр частицы, мм	Время осажде- ния
Гравий	10	1 c	Глина	0,01	2 ч
Песок	1	10 c	Бактерия	0,001	8 сут
Мелкий пе- сок	0,1	2 мин	Частица колло- идного размера	0,0001	2 года

Для коллоидных частиц характерны:

наличие межфазной поверхности, контактирующей с водой (поверхностного слоя), и связанного с этим поверхностного натяжения σ ;

высокая степень дисперсности (раздробленности), которая может выражаться отношением площади межфазной поверхности к объему тела, т.е. удельной площадью поверхности или величиной, обратной минимальному размеру. Например, если 1 см³ вещества раздробить на частицы коллоидных размеров с гранями 1 нм (10^{-7} см), то число таких частиц составит 10^{21} шт., их $S_{\rm yg} = 6000$ м²/см³, а дисперсность будет равна 10^7 см⁻¹.

Для оценки агрегативной устойчивости (стабильности) коллоидных систем и приемов дестабилизации рассмотрим следующие положения.

Произведение об равно поверхностной энергии G коллоидной системы, которая стремится уменьшить избыток этой энергии за счет снижения поверхностного натяжения путем избирательной адсорбции других веществ (ионов) из раствора. Этот процесс формирует структуру поверхностного слоя частицы и наделяет этот слой особыми свойствами, отличными от свойств агрегата основного вещества. Каждая коллоидная частица сорбирует из раствора ионы электролита одного знака, которые равномерно распределяются в поверхностном слое коллоида. Адсорбированные ионы называются потенциалообразующими, они входят в состав адсорбционного слоя. Адсорбиронный слой может также формироваться, как отмечалось, при частичной диссоциации поверхностных молекул вещества коллоидной частицы. Состав такого слоя зависит от химической природы коллоидов и рН среды. Агрегат коллоидной частицы вместе с адсорбционным слоем называется гранулой.

Ввиду наличия у гранулы электрического заряда вокруг нее в растворе концентрируются ионы с зарядами противоположного знака (противоионы). Не имея прочной связи с гранулой, противоионы сохраняют способность к диффузии в окружающий раствор, образуя вокруг гранулы диффузный слой, в котором концентрация противоионов уменьшается по мере удаления от гранулы (рис. 2.1). Гранула вместе с диффузным слоем называется мицеллой. Как видно из рис. 2.1, раствор, в котором находится коллоидная система, теряет адсорбированные потенциалообразующие ионы и обогащается противоионами. Таким образом, возникает двойной электрический слой, обусловливающий разность потенциалов ф на межфазной поверхно-

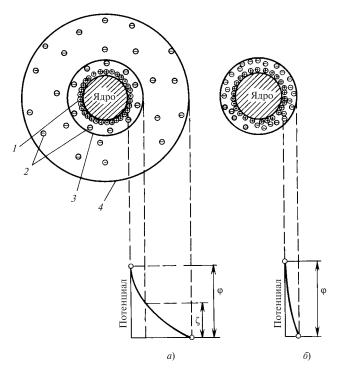


Рис. 2.1. Строение мицеллы и двойного электрического слоя:

a — ζ -потенциал больше нуля; δ — изоэлектрическое состояние, ζ -потенциал равен нулю; l — потенциалообразующие ионы; 2 — противоионы; 3 — граница скольжения; 4 — граница диффузного слоя

сти. В неподвижном состоянии (условном) мицелла является электронейтральной.

Толщина диффузного слоя λ , м, для симметрично-валентного электролита

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2z^2 F^2 C}},\tag{2.1}$$

где F = 96 487 Кл/моль — постоянная Фарадея; R = 8,31 Дж/(моль · K) — универсальная газовая постоянная; ε — диэлектрическая проницаемость среды; z — заряд иона; C — концентрация ионов в растворе, моль/дм³; T — температура, K.

Значение λ зависит от температуры раствора, концентрации и заряда ионов. Например, для водных растворов с температурой 20 °C в присутствии одновалентных катионов и анионов в концентрациях $C = 10^{-1}$, 10^{-3} и 10^{-5} моль/дм³ толщина диффузного слоя λ для коллоидных частиц составляет соответственно 1; 10 и 100 нм.

При тепловом движении молекул воды коллоидные частицы воспринимают их воздействие и вовлекаются в молекулярно-кинетическое (броуновское) движение, при котором вместе с коллоидной частицей движется двойной электрический слой с частью противоионов диффузного слоя, содержащихся в оболочке воды. Остальные противоионы отрываются от движущейся частицы, оставаясь во внешней части — за границей скольжения. Это приводит к возникновению электрокинетического потенциала или ζ-потенциала между движущейся коллоидной частицей и раствором (см. рис. 2.1, а). Значение ζ-потенциала зависит от числа противоионов, увлекаемых частицей; с увеличением числа противоионов ζ-потенциал уменьшается. Рост концентрации противоионов в растворе должен приводить к увеличению их концентрации в оболочке воды, окружающей частицу, и, следовательно, к снижению ζ-потенциала. В пределе повышение концентрации противоионов может привести к перезарядке частицы, т.е. к изменению знака заряда. Естественно, что существует определенная концентрация противоионов, при которой ζ-потенциал становится равным нулю (см. рис. 2.1, б), рН среды при этом носит название рН изоэлектрической точки. Экспериментально значение электрокинетического потенциала определяют методом электрофореза. Для расчета ζ-потенциала, В, для коллоидных частиц, находящихся в разбавленных водных растворах (природных водах), используют соотношение, полученное преобразованием уравнения Гельмгольца:

$$\zeta = 1,42 \cdot 10^6 U_{\text{ads}},\tag{2.2}$$

где $U_{9\varphi}$ — электрофоретическая подвижность, м²/(с · В). Опытные значения $U_{9\varphi}$ составляют около $5 \cdot 10^{-8}$ м²/(с · В), поэтому в соответствии с (2.2) ζ -потенциал коллоидов природных вод составляет около 70 мВ.

Типичными коллоидно-дисперсными примесями природных вод являются многоатомные *органические кислоты* (гуминовая и пр.) и их соли, *поликремниевые* кислоты. Коллоиды этих веществ приобретают заряд в основном за счет диссоциации поверхностных молекул, степень которой зависит от рН раствора. Так как рН природных

вод обычно находится в пределах 6,8—8,0, что выше значения рН изоэлектрической точки, составляющего 3,5-4,5 для перечисленных коллоидных примесей (кислот), то они диссоциируют с приобретением гранулой отрицательного знака ζ-потенциала. Таким образом, основная масса коллоидных частиц в природных водах несет одинаковый отрицательный заряд и между ними действуют электростатические силы отталкивания (кулоновское взаимодействие), препятствующие их сближению. Устойчивости коллоидных систем способствует также удержание молекул воды ионами, входящими в состав двойного электрического слоя, с образованием гидратного слоя, препятствующего столкновению частиц друг с другом.

Одновременно с кулоновскими силами на коллоидные частицы действуют силы молекулярного притяжения (Ван-дер-Ваальсовы силы), поэтому агрегативная устойчивость коллоидных систем определяется соотношением между силами притяжения и отталкивания частиц.

Молекулярная сила притяжения $F_{\rm np}$ двух сферических частиц радиусом r, находящихся на расстоянии L (между их центрами), имеет вид

$$F_{\rm np} = -\frac{A}{8} \left(\frac{2r}{L^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{L^2} + \ln \frac{L^2 - 4r^2}{L^2} \right),\tag{2.3}$$

где A — константа Гамакера, приблизительно равная 10^{-6} Вт. Отметим, что сила $F_{\rm np}$ обратно пропорциональна квадрату расстояния между частицами. Приведенная зависимость упрощается при сближении частиц до очень малого расстояния:

$$F_{\rm np} = -\frac{A}{12} \frac{r}{H_0},\tag{2.4}$$

где $H_0 = L - 2r$ — расстояние между крайними точками сближающихся сфер.

Сила отталкивания $F_{\text{от}}$ заряженных частиц при условии, что $H_0 \ll r$, описывается так

$$F_{\text{ot}} = \frac{\varepsilon r \varphi}{2} \left[1 + \exp\left(-\frac{H_0}{r}\right) \right], \tag{2.5}$$

где ф — потенциал двойного электрического слоя.

Отметим, что сила $F_{\rm от}$ уменьшается с увеличением расстояния по экспоненциальному закону. Характер изменения сил отталкива-

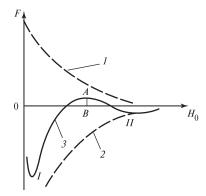


Рис. 2.2. Потенциальные кривые взаимодействия коллоидных частиц

ния (кривая 1) и сил притяжения (кривая показан на рис. 2.2. Результирующая кривая $F(H_0)$ (кривая 3) получена путем геометрического сложения соответствующих ординат. При минимальных и больших расстояниях, когда экспонента убывает значительно быстрее, чем степенная функция, между частицами преобладает энергия притяжения (энергетические минимумы I и II). В энергетическом минимуме энергия сцепления частиц недостаточна для удержания их в форме агрегатов. На средних расстояниях,

соответствующих толщине двойного электрического слоя, преобладает энергия отталкивания с потенциальным барьером AB, препятствующим слипанию частиц. Практика показывает, что при $\zeta = 70$ мВ коллоидные системы характеризуются высоким потенциальным барьером и большой агрегативной устойчивостью. Для дестабилизации коллоидной системы, т.е. осуществления процесса коагуляции, необходимо снизить ζ -потенциал до значений 0—3 мВ.

В практике водоподготовки на электростанциях и в коммунальном водоснабжении используют один из вариантов коагуляции, связанный с вводом в природную воду реагентов, называемых коагулянтами и образующих новую дисперсную систему со знаком заряда частиц, противоположным знаку заряда коллоидов природных вод (обычно заряженных отрицательно). При этом происходит взаимная коагуляция разноименно заряженных коллоидов при их взаимодействии с дестабилизированными участками поверхности, называемая гетерокоагуляцией. В дальнейшем микрохлопья сцепляются, захватывая грубодисперсные примеси и воду, и образуют коагуляционную структуру в виде хлопьев (флокул) размером 0,5—3 мм (рис. 2.3). Макрофаза затем выделяется из воды в аппаратах для коагуляции — осветлителях и далее в пористой загрузке осветлительных фильтров. В качестве коагулянтов применяют сульфат алюми- $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ или сульфат двухвалентного FeSO₄ · 7H₂O, причем последний реагент используют при совмещении процессов коагуляции и известкования в осветлителях.

Эти соли в воде диссоциируют:

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow$$

 $\rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-};$ (2.6)
 $FeSO_4 \rightarrow$

$$\rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$
. (2.7)

Катионы слабых оснований Al^{3+} и Fe^{2+} легко подвергаются ступенчатому гидролизу с образованием труднорастворимых гидроксидов:

$$A1^{3+} + 3H_2O \rightarrow$$

 $\rightarrow A1 (OH)_3 + 3H^+; (2.8)$
 $Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow$
 $\rightarrow Fe (OH)_2 + 2H^+. (2.9)$

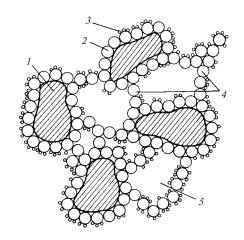


Рис. 2.3. Схема образования коагуляционных хлопьев:

1 — частицы ГДП; 2 — частицы гидроксида; 3 — органические вещества; 4 — «клеевые» мостики; 5 — полости, заполненные водой

В щелочной среде (pH > 9,0), создаваемой при известковании, и при наличии растворенного в воде кислорода гидроксид железа (II) окисляется в менее растворимый гидроксид железа (III):

$$4\text{Fe (OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3.$$
 (2.10)

Приведенные реакции гидролиза могут протекать до конца лишь при условии отвода ионов H^+ из сферы реакции. В природной воде связывание ионов H^+ происходит согласно реакции

$$H^{+} + HCO_{3}^{-} \rightarrow H_{2}CO_{3} \rightarrow CO_{2} + H_{2}O.$$
 (2.11)

При щелочности обрабатываемой воды более 1,2—1,5 мг-экв/дм 3 не возникает затруднений в отводе образующихся ионов H^+ , так как дозировка коагулянта (0,3—0,8 мг-экв/дм 3) обычно меньше значения III_{ucx} . Остаточная щелочность в этом случае уменьшается на значение, равное дозировке коагулянта. При недостаточном значении гидрокарбонатной (бикарбонатной) щелочности концентрация ионов H^+ может регулироваться введением в воду NaOH (или при известковании щелочного $Ca(OH)_2$).

Процесс коагуляции требует для своего завершения определенного промежутка времени (4—5 мин). Хлопья, вначале невидимые, постепенно соединяются в крупные комплексы, вызывая помутнение воды. Затем образуются, как отмечалось, более крупные рыхлые хлопья, захватывающие грубодисперсные примеси и воду. Режим потока воды влияет на формирование хлопьев. Он может даже разрушать сформировавшиеся хлопья, поэтому скорость воды в зоне формирования и отстаивания хлопьев должна быть не более 1,5 мм/с. К основным факторам, определяющим течение процесса коагуляции, относятся следующие.

- 1. Температурный режим. Подогрев коагулируемой воды до температуры 30—40 °C и перемешивание ее вызывают более частые и сильные столкновения коагулирующих частиц, приводящие к их слипанию.
- 2. Дозировка коагулянта. Она определяется составом и количеством коллоидных примесей и солесодержанием обрабатываемой воды. Оптимальная дозировка коагулянта устанавливается опытным путем для конкретного источника водоснабжения и определенного времени года. Обычно дозировки коагулянта находятся в пределах 0,3—0,8 мг-экв/дм³, увеличиваясь в паводковый период до 1,0—1,2 мг-экв/дм³.
- 3. Значение pH среды. Значение pH оказывает влияние на скорость и полноту гидролиза коагулянта, а также на состояние удаляемых из воды примесей. При коагуляции сернокислым алюминием оптимальное значение pH, устанавливаемое также экспериментально, находится в пределах 5,5—7,5. При pH < 4,5 гидролиз сернокислого алюминия практически не происходит, гидроксид алюминия не образуется, а введенный в воду коагулянт остается в растворе в виде ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} . В щелочной среде гидроксид алюминия растворяется, диссоциируя как кислота:

$$Al(OH)_3 \to H^+ + H_2 AlO_3^-.$$
 (2.12)

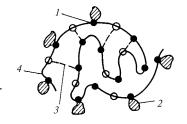
При использовании $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ значение pH определяется условиями процесса известкования.

Процесс коагуляции в ряде случаев может быть ускорен применением специальных веществ — ϕ локулянтов, к которым относится

Рис. 2.4. Связывание коагуляционных микрочастиц флокулянтом:

I — адсорбирующая группа; 2 — микрочастица; 3 — внутримолекулярная связь; 4 — молекула флокулянта

широко используемый синтезированный реагент — полиакриламид (ПАА)



$$\begin{bmatrix} - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} \\ & & | \\ & & \text{C} = 0 \\ & & | \\ & & \text{NH}_2 \end{bmatrix}_n$$

Сущность *процесса флокуляции* состоит в том, что ионогенные группы высокомолекулярного ПАА адсорбируют различные микрочастицы, образующиеся при коагуляции (рис. 2.4). В результате образуются крупные структурированные хлопья, легко выделяющиеся из воды. Доза ПАА обычно составляет 0,5—2,0 мг/дм³. Следует подчеркнуть, что флокуляция не заменяет процесс коагуляции, а лишь позволяет снизить расход коагулянта. На электростанциях ПАА применяют в периоды ухудшенного хлопьеобразования, а также при необходимости повышения нагрузки осветлителей.

Наличие сульфатов в составе типичных коагулянтов создает дополнительные трудности при необходимости их последующего удаления из воды. Гидроксиды $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_2$ могут быть получены электрохимическим способом, основанным на анодном растворении металла в воде при прохождении постоянного электрического тока. На аноде металл окисляется, и его ионы переходят в раствор:

$$A1 - 3e \rightarrow A1^{3+}; \tag{2.13}$$

$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}. \tag{2.14}$$

На катоде прием электронов осуществляется с помощью реакций восстановления. В нейтральных и щелочных растворах электроны ассимилируются на катоде молекулами воды с последующим образованием водорода и гидроксильных ионов:

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-.$$
 (2.15)

В присутствии кислорода ассимиляция электронов идет по реакции

$$2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH^-.$$
 (2.16)

Ионы ОН $^-$ образуют с ионами ${\rm Al}^{3+}$ или ${\rm Fe}^{2+}$ гидроксиды. Гидроксид ${\rm Fe}({\rm II})$ затем окисляется в гидроксид ${\rm Fe}({\rm III})$ по реакции

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3.$$
 (2.17)

Таким образом, электрохимический метод коагуляции может быть осуществлен без дополнительного введения в воду анионов SO_4^{2-} и позволяет отказаться от аппаратуры, связанной с приготовлением и дозированием традиционных коагулянтов.

Электрокоагуляционный аппарат состоит из набора металлических пластин толщиной 25 мм, скрепленных между собой через неэлектропроводящие шайбы (рис. 2.5). К пластинам подводится ток плотностью 40—50 А/м 2 и напряжением 20—30 В. Для уменьшения поляризации и более равномерного использования электродных пластин примерно через 15 мин производят переполюсовку подводимого напряжения.

Сокращение концентрации сульфатов, повышающейся при традиционной коагуляции, можно достичь при использовании *оксихлори- дов алюминия* $Al_m(OH)_nCl_{3m-n}$ (OXA), например пентаоксихлорида алюминия $Al_2(OH)_5Cl$. По сравнению с сульфатом алюминия OXA имеет дополнительные преимущества: в меньшей степени снижается щелочность воды, что позволяет применять его при очистке воды с низкой щелочностью без предварительного подщелачивания; эффективен в более широком диапазоне pH (от 6 до 9); существенно снижает продолжительность образования крупных хлопьев и увеличивает скорость их осаждения; в обработанной ОХА коагулированной воде содержание хлоридов устанавливается примерно в 2—8 раз меньше, чем сульфатов при дозировании $Al_2(SO_4)_3$.

Технологические показатели качества воды после коагуляции сульфатом алюминия изменяются следующим образом.

1. Общая жесткость и ее виды, мг-экв/дм³ определяются как

$$\mathcal{K}_{\kappa}^{\text{Koar}} = \mathcal{K}_{\kappa}^{\text{ucx}} - \mathcal{I}_{\kappa}, \quad \mathcal{K}_{\text{HK}}^{\text{Koar}} = \mathcal{K}_{\text{HK}}^{\text{ucx}} + \mathcal{I}_{\kappa}, \quad \mathcal{K}_{0}^{\text{Koar}} = \mathcal{K}_{0}^{\text{ucx}},$$

где $\mathcal{L}_{\rm K}$ — доза коагулянта, мг-экв/дм 3 .

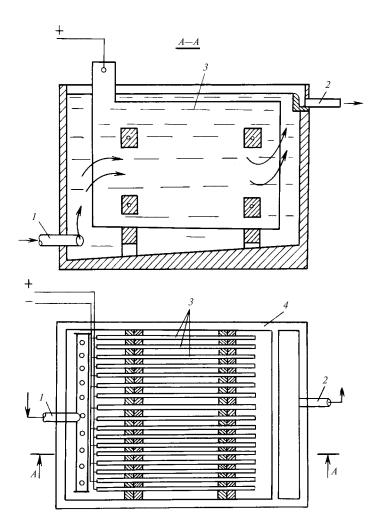


Рис. 2.5. Аппарат для анодного растворения металла при электрохимическом коагулировании:

1 — вход воды; 2 — выход воды; 3 — металлические пластины; 4 — корпус аппарата

- 2. Щелочность остаточная $\mathcal{U}_{\text{ост}}^{\text{коаг}} = \mathcal{U}_{\text{о}}^{\text{исх}} \mathcal{J}_{\text{к}}$. Если $\mathcal{U}_{\text{о}}^{\text{исх}}$ меньше $\mathcal{J}_{\text{к}}$, то необходимо производить подщелачивание воды перед коагуляцией добавлением NaOH в количестве, составляющем $\Delta\mathcal{U}_{\text{с}} = \mathcal{J}_{\text{к}} \mathcal{U}_{\text{о}}^{\text{исx}} + \mathcal{U}_{\text{ост}}^{\text{коаг}}$, принимая значение $\mathcal{U}_{\text{ост}}^{\text{коаг}} = 0,7$ мг-экв/дм 3 .
 - 3. Концентрация SO_4^{2-} , мг/дм³,

$$C_{SO_4^{2-}}^{KOAF} = C_{SO_4^{2-}}^{HCX} + 48,03 \mathcal{I}_{K}.$$

- 4. Концентрация хлор-иона остается равной исходной.
- 5. Кремний
содержание уменьшается и становится равным (0,4—0,5)
 $C_{\rm SiO_2}^{\rm ucx}$.
 - 6. Окисляемость снижается на 50-60 % исходной.
- 7. Содержание ГДП после коагуляции в осветлителе обычно не превышает 10 мг/дм^3 , а после осветлительных фильтров 1 мг/дм^3 .

Неполное снижение окисляемости и кремнийсодержания при коагуляции объясняется присутствием в обрабатываемой воде не только коллоидных, но и ионных форм органических веществ и кремнийсодержащих соединений.

Пример 2.1. На основе изложенных ранее положений определите показатели качества воды р. Енисея после проведения коагуляции сульфатом алюминия с дозой $\mathcal{L}_{\kappa} = 0.5$ мг-экв/дм³.

Показатели качества исходной воды таковы:

$$\mathcal{K}_{\rm O} = 1,66~{\rm M}$$
г-экв/дм 3 $C_{{\rm HCO}_3^-} = 1,6~{\rm M}$ г-экв/дм 3 $C_{{\rm SiO}_2} = 6,0~{\rm M}$ г/дм 3 $C_{{\rm Na}} = 0,47~{\rm M}$ г-экв/дм 3 $C_{{\rm SO}_4^2^-} = 0,29~{\rm M}$ г-экв/дм 3 $OK = 20~{\rm M}$ гО $_2$ /дм 3 $C_{{\rm CI}^-} = 0,24~{\rm M}$ г-экв/дм 3 $\mathcal{K}_{{\rm Ca}} = 1,2~{\rm M}$ г-экв/дм 3 $\mathcal{K}_{{\rm K}} = 1,6~{\rm M}$ г-экв/дм 3 $\mathcal{K}_{{\rm R}} = 0,06~{\rm M}$ г-экв/дм 3

Находим показатели качества воды после коагуляции:

$$OK^{\text{KOAL}} = 0,4OK = 0,4 \cdot 20 = 8,0 \text{ MfO}_2/\text{дm}^3;$$
 $C_{\text{SiO}_2}^{\text{KOAL}} = 0,5 \, C_{\text{SiO}_2} = 0,5 \cdot 6,0 = 3,0 \text{ Mf}/\text{дm}^3;$

$$\mathcal{K}_{o}^{\text{коаг}} = \mathcal{K}_{o} = 1,66 \text{ мг-экв/дм}^{3};$$
 $\mathcal{K}_{k}^{\text{коаг}} = \mathcal{K}_{k} - \mathcal{J}_{k} = 1,6 - 0,5 = 1,1 \text{ мг-экв/дм}^{3};$
 $\mathcal{K}_{hk}^{\text{коаг}} = \mathcal{K}_{hk} + \mathcal{J}_{k} = 0,06 + 0,5 = 0,56 \text{ мг-экв/дм}^{3};$
 $\mathcal{U}_{o}^{\text{коаг}} = \mathcal{U}_{o}^{\text{нсх}} = C_{\text{HCO}_{3}}^{-} - \mathcal{J}_{k} = 1,6 - 0,5 = 1,1 \text{ мг-экв/дм}^{3};$
 $C_{SO_{4}}^{\text{коаг}} = C_{SO_{4}^{2}}^{-} + \mathcal{J}_{k} = 0,29 + 0,5 = 0,79 \text{ мг-экв/дм}^{3};$
 $\mathcal{K}_{Ca}^{\text{коаг}} = 1,2 \text{ мг-экв/дм}^{3};$
 $C_{Cl}^{\text{коаг}} = 0,24 \text{ мг-экв/дм}^{3};$
 $C_{Na}^{\text{коаг}} = 0,47 \text{ мг-экв/дм}^{3};$
 $\mathcal{L}_{m}^{\text{коаг}} = 0,47 \text{ мг-экв/дм}^{3};$
 $\mathcal{L}_{m}^{\text{коаг}} = 0,47 \text{ мг-экв/дм}^{3};$

Кроме коагуляции в осветлителях этот процесс может быть реализован по прямоточной схеме, в которой раствор реагента дозируется в трубопровод перед осветлительными фильтрами, а образующиеся хлопья задерживаются в верхней части фильтрующего слоя. При коагулировании на фильтрах скорость фильтрования должна быть снижена с 10 до 5 м/ч или должны применяться фильтрующие материалы с повышенной грязеемкостью, а также двухслойные осветлительные фильтры.

Дозирование коагулянта должно быть точным во избежание проскока примесей через фильтры, а качество осветленной воды — аналогичным качеству воды при коагуляции в осветлителях, включая время весеннего паводка и период дождей.

2.3. Обработка воды реагентами-осадителями

Известкование. Известкование реализуется при обработке исходной воды в осветлителях суспензией гашеной извести $Ca(OH)_2$, называемой известковым молоком. Основное назначение известкования — снижение щелочности обрабатываемой воды; при этом происходит частичное снижение \mathcal{K}_0 , солесодержания, кремнийсодержания, концентрации соединений железа и одновременно из воды удаляются ГДП. Процесс известкования основан на том, что при вводе гашеной извести $Ca(OH)_2$ (основания), получаемой на ВПУ при взаимодействии CaO и H_2O , достигается повышение pH обрабаты-

ваемой воды до значений 9,5—10,3, при котором ионы HCO_3^- и равновесная углекислота CO_2 трансформируются в карбонат-ионы (см. рис. 1.6). С учетом присутствия в обрабатываемой воде Ca^{2+} и образовавшихся CO_3^{2-} произведение их активностей (концентраций) становится больше произведения растворимости $CaCO_3$ ΠP_{CaCO_3} , поэтому из воды выделяется труднорастворимый карбонат кальция $CaCO_3$.

В общем упрощенном виде процесс известкования состоит из нескольких стадий:

1) диссоциации гидроксида кальция

$$Ca(OH)_2 \to Ca^{2+} + 2OH^-,$$
 (2.18)

приводящей к повышению рН;

2) гидратации свободной углекислоты с последующей диссоциацией по схеме

$$CO_2 + H_2O + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O;$$
 (2.19)

3) диссоциации гидрокарбонатных ионов (бикарбонатов), присутствующих в воде и определяющих ее щелочность,

$$HCO_3^- + OH^- \to CO_3^{2-} + H_2O$$
, (2.20)

причем в эквивалентных единицах концентрация образовавшихся ионов ${\rm CO}_3^{2-}$ будет в 2 раза больше концентрации разрушаемых ионов ${\rm HCO}_3^-$;

4) выделения в твердую фазу ионов Ca^{2^+} (содержащихся в исходной воде и введенных с известью) и $\mathrm{CO}_3^{2^-}$

$$\operatorname{Ca}^{2^{+}} + \operatorname{CO}_{3}^{2^{-}} \to \operatorname{CaCO}_{3} \downarrow \tag{2.21}$$

при достижении произведения растворимости;

5) при превышении дозы извести над ее количеством, необходимым для образования карбонатов в воде, появляется избыток ионов

 ${
m OH}^-$ и может быть превышено произведение растворимости ${
m Mg}({
m OH})_2$ с переводом ${
m Mg}^{2^+}$ в твердую фазу:

$$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_{2} \downarrow. \tag{2.22}$$

При совмещении процессов известкования и коагуляции в качестве коагулянта используют обычно сульфат двухвалентного железа ${\rm FeSO_4 \cdot 7H_2O}$ в дозировке $\mathcal{I}_{\rm K}$ (см. § 2.2). Образование гидроксида железа при известковании происходит по суммарной реакции

$$4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^- \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3 + 4\text{SO}_4^{2-}$$
. (2.23)

Это вызывает дополнительное расходование извести как источника гидроксильных ионов, что должно быть учтено при расчете дозы извести. Оборудование для коагуляции (осветлители) целесообразно совмещать с установками для известкования поверхностных вод.

Приведенные химические реакции (2.18)—(2.23) позволяют определить требуемую дозу извести в процессе известкования при выделении главным образом CaCO₃ (карбонатный режим с рH ≈ 9,5), а также увеличенную дозу извести с дополнительным осаждением ${\rm Mg}^{2+}$ в виде ${\rm Mg}({\rm OH})_2$ (гидратный режим с рH = 10,0—10,3). В промышленных условиях вести строгий режим дозирования извести, обеспечивающий отсутствие гидратной щелочности, практически невозможно. Поэтому обычно процесс известкования проводят в гидратном режиме с остаточной гидратной щелочностью, равной 0,1—0,3 мг-экв/дм 3 и создаваемой избытком извести $H_{\rm u}$. Реализации гидратного режима известкования способствуют свойства образующейся твердой фазы, имеющей однородную творожную структуру с крупными хорошо осаждающимися хлопьями. В отобранной пробе наблюдается четкая граница раздела между шламом и прозрачным слоем осветленной воды. При карбонатном режиме шлам имеет структуру песка, быстро оседает, но столб жидкости над границей раздела осветляется плохо. К преимуществам гидратного режима известкования относится также то, что присутствие гидроксида магния в осадке способствует снижению кремнийсодержания на 25-30 % за счет адсорбции ионов HSiO₃ на свежеосажденном гидроксиде магния.

При необходимости снижения кремнийсодержания в воде за осветлителем до $1,5~{\rm Mr/дm}^3$ на ряде действующих ТЭС процессы из-

весткования и коагуляции дополняются *магнезиальным обескремниванием*. При дозировке каустического магнезита [смесь MgO (85 %) с CaO и SiO_2] в осветлитель MgO гидролизуется:

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2. \tag{2.24}$$

При диссоциации по схеме

$$Mg(OH)_2 \rightarrow |Mg(OH)|^+ + OH^-$$
 (2.25)

поверхность твердой фазы приобретает положительный заряд и на ней происходит адсорбция анионов кремниевой кислоты. Расчетная доза MgO составляет около 12 мг на 1 мг ${
m SiO}_3^{2-}$. Из-за трудностей в обслуживании магнезитного реагентного хозяйства и развития технологии ионитного обескремнивания в проектах ВПУ для новых ТЭС известкование с магнезиальным обескремниванием не используется.

При расчете дозы извести для конкретного типа вод необходимо учитывать их ионный состав. Для практического использования расчетная доза извести $\mathcal{I}_{\rm u}$, мг-экв/дм 3 , определяется для большинства типов вод, для которых

$$\mathcal{H}_{0} + \mathcal{I}_{K} \ge \mathcal{U}^{\text{MCX}} - \mathcal{U}^{\text{obp}}, \tag{2.26},$$

как

$$\mathcal{A}_{\mathsf{H}} = C_{\mathsf{CO}_2}^{\mathsf{HCX}} + \mathcal{H}_{\mathsf{MS}}^{\mathsf{HCX}} + \mathcal{H}_{\mathsf{Mg}} + \mathcal{A}_{\mathsf{K}} + \mathcal{H}_{\mathsf{H}}, \tag{2.27}$$

принимая в первом приближении при оценочных расчетах щелочность обработанной воды $\mathcal{U}_{0}^{\text{обр}}=0$. Конкретизация значения \mathcal{J}_{u} проводится обычно при наладке работы осветлителя. Передозировка извести по отношению к доле выделенного Mg^{2+} при гидратном режиме известкования не сопровождается снижением жесткости и щелочности, а вызывает замену некарбонатной магниевой жесткости на кальциевую по реакции

$$Mg^{2+} \frac{2Cl^{-}}{SO_{4}^{2-}} + Ca(OH)_{2} \rightarrow Mg(OH)_{2} + Ca^{2+} \frac{2Cl^{-}}{SO_{4}^{2-}}.$$
 (2.28)

К моменту прохождения всех стадий процесса известкования остаточная карбонатная щелочность (т.е. сумма ${\rm CO}_3^{2-}$ и ${\rm HCO}_3^-$) обыч-

но составляет 0,5—0,8 мг-экв/дм 3 в зависимости от \mathcal{K}_{Ca} известкованной воды (табл. 2.2).

Данные, приведенные в табл. 2.2, получены при работе осветлителей в производственных условиях. Они превышают равновесные (расчетные) концентрации для карбонатной щелочности на 0,2—0,4 мг-экв/дм³ (рис. 2.6).

Определение составляющих общей щелочности ($C_{\rm OH}^{-}, C_{\rm CO_3^{2-}},$

 $C_{{
m HCO}_3^-}$) при pH > 9,5, необходимых для последующих расчетов схем

ВПУ, может быть реализовано путем совместного решения системы,

 ${\rm Taблицa} \ \ 2.2$ Зависимость остаточной щелочности известкованной воды, мг-экв/дм 3 , от концентрации ионов кальция

Щелочность	Концентра	ация ионов Са _{изв} ,	мг-экв/дм ³
	0,5—1	1—3	более 3
Гидратная	0,050,2	0,050,2	0,050,2
Карбонатная ($CO_3^{2-} + HCO_3^-$)	0,7—0,8	0,6—0,7	0,5—0,6
Общая	0,75—1,0	0,65—0,9	0,55—0,8

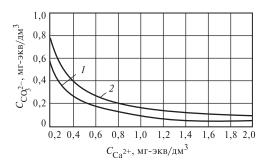


Рис. 2.6. Зависимости остаточных равновесных концентраций ионов CO_3^{2-} и Ca^{2+} в известкованной воде при 50 °C:

1, 2 — солесодержания воды 1,1 и 5,8 мг-экв/дм³

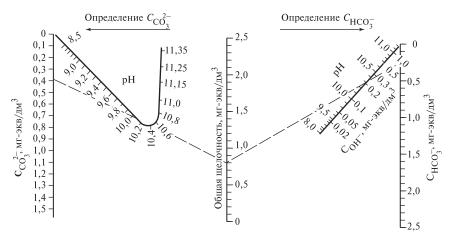


Рис. 2.7. Номограмма для определения компонентов общей щелочности воды

включающей уравнения первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты, уравнение ионного произведения воды и уравнение электронейтральности раствора, содержащего углекислые соединения. На рис. 2.7 такое решение приведено в виде номограммы, составленной для температуры 25 °C и общего солесодержания 20 мг/дм³, облегчающей определение компонентов щелочности воды по общей щелочности и рН. В качестве примера на номограмме показано, что при $III_0 = 0.8$ мг-экв/дм³ и рН = 10,2 найденные значения компонентов составляют: $C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0.4$ мг-экв/дм³, $C_{\text{HCO}_3^{-}} = 0.24$ мг-экв/дм³ и $C_{\text{OH}}^{-} = 0.16$ мг-экв/дм³.

При большом солесодержании воды, например при известковании природных вод, к значениям, найденным по номограмме, должны быть введены поправочные коэффициенты-множители: γ — для $C_{\text{HCO}_3^-}$; δ — для $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ и η — для C_{OH^-} , которые приведены в табл. 2.3 и 2.4.

Теоретические равновесные концентрации примесей в известкованной воде рассчитываются с учетом показателей качества исходной воды, расчетных параметров процессов известкования и коагуляции (\mathcal{A}_{u} , \mathcal{A}_{k} , \mathcal{U}_{u} , pH, t), коэффициентов активности ионов различ-

Таблица 2.3

Общее солесодержание, мг/дм3 рН 50 100 200 300 400 500 δ δ δ δ γ 1,0 1,04 1,0 1,11 1,0 1,20 1,0 1,28 1,0 1,34 1,0 1,39 8 0.99 1.04 0.99 0.98 0.97 0,97 0,96 9 1.09 1,18 1,24 1,30 1,34 0.98 1.02 0.95 1.09 0.87 0.83 1.05 0.90 1.12 0.85 1.14 1.16 10 0.96 1.0 0.91 1.0 0.84 1,01 0,80 1.02 0.76 1.02 0.73 1.02 11

Поправочные коэффициенты у и б

Таблица 2.4

Поправочный коэффициент η

Коэффициент			Обп	цее соле	содержа	ание, мг	/дм ³		
	50	100	200	300	400	500	600	800	1000
η	1,03	1,06	1,10	1,13	1,16	1,19	1,22	1,28	1,34

ной валентности, табличных значений ΠP_{CaCO_3} , $\Pi P_{\text{Mg(OH)}_2}$, $K_{\text{H}_2\text{O}}$, $K_{1\text{H}_2\text{CO}_3}$, $K_{2\text{H}_2\text{CO}_3}$ и уравнения электронейтральности путем решения с использованием ПЭВМ системы из порядка десяти уравнений. Методика и примеры подобных расчетов приведены в гл. 10. Необходимые для расчетов значения констант в интервале температур 25—40 °C представлены в табл. 2.5.

Ухудшение реальных результатов по щелочности, концентрациям ионов ${\rm Ca}^{2+}$ (на 0,15—0,3 мг-экв/дм 3) и ${\rm Mg}^{2+}$ (на 0,1—0,15 мг-экв/дм 3) в процессе известкования по сравнению с равновесными их значениями связывают с влиянием кинетических факторов: достаточно медленной кристаллизации образующейся твердой фазы ${\rm CaCO}_3$ и ${\rm Mg}({\rm OH})_2$ при приближении системы к состоянию равновесия и «тормозящей» роли органических примесей (защитных коллоидов) исходной воды, а также с выносом из осветлителя микрокристаллов твердой фазы.

В эксплуатационных условиях результаты известкования обычно оцениваются по следующим показателям: остаточной щелочности,

3H	іачения термоді	инамических ко	онстант	
Константа		Темпера	тура, °С	
Константа	25	30	35	40
$K_{\mathrm{H_2O}} \cdot 10^{14}$	1,01	1,47	2,09	2,92
$K_{1\mathrm{H_2CO_3}} \cdot 10^7$	4,45	4,71	4,90	5,04
$K_{\mathrm{2H_2CO_3}} \cdot 10^{11}$	4,69	5,13	5,62	6,03
$\Pi P_{CaCO_3} \cdot 10^9$	4,46	4,00	3,55	3,00
$\Pi P_{\mathrm{Mg(OH)}_2} \cdot 10^{11}$	0,80	0,72	0,66	0,60

Таблица 2.5

стабильности, содержанию взвешенных веществ, окисляемости, жесткости, содержанию железа, сухому остатку.

Остаточная щелочность составляет примерно 0.5—0.8 мг-экв/дм³, причем меньшие значения отвечают большей остаточной жесткости (3—5 мг-экв/дм³) и меньшей минерализации исходной воды, а большие — соответственно меньшим значениям $\mathcal{H}_0^{\text{ост}}$. С увеличением солесодержания в соответствии с ростом равновесных концентраций и снижением скорости кристаллизации остаточная щелочности может достигать 1.0—1.5 мг-экв/дм³. Повышение значения остаточной щелочности наблюдается также и при известковании воды с высоким содержанием органических примесей, особенно техногенного происхождения.

Стабильность — одно из важнейших и обязательных требований к известкованной воде. Чем ближе вода, представляющая собой в процессе обработки пресыщенный раствор, к состоянию равновесия, тем она стабильнее и тем меньше ее склонность к образованию впоследствии отложений на трубопроводах и на зернах фильтрующего материала осветлительных фильтров. Степень отклонения от стабильности на практике характеризуют так называемой нестабильностью, т.е. возможным последующим снижением щелочности и жесткости известкованной воды. На практике нестабильность определяют по разности щелочностей воды на выходе из осветлителя и

фильтрата осветлительных фильтров, установленных после осветлителя.

Содержание взвешенных веществ при налаженном режиме работы осветлителя обычно составляет $C_{\rm B3B}=2-5~{\rm Mf/дm}^3$ при норме не более $10~{\rm Mf/дm}^3$. Вследствие трудоемкости процесса определения содержания взвешенных веществ этот показатель используют в качестве контрольного. Для оперативной оценки устойчивости работы осветлителя содержание взвешенных веществ заменяют на косвенный показатель — прозрачность. Прозрачность обычно определяют по шрифту или кольцу. При устойчивой работе осветлителя ($C_{\rm B3B} < 5~{\rm Mf/дm}^3$) прозрачность составляет не менее $30~{\rm cm}$.

Перманганатная окисляемость известкованной воды снижается до 3—4 мг ${\rm O_2/дm}^3$, если исходная вода содержит только природные примеси. При загрязнении природной воды промышленными стоками степень удаления органических примесей колеблется в широких пределах и составляет обычно 30— $50\,\%$, а окисляемость известкованной воды может достигать 7— $10\,$ мг ${\rm O_2/дm}^3$. Следует помнить об условности перманганатной окисляемости, которая в наибольшей мере сказывается при загрязнении воды органическими примесями техногенного происхождения.

Жесткость известкованной воды зависит от ее остаточной щелочности, дозы коагулянта и некарбонатной жесткости исходной воды:

$$\mathcal{K}_{0}^{\text{oct}} = \mathcal{K}_{0}^{\text{ucx}} - \mathcal{U}_{0}^{\text{ucx}} + \mathcal{U}_{0}^{\text{oct}} + \mathcal{I}_{\kappa}. \tag{2.29}$$

Снижение содержания *кремнекислых соединений* при известковании зависит от количества выделяемого гидроксида магния. Обычно остаточная концентрация SiO_2 составляет 40—60 % исходной, но, как правило, не меньше 2—5 мг/дм³.

Остаточное содержание железа обычно определяется в основном кинетикой кристаллизации труднорастворимых гидроксидов $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ и присутствием в воде их коллоидно-дисперсных форм, включая органические комплексные соединения. Если концентрация Fe^{2+} в исходной воде значительна, то доза извести должна быть увеличена на исходную концентрацию железа. Обычно остаточная концентрация железа в известкованной и коагулированной воде составляет 50—150 мкг/дм 3 .

Пример 2.2. На основе изложенных ранее положений определите показатели качества воды р. Волги после проведения процессов известкования и коагуляции при рH = $10.2~(C_{\rm OH^-}=U\!U_{\Gamma}=0.16~{\rm M}\mbox{г-экв/дм}^3)$ в осветлителе с дозой коагулянта ${\rm FeSO_4}\,{\cal A}_{\rm K}=0.4~{\rm M}\mbox{г-экв/дм}^3,$ избытком извести $U_{\rm H}=U\!U_{\Gamma}=0.16~{\rm M}\mbox{г-экв/дм}^3.$ Рассчитайте значение дозы извести при содержании свободной углекислоты в исходной воде $C_{{\rm CO}_2}=0.16~{\rm M}\mbox{г-экв/дм}^3$ и остаточной карбонатной щелочности известкованной воды $U\!U_{\rm K}^{\rm H3B}=0.6~{\rm M}\mbox{г-экв/дм}^3.$

1. Показатели качества исходной воды следующие:

$$\mathcal{K}_{\rm O} = 3,8 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$$
-экв/дм 3 $\qquad \mathcal{U}_{\rm O} = 3,0 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$ -экв/дм 3 $\qquad \mathcal{C}_{{\rm SiO}_2} = 9,0 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$ /дм 3 $\qquad \mathcal{C}_{{\rm Na}} = 1,0 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$ -экв/дм 3 $\qquad \mathcal{C}_{{\rm SiO}_4^2} = 1,4 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$ -экв/дм 3 $\qquad \mathcal{O}K = 10 \ {\rm M}{\rm \Gamma}{\rm O}_2$ /дм 3 $\qquad \mathcal{E}_{KM} = 4,8 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$ -экв/дм 3 $\qquad \mathcal{E}_{CI}^- = 0,4 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$ -экв/дм 3 $\qquad \mathcal{E}_{Ca} = 3,0 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$ -экв/дм 3 $\qquad \mathcal{K}_{\rm K} = 3,0 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$ -экв/дм 3 $\qquad \mathcal{K}_{\rm K} = 0,8 \ {\rm M}{\rm \Gamma}$ -экв/дм 3

- Рассчитаем технологические показатели и показатели качества известково-коагулированной воды.
 - 2.1. Определим соотношение $\mathcal{H}_{0} + \mathcal{I}_{K}$ и $\mathcal{U}_{0}^{\text{исх}}$:
 - 3.8 + 0.4 > 3.0 0.6
 - 2.2. Найдем \mathcal{L}_{u} в виде

$$\mathcal{A}_{\mathrm{H}} = C_{\mathrm{CO}_{2}} + \mathcal{U}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{HCX}} + \mathcal{K}_{\mathrm{Mg}}^{\mathrm{HCX}} + \mathcal{A}_{\mathrm{K}} + \mathcal{M}_{\mathrm{H}},$$

где $\mathcal{H}_{\mathrm{Mg}}^{\mathrm{HCX}} = \mathcal{H}_{\mathrm{O}} - \mathcal{H}_{\mathrm{Ca}} = 3.8 - 3.0 = 0.8 \text{ мг-экв/дм}^3; \ C_{\mathrm{CO}_2} = 2 C_{\mathrm{CO}_2}^{\mathrm{HCX}} = 0.32 \text{ мг-экв/дм}^3.$

Следовательно,

$$\mathcal{L}_{\text{и}} = 0.32 + 3.0 + 0.8 + 0.4 + 0.16 = 4.68 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

2.3.
$$\mathcal{K}_{\kappa}^{\text{изв}} = \mathcal{U}_{\kappa}^{\text{изв}} = 0.76 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

2.4.
$$\mathcal{M}_{\text{нк}}^{\text{изв}} = \mathcal{M}_{\text{нк}} + \mathcal{I}_{\text{к}} = 0.8 + 0.4 = 1.2 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

2.5.
$$\mathcal{H}_{0}^{\text{M3B}} = \mathcal{H}_{\kappa}^{\text{M3B}} + \mathcal{H}_{\text{HK}}^{\text{M3B}} = 0.76 + 1.2 = 1.96 \text{ M}\text{G} - 9 \text{KB/gm}^3$$
.

2.6.
$$C_{\text{SO}_{4}^{-}}^{\text{изв}} = C_{\text{SO}_{4}^{-}}^{-} + \mathcal{A}_{\text{K}} = 1,4+0,4=1,8$$
 мг-экв/дм³.

2.7.
$$C_{\mathrm{SiO}_2}^{\mathrm{изв}} = 0.5 \, C_{\mathrm{SiO}_2} = 0.5 \cdot 9.0 = 4.5 \, \mathrm{Mp/дm}^3$$
.

2.8.
$$OK^{\text{M3B}} = 0.4OK = 0.4 \cdot 10 = 4.0 \text{ M} \cdot 10^{3}$$
.

2.9.
$$C_{\text{Na}}^{\text{изв}} = C_{\text{Cl}}^{-} = 0,4 \text{ мг-экв/дм}^3;$$
 $C_{\text{Na}}^{\text{изв}} = C_{\text{Na}}^{-} = 1,0 \text{ мг-экв/дм}^3.$

2.10.
$$C_{\text{OH}^-} = 0.16 \text{ мг-экв/дм}^3$$
.

2.11.
$$C_{\Gamma \Pi \Pi}^{\text{изв}} \leq 10 \text{ мг/дм}^3$$
.

2.12.
$$\Sigma Km = \Sigma A\mu = 2.96 \text{ MC-2KB/JM}^3$$
.

Содоизвесткование. При известковании воды, как отмечалось, \mathcal{K}_{Ca} снижается на величину $\mathcal{U}_{\text{O}} - \mathcal{U}_{\text{K}}^{\text{изв}}$ за счет образования труднорастворимого CaCO_3 , одновременно часть \mathcal{K}_{Mg} снижается за счет образования труднорастворимого $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Значение $\mathcal{K}_{\text{O}}^{\text{изв}}$ (см. пример 2.2) характеризуется недостаточно высоким эффектом осаждения. Для повышения эффекта осаждения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} технология известкования дополняется обработкой воды кальцинированной содой Na_2CO_3 . При содоизвестковании ионы магния при замене на ионы кальция по реакции (2.28) удаляются практически полностью, а кальциевые соли некарбонатной жесткости осаждаются содой:

$$Ca^{2+} \frac{2Cl^{-}}{SO_{4}^{2-}} + Na_{2}CO_{3} \rightarrow CaCO_{3} + 2Na^{+} \frac{2Cl^{-}}{SO_{4}^{2-}}.$$
 (2.30)

Расчетная (теоретическая) остаточная общая жесткость содоизвесткованной воды, мг-экв/дм³, определяется по уравнению

$$\mathcal{K}_{o}^{\text{oct}} = \mathcal{K}_{Ca}^{\text{oct}} + \mathcal{K}_{Mg}^{\text{oct}} = \frac{2 \cdot 10^{6}}{f_{2}} \left[\frac{2\Pi P_{\text{CaCO}_{3}}}{C_{\text{CO}_{3}^{2} f_{2}}} + \frac{10^{3}\Pi P_{\text{Mg(OH)}_{2}}}{(C_{\text{OH}}^{\text{oct}})^{2} f_{1}^{2}} \right]. (2.31)$$

Остаточная общая щелочность содоизвесткованной воды

$$\underline{H}_{0}^{\text{oct}} = C_{\text{CO}_{3}}^{\text{oct}} + C_{\text{OH}}^{\text{oct}}.$$
(2.32)

Из (2.31) следует, что для получения минимальных остаточных концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} необходимы повышенные остаточ-

ные концентрации ионов ${\rm CO}_3^{2-}$ и извести. Доза извести рассчитывается по (2.27) при одновременной подаче коагулянта, а доза соды по формуле

$$\mathcal{I}_{c} = \mathcal{K}^{\text{MCX}} - \mathcal{I}_{c}^{\text{MCX}} + \mathcal{I}_{K} + \mathcal{I}_{M} + \mathcal{I}_{c}, \tag{2.33}$$

где $U_{\rm c}$ — избыток соды. Значение фактически потребной дозы соды уточняют по желаемому значению $\mathcal{K}^{\rm oct}$.

В настоящее время метод содоизвесткования используют в малосточных схемах умягчения в процессе предочистки с последующим катионированием, а также для восстановления и повторного использования сточных вод катионитных фильтров.

Mathcad-документы, по которым можно рассчитать равновесные и реальные концентрации ионов в воде после известкования и коагуляции, хранятся на сайте www.vpu.ru в файлах с именами Calc_IK_Ravnov_Posl_Pribl.mcd, Calc_IK_Ravnov_Progr.mcd и Calc IK Real.mcd.

2.4. Оборудование предочистки с осветлителями и его эксплуатация

Конструкции осветлителей. Осветлитель является аппаратом, в котором одновременно протекают химические реакции, связанные с вводом реагентов, а также физические процессы формирования образовавшихся осадков (шлама) в объеме воды осветлителя и фильтрования обрабатываемой воды через их слой. Контактная среда в осветлителе, называемая шламовым фильтром, формируется из ранее образовавшихся и вновь образующихся частиц шлама, находящихся во взвешенном состоянии за счет действия восходящего потока воды. Прошедшая через шламовый фильтр вода освобождается от грубодисперсных частиц, содержащихся в исходной воде и сформировавшихся в результате химических реакций в осветлителе. Поэтому их остаточная концентрация обычно находится в пределах 5—10 мг/дм³, если не нарушены химический и гидравлический режимы в осветлителе. При конструировании осветлителя учитывается, что гидравлические процессы в нем включают в себя следующее:

поддержание во взвешенном состоянии твердых частиц, образующих контактную среду, восходящим потоком воды;

удаление избытка этих частиц из зоны контактной среды;

режимы движения воды в контактной среде, а также на входе в осветлитель и на выходе из него.

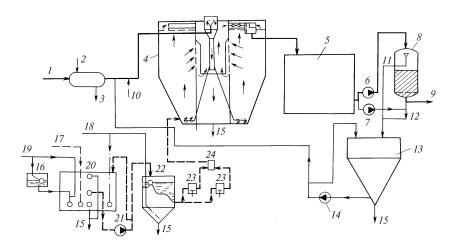


Рис. 2.8. Схема коагуляционной установки:

1— исходная вода; 2— греющий пар; 3— конденсат; 4— осветлитель; 5— бак коагулированной воды; 6— насос для коагулированной воды; 7— насос для взрыхляющей промывки осветлительных фильтров; 8— осветлительный фильтр; 9— осветленная вода; 10— ввод реагента (щелочи) для создания требуемого значения рН; 11— сброс взрыхляющей воды; 12— сброс первого фильтрата; 13— бак сбора вод взрыхления; 14— насос перекачки вод взрыхления в осветлитель; 15— продувка (дренаж); 16— бачок постоянного уровня; 17—19— техническая вода; 20— ячейка мокрого хранения коагулянта; 21— насос для раствора коагулянта; 22— расходный бак (мерник) коагулянта; 23— насосы-дозаторы коагулянта; 24— воздушный колпак

Осветлители используются для реализации химических и гидродинамических режимов в процессах осаждения при обработке воды коагулянтами, гашеной известью, содой, магнезитом. Схема коагуляционной установки с осветлителем приведена на рис. 2.8.

В осветлителе происходит смешение воды и реагентов, образование шлама и отделение его от воды, т.е. осветление. Из осветлителя вода поступает в бак коагулированной воды (БКВ), а выделенный осадок — в бак шламовых вод, откуда перекачивается на шламоотвал или на установку обезвоживания шлама. Из БКВ насосы подают воду на осветлительные (механические) фильтры, где она окончательно освобождается от тех небольших количеств взвешенных веществ (5—10 мг/дм³), которые поступили из осветлителя в коагулированную воду. Из механических фильтров задержанная взвесь удаляется при очередной промывке обратным потоком воды. Промывочные воды собираются в специальный бак и равномерно в течение су-

ток перекачиваются насосом в осветлитель. Такое мероприятие помимо экономии воды, тепла и реагентов позволяет при маломутных исходных водах интенсифицировать хлопьеобразование вследствие благоприятного влияния взвеси, содержащейся в возвратных промывочных водах.

В настоящее время на различных водоподготовительных установках используются осветлители двух типов: разработанные ЦНИИ МПС (для реализации процессов коагуляции) и разработанные ВТИ (в них осуществляется известкование или известкование с коагуляцией). Конструкции осветлителей этих двух типов не имеют принципиальных различий, но скорости движения воды в различных зонах осветлителей выбраны разными. Это связано с характеристиками образующегося в осветлителях шлама: при коагуляции он более легкий, поэтому скорости подъемного движения воды должны быть более низкими, чем при известковании, так как скорость восходящего движения воды в осветлителе не должна превышать скорость осаждения частиц во избежание уноса их потоком воды из осветлителя. Осветлители для известкования конструкции ВТИ могут быть использованы для проведения в них коагуляции сульфатом алюминия, но с учетом вышеизложенного расчетная производительность таких осветлителей уменьшается до 0,7 номинальной при известковании.

Схема осветлителя для коагуляции приведена на рис. 2.9.

Рабочие чертежи нормального ряда осветлителей для известкования с коагуляцией были разработаны СКБ ВТИ по двум конструктивным схемам (рис. 2.10):

осветлители производительностью 63, 100, 160 и 250 $\text{м}^3/\text{ч}$; осветлители производительностью 400, 630 и 1000 $\text{м}^3/\text{ч}$.

Как видно из рис. 2.10, конструктивное различие схем осветлителей ВТИ связано только со шламоприемными устройствами, расположенными непосредственно в корпусе шламоуплотнителя (рис. 2.10, a) или в шламоприемных трубах (рис. 2.10, b). Схема работы осветлителей следующая. Исходная вода b, подогретая до заданной температуры, подается в воздухоохладительные воронки b воздухоотделителя b, в котором освобождается от пузырьков воздуха. Из воздухоохладителя по опускной трубе через тангенциально направленный ввод с регулирующим устройством b0 исходная вода поступает в нижнюю часть аппарата b0— смеситель воды и реагентов. При использовании промывочной воды осветлительных фильтров она направляется в смеситель по трубопроводу b0. Известковое молоко b0, раствор коагулянта b1 плал b3 поступают в смеситель

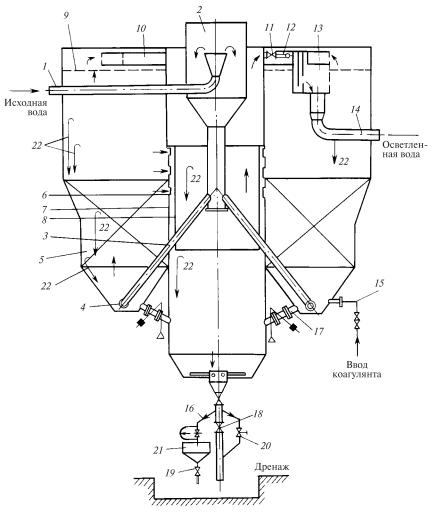


Рис. 2.9. Схема осветлителя для коагуляции типа ЦНИИ-2:

1 — вход воды; 2 — воздухоотделитель; 3 — распределительная труба; 4 — сопло; 5 — вертикальная перфорированная перегородка; 6 — шламоприемное окно; 7 — шламоуловитель; 8 — «стакан»; 9 — верхняя распределительная решетка; 10 — сборный кольцевой желоб; 11 — задвижка отсечки; 12 — трубопровод отсечки; 13 — распределительное устройство с успокоительной перегородкой; 14 — выход обработанной воды; 15 — ввод коагулянта; 16 — линия непрерывной продувки; 17 — линия периодической продувки; 18 — задвижка на линии опорожнения осветлителя; 19 — дренажная задвижка; 20 — кран с сервоприводом; 21 — воронка; 22 — пробоотборные точки

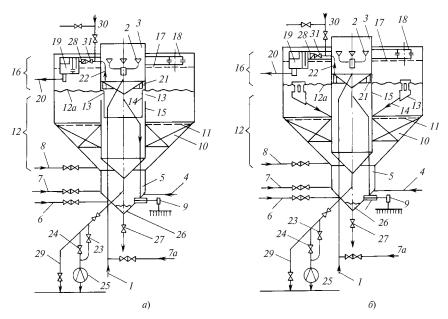


Рис. 2.10. Схемы осветлителей СКБ ВТИ для известкования:

a — осветлители производительностью 63, 100, 160, 250 м 3 /ч; δ — то же производительностью 400, 630, 1000 м 3 /ч

по радиально направленным трубопроводам, расположенным на различных уровнях. Предусмотрен ввод коагулянта 7a в трубопровод исходной воды. Комплекс химических реакций завершается в зоне смешения, при выходе из которой начинается выделение продуктов взаимодействия в форме хлопьев, увеличивающихся в объеме и задерживающихся при восходящем движении воды. Приданное воде тангенциальным вводом вращательное движение гасится вертикальными 10 и горизонтальной 11 перегородками, имеющими отверстия диаметром 100—150 мм.

Верхняя граница 12a взвешенного шлама, образующего в осветлителе контактную среду 12, находится на уровне шламоприемных окон 13 шламоуплотнителя 15. Избыток шлама непрерывно выводится с помощью шламоудаляющегося устройства 14, для чего часть общего расхода воды отводится из контактной зоны в шламоуплотнитель («отсечка»).

После взвешенного шламового слоя вода проходит через зону осветления 16, верхнюю распределительную решетку 17 и сливается через отверстия в желоб 18. Далее она направляется в распределительное устройство 19, смешивается с осветленной водой, поступающей из шламоуплотнителя, и по трубопроводу 20 отводится в бак известкованной воды.

Шлам, поступивший с отсечкой, оседает в нижней части шламоуплотнителя и по трубопроводам 23 (непрерывная продувка) и 24 (периодическая продувка) удаляется из него через измерительную шайбу 25. Для опорожнения и заполнения шламоуплотнителя предусмотрен трубопровод 29. Осветленная в шламоуплотнителе вода собирается перфорированным коллектором 21 и отводится по трубопроводу 22 в распределительное устройство 19.

На отводящей трубе имеется дроссельная заслонка 28, обычно управляемая дистанционно, которая регулирует расход воды, поступающей через шламоуплотнитель. На этом же трубопроводе установлена задвижка 31, которая открыта при работе осветлителя и закрыта при промывке коллектора шламоуплотнителя водой, подаваемой по трубопроводу 30. По этому же трубопроводу подается вода для обмывки желоба 18 и решетки 17.

Для сбора крупного оседающего шлама и песка, поступающего с исходной водой, служит грязевик 26, из которого грубые частицы периодически удаляются по трубопроводу 27, он же используется для опорожнения осветлителя.

Основные параметры, характеризующие работу осветлителя в конкретных условиях (производительность, характеристики шлама, значение непрерывной продувки и частота периодических продувок шламоуплотнителя и грязевика, качество обработанной воды) уточняются при наладке осветлителей.

Характеристики осветлителей конструкции ВТИ приведены в табл. 2.6.

Суммарная производительность осветлителей, баков и насосов осветленной воды должна выбираться с запасом 10% расчетной производительности ВПУ. Работа осветлителей для известкования конструкции ВТИ в дополнение к требованию стабилизации температуры обрабатываемой воды в пределах ±1 °C предусматривает выполнение следующих условий:

ограничение содержания взвешенных веществ в исходной воде в паводок до 800 мг/дм^3 , в остальное время года до 200 мг/дм^3 при общем количестве образующегося осадка до 1500 мг/дм^3 ;

Основные характеристики осветлителен для известкования								
Марка освет- лителя	Производительность, M^3/q	Диа- метр, мм	Высо- та, м	Объем общий, м ³	Масса кон- струкции, т	Нагрузоч- ная масса, т		
ВТИ-63 И	63	4250	8,0	76	8,0	84		
ВТИ-100 И	100	5500	8,45	133	13,55	170		
ВТИ-160 И	160	7000	9,65	236	19,35	280		
ВТИ-250 И	250	9000	10,7	413	32,0	480		
ВТИ-400 И	400	11 000	11,9	650	55,0	705		
ВТИ-630 И	630	14 000	14,6	1240	88,0	1400		
ВТИ-1000 И	1000	18 000	16,5	2127	147,0	2350		

Таблица 2.6 Основные узрактеристики осретнителей для изресткования

поддержание массового отношения $\alpha_{\rm M}$, представляющего собой отношение содержания в шламе соединений магния в пересчете на ${\rm Mg(OH)_2}$ к содержанию соединений кальция в пересчете на ${\rm CaCO_3}$, в пределах 8—15 %. Массовое содержание в шламе ${\rm Mg(OH)_2}$ рассчи-

тывается как $29(C_{\rm Mg}^{\rm ucx}-C_{\rm Mg}^{\rm u38})$, а ${\rm CaCO_3}$ — как $50(2\mathcal{U}_{\rm o}^{\rm ucx}+C_{\rm CO_2}^{\rm ucx})$ при подстановке соответствующих концентраций в эквивалентных единицах. Отсюда

$$\alpha_{\rm M} = \frac{29(C_{\rm Mg}^{\rm \mu cx} - C_{\rm Mg}^{\rm \mu 3B})}{50(2III_{\rm o}^{\rm \mu cx} + C_{\rm CO_2}^{\rm \mu cx})} \cdot 100 = \frac{58\Delta C_{\rm Mg}}{2III_{\rm o}^{\rm \mu cx} + C_{\rm CO_2}^{\rm \mu cx}},$$
(2.34)

где $\Delta C_{
m Mg}$ — количество осаждаемого иона Mg $^{2+}$, мг-экв/дм 3 ,

$$\Delta C_{\text{Mg}} = \alpha_{\text{M}} \frac{2 \mathcal{U}_{\text{o}}^{\text{MCX}} + C_{\text{CO}_2}^{\text{MCX}}}{58}.$$
 (2.35)

Соотношение (2.35) позволяет рассчитать $\mathcal{K}_{\mathrm{Mg}}^{^{\mathrm{изв}}}$, а по вычисленному значению $\mathcal{K}_{\mathrm{Ca}}^{^{\mathrm{изв}}}$ определить значение $\mathcal{K}_{\mathrm{Ca}}^{^{\mathrm{изв}}}$.

Пример 2.3. Используя данные и результаты расчета, приведенные в примере 2.2, и принимая значение $\alpha_{\rm M} = 10$ %, получаем

$$\Delta C_{\text{Mg}} = 10 \frac{2 \cdot 3.0 + 0.16}{58} = 1,06 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Следовательно, с учетом того, что в исходной воде $\mathcal{K}_{\mathrm{Mg}} = \mathcal{K}_{\mathrm{o}} - \mathcal{K}_{\mathrm{Ca}} = 3,8$ — -3,0=0,8 мг-экв/дм 3 , режим известкования необходимо вести с полным осаждением магния, при этом $\mathcal{K}_{\mathrm{Ca}}^{\mathrm{изв}} = \mathcal{K}_{\mathrm{o}}^{\mathrm{изв}} = 1,8$ мг-экв/дм 3 .

Оборудование для складирования, приготовления растворов и дозирования реагентов, используемых в процессе предочистки. В соответствии с нормами технологического проектирования при доставке извести и коагулянта железнодорожным транспортом склады должны обеспечивать прием не менее 60 т реагентов (одного вагона или цистерны) при наличии на складе к моменту разгрузки 15-суточного запаса соответствующего реагента с учетом обеспечения общего запаса не менее чем на 1 мес. При использовании извести для нейтрализации кислых сточных вод в системах водоочисток без известкования предусматривается склад извести с запасом на 15 сут. Для извести и коагулянта реализуется, как правило, мокрое хранение в железобетонных ячейках. Флокулянт — обычно полиакриламид — доставляют в полиэтиленовых мешках, уложенных в ящики, барабаны, в которых флокулянт хранят. Склады реагентов оборудуются устройствами для выгрузки их из вагонов, транспортировки реагентов внутри склада и приготовления растворов и суспензий с очисткой их от посторонних примесей. Указанные операции механизируются с использованием мостовых кранов с грейферными ковшами и талями, электрических и ручных талей, транспортеров и др. Склад реагентов изолируется от фильтровального зала. В нем должна поддерживаться температура не ниже +10 °C. Дозирование растворов и суспензий реагентов в процессе предочистки осуществляется с помощью двух насосов-дозаторов (рабочего и резервного), для пропорциональной подачи реагента в каждую точку ввода, т.е. на каждый осветлитель, устанавливаются, как минимум, два насоса-дозатора для каждого реагента. Число расходных емкостей растворов и суспензий реагентов предусматривается не менее двух для каждого реагента, из них каждая емкость рассчитывается на 12—24-часовой расход.

Более подробно с конструкцией осветлителей можно познакомиться на сайте www.vpu.ru, обратившись к электронному каталогу водоподготовительного оборудования.

Коагулянтное хозяйство. В состав коагулянтного хозяйства ВПУ входят:

- а) склад мокрого хранения коагулянта, располагаемый в заглубленных железобетонных резервуарах (ячейках);
 - б) насосы, перекачивающие и дозирующие раствор коагулянта;
 - в) оборудование для осветления раствора;
 - г) расходные баки коагулянта.

Схема склада мокрого хранения и дозирования раствора коагулянта приведена на рис. 2.11.

Число железобетонных резервуаров для мокрого хранения реагентов должно быть не менее двух. Они могут попеременно находиться в работе, загружаться реагентом или очищаться от грязи. Для защиты от действия кислого реагента все железобетонные ячейки коагулянта внутри оклеены резиной и по резине футерованы кислотоупорным кирпичом. Приготовление раствора в ячейках осуществляется путем заполнения их водой, перемешивания для получения

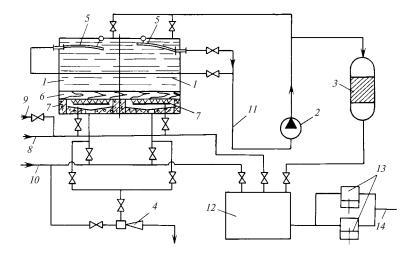


Рис. 2.11. Схема склада мокрого хранения и дозирования раствора коагулянта:

I — железобетонные ячейки мокрого хранения коагулянта; 2 — насос для перекачки раствора коагулянта; 3 — фильтр раствора коагулянта; 4 — водо-водяной эжектор для удаления грязи из ячеек; 5 — гибкие плавающие шланги для забора отстоявшегося крепкого раствора коагулянта; 6 — деревянный щит; 7 — перфорированные трубопроводы для барботажа воздуха; 8 — подвод сжатого воздуха; 9 — подвод пара; 10 — подвод осветленной воды; 11 — линия крепкого раствора коагулянта; 12 — расходный бак рабочего раствора коагулянта; 13 — насосы-дозаторы раствора коагулянта; 14 — к осветлителю

концентрированного раствора (1000—1300 мг-экв/дм³) и отстаивания. Затем раствор откачивается насосом в расходные баки коагулянта. При приготовлении рабочего раствора в расходном баке коагулянта в него закачивается со склада определенный объем крепкого раствора и подается разбавляющая вода, далее раствор коагулянта перемешивается сжатым воздухом, проверяется концентрация приготовленного рабочего раствора и бак с готовым раствором коагулянта включается в работу.

Оборудование известкового хозяйства и его обслуживание. Известковое хозяйство химического цеха (рис. 2.12) предназначено для хранения негашеной извести, приготовления известкового молока и дозирования его в осветлители. Обслуживание этого хозяйства осуществляют крановщик мостового крана, аппаратчик ВПУ. Помещение известкового хозяйства относится к запыленным, поэтому должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Доставка сухой негашеной извести осуществляется обычно вагонами-хопрами 1. Из каждого поступившего вагона производится отбор проб извести для определения ее качества. Разгрузка извести осуществляется в железобетонную ячейку 2, заглубленную до отметки -3 м. Объем ячейки для хранения сухой извести должен быть выбран с учетом неснижаемого ее запаса для бесперебойной работы ВПУ в течение 15 сут. При пуске в работу оборудования известкового хозяйства вначале заполняются на 1/3 объема железобетонные металлизированные ячейки гашеной извести 3, затем в них грейфером 4

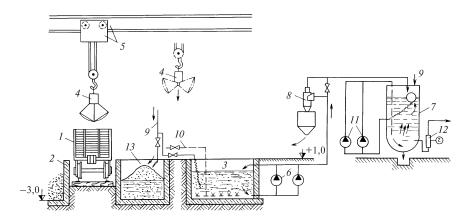


Рис. 2.12. Схема склада извести

мостового крана 5 подается расчетное количество сухой извести (три-пять грейферов в зависимости от объема ячейки гашения и качества поступившей извести). Ячейка дозаполняется водой по трубопроводу 9 так, чтобы вся загруженная известь была в воде. Далее проводится перемешивание гасимой извести в ячейке сжатым воздухом 10. После этого выдерживается время от 3 до 24 ч, необходимое для полного гашения извести, и проверяется концентрация известкового молока в ячейке гашения. Рабочая концентрация известкового молока в зависимости от качества исходной воды должна составлять 900—1300 мг-экв/дм³ (2,5—3,5 %). Приготовленное известковое молоко перекачивается насосами 6 в циркуляционные мешалки 7 через гидроциклон 8, служащий для удаления недопала и песка. Расходные мешалки комплектуются насосами циркуляции известкового молока 11 и насосами-дозаторами 12. Очистка ячеек гашения от отходов песка и недопала — производится грейфером, перемещающим отходы в ячейку отходов 13, откуда они при накоплении вывозятся самосвалами.

На ряде действующих ВПУ гашение извести производится с помощью аппаратов МИК, установленных на ячейках известкового молока.

Насосы-дозаторы реагентов. Одним из основных элементов, используемых при эксплуатации осветлителей, является насос-дозатор реагентов. Насос-дозатор серии НД представляет собой электронасосный одноплунжерный агрегат, предназначенный для объемного напорного дозирования нейтральных и агрессивных жидкостей, эмульсий и суспензий, с характеристиками, приведенными в условном обозначении насоса. Условные обозначения агрегата содержат: НД — тип агрегата с регулированием подачи вручную при его остановке; 2,5 — категория точности дозирования; параметры номинального режима агрегата, записанные в виде дроби, в числителе которой — подача, дм³/ч, а в знаменателе — предельное давление, кгс/см² (например, 2500/10); К или Д — материал основных деталей проточной части: (К — сталь 12X18H9T, Д — сталь 20X13); 1 — без рубашки обогрева или охлаждения; 4 — с подводом охлаждающей, промывочной или затворной жидкости к уплотнительному узлу проточной части; А или В — степень взрывозащищенности электрооборудования (А — с электродвигателем в общепромышленном исполнении, В — с электродвигателем во взрывозащищенном исполнении). Например, электронасосный одноплунжерный агрегат с регулированием подачи вручную при его остановке, с категорией точности дозирования 2,5 %, с подачей 2500 дм³/ч и предельным давле-

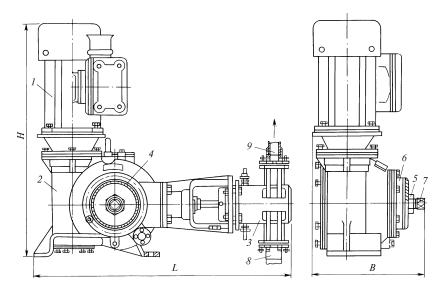


Рис. 2.13. Схема насоса-дозатора:

1— электродвигатель; 2— редуктор; 3— гидроцилиндр; 4— указатель длинны хода плунжера; 5— гайка; 6— регулировочное кольцо; 7— хвостовик вала; 8— вход раствора; 9— выход раствора

нием 1 МПа, с проточной частью из стали 12X18H9T, без рубашки обогрева или охлаждения, с подводом охлаждающей жидкости к уплотнительному узлу и электродвигателем в общепромышленном исполнении имеет условное обозначение НД 2,5 2500/10 К 14 А. Насосы серии НД позволяют регулировать расход дозируемой жидкости (подачу) вручную при остановленном электродвигателе изменением длины хода плунжера (рис. 2.13). Технические характеристики насосов-дозаторов приведены в табл. 2.7.

На водоподготовительных установках обычно используют насосы-дозаторы, обеспечивающие давление 1,0-1,6 МПа. В конструкциях насосов-дозаторов отсутствует предохранительный клапан, его роль исполняет контактный манометр, дающий импульс на отключение электродвигателя при превышении заданного давления. Требуемая подача насоса-дозатора, дм 3 /ч, рассчитывается по уравнению

$$Q_{\rm H} = 10^3 Q_{\rm B} \mathcal{I}/C, \tag{2.36}$$

Таблица 2.7 Характеристики насосных агрегатов серии НД

	Тип									
Показатель	НД 2,5 25/250	НД 2,5 40/160	НД 2,5 100/250	НД 2,5 63/100	НД 2,5 100/63	НД 2,5 400/16	НД 2,5 630/10	НД 2,5 1000/10	НД 2,5 1600/10	НД 2,5 2500/10
Подача при номинальном режиме, $\text{дм}^3/\text{ч}$	25	40	100	63	100	400	630	1000	1600	2500
Предельное давление, МПа	25	16	25	10	6,3	1,6	1,0	1,0	1,0	1,0
Число двойных ходов плунжера, ход/мин	100									
Диаметр плунжера, мм	10	12	20	16	20	40	50	60	80	100
Минимальная подача, $\text{дм}^3/\text{ч}$	6	10	25	16	20	100	160	25	400	600
Длина хода плунжера, мм		60								
Диаметр условного прохода присоединительных патрубков, мм	10			25		32		40		
Мощность электродвига- теля, кВт	1,1				2,2		3,0			
Масса с электродвигателем (A) , кг	96	94	185	95	95	102	102	134	224	250

где $Q_{\rm B}$ — максимальная подача исходной воды в осветлитель, м 3 /ч; \mathcal{J} — максимальная доза реагента; C — крепость (концентрация) суспензии или раствора реагента. Значения \mathcal{J} и C должны быть даны в одинаковых единицах измерения. Рекомендуемые значения C для реагентов, применяемых в процессе предочистки, указаны в табл. 2.8.

Для обеспечения надежной работы насосов-дозаторов и требуемой точности дозирования необходимо соблюдать бесперебойность подачи, обеспечивать постоянство концентрации дозируемых жидкостей и проводить регулярную промывку насосов-дозаторов осветленной водой в течение 5—7 мин.

Насосы-дозаторы серии НДЭ характеризуются автоматическим регулированием подачи, остальные обозначения аналогичны указанным для насосов серии НД.

текомендуемые значения разочих концентрации реагентов для предочистки							
Реагент	Концентрация раствора или суспензии						
геагент	мг-экв/дм ³	по безводному продукту (примерная), %					
Известковое молоко	200—2000	0,6—6 (по СаО)					
Сульфат железа	200—2000	1,5—15					
Сульфат алюминия	250—2500	1,3—13					
Полиакриламид	10 000	1					

Таблица 2.8 Рекомендуемые значения рабочих концентраций реагентов для предочистки

Автоматическое управление дозированием реагентов в осветлитель осуществляется насосами-дозаторами с различными системами управления по расходу обрабатываемой воды в пределах нагрузки осветлителей от 50 до 100 %. Для повышения точности в схему дозирования извести по расходу обрабатываемой воды вводится корректирующий сигнал рН.

При сезонных изменениях качества поверхностных вод (табл. 2.9) регулировка дозы реагентов, подаваемых в осветлитель, помимо изменения длины хода плунжера насоса-дозатора может реализоваться изменением концентрации дозируемого реагента в расходных баках (мешалках). Сочетание трех возможных видов регулирования дозы реагентов одновременно позволяет изменять ее в очень широких пределах.

Кроме плунжерных насосов серии НД в практику водоприготовления начато внедрение мембранных насосов-дозаторов с линейным электромагнитным приводом, оснащенных показывающим и контролирующим микропроцессорным устройством.

Эксплуатация установок с осветлителями. При эксплуатации осветлителей осуществляются два вида контроля: *технологический* и *химический*, проводимые по заданному графику. Их результаты сравниваются с данными режимных карт, и при отклонении контролируемых показателей от рекомендуемых значений оперативный персонал должен восстановить оптимальный режим работы осветлителей.

Для контроля дозирования реагентов, качества и количества шлама в различных элементах и зонах осветлителя, качества осветленной воды на выходе из шламоуплотнителя и осветлителя последние оборудуются пробоотборными точками, места расположения которых показаны на рис. 2.14.

Таблица 2.9 Примерное изменение качества воды и сезонных доз реагентов для предочистки (водохранилище Рязанской ГРЭС)

Показатель	Зима	Весна (паводковый период)	Лето
Жесткость общая, мг-экв/дм ³	7,8	2,0	4,5
Концентрация натрия, мг/дм ³	12	5	8
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	4,8	1,8	3,2
Концентрация сульфатов, ${\rm M}\Gamma/{\rm Jm}^3$	110	70	95
Концентрация хлоридов, мг/дм ³	13	6	10
Кремнийсодержание, мг/дм ³	12	4	5
Окисляемость, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	4	25	5
Железосодержание, мг/дм ³	0,6	0,8	0,4
Солесодержание, мг/дм ³	500	280	380
Доза коагулянта, мг-экв/дм ³	0,2—0,5	1,0	0,2-0,8
Доза извести, мг-экв/дм ³	7,0	3,0	5,0

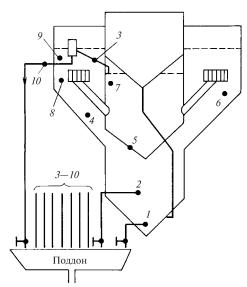


Рис. 2.14. Схема расположения пробоотборных точек на осветлителе: $I{-}10$ — номера точек

Точка 1 предназначена для отбора пробы из грязевика, 2 — из зоны реакции, 3 — из трубопровода отсечки, 4 — из середины конической части осветлителя, 5 — из шламоуплотнителя (нижняя), 6 — из цилиндрической части осветлителя (нижняя), 7 — из шламоуплотнителя (верхняя), 8 — из корпуса осветлителя на уровне шламоприемных окон, 9 — из зоны осветления, 10 — из трубопровода осветленной воды. При работе осветлителя каждые 2 ч отбираются пробы из всех пробоотборных точек для визуального контроля за качеством шлама и химического контроля за процессом и качеством осветленной воды.

На установках с осветлителями *оперативный* технологический контроль предусматривает:

приготовление рабочих растворов известкового молока, коагулянта, ПАА и при необходимости щелочи;

поддержание постоянной температуры обрабатываемой воды в интервале 30—40 °C с колебаниями не более ± 1 °C;

поддержание режима возможного изменения нагрузки. Резкое увеличение расхода воды приводит к выносу шлама. При увеличении нагрузки расход воды следует увеличивать плавно, без скачков более чем на 10 % в течение 10—15 мин. Снижение нагрузки допускается производить быстро;

поддержание нормального уровня в баках осветленной воды;

строгое поддержание установленных дозировок вводимых в осветлитель реагентов;

поддержание продувочного режима, которое производится с помощью непрерывной и периодической продувок и изменением отсечки воды на шламоуплотнитель;

поддержание верхней границы шлама на уровне шламоприемных окон;

поддержание требуемых характеристик шлама. Шлам должен обладать творожистой структурой и быть однородным с оседанием всей массы одновременно при контроле его качества в пробе;

при визуальном контроле за качеством шлама отбор проб воды со шламом в цилиндр диаметром 40—60 мм высотой 250—350 мм. После определенного времени отстоя измеряется высота столба шлама;

регулирование уровня шлама, которое производится автоматически с применением сигнализатора (СУШ) или вручную изменением отсечки на шламоуплотнитель и его непрерывной продувкой.

При превышении предельного верхнего уровня шлама увеличивается непрерывная продувка, отсечка при этом открыта полностью. При снижении границы шлама непрерывная продувка уменьшается,

отсечка восстанавливается. Изменение непрерывной продувки производится плавно — не более чем на 10 % за 10—15 мин. При нагрузке осветлителя ниже номинальной уровень шлама может опуститься ниже уровня шламоприемных окон, что определяется по отсутствию шлама в воде соответствующей пробоотборной точки. В этом случае полностью закрывается непрерывная продувка до появления шлама на уровне шламоприемных окон.

Контрольные вопросы и задания к гл. 2

- 1. Какие два признака характерны для частиц коллоидных размеров?
- 2. Почему коллоидные системы являются стабильными?
- 3. Какие показатели качества воды изменяются в процессе коагуляции?
- 4. Напишите основные химические реакции процесса известкования воды.
- 5. Почему с ростом температуры от 10—20 до 30—40 °C качество известкованной воды должно улучшаться?
- 6. Какие факторы влияют на отличие производственных показателей качества известкованной воды от расчетных?
- 7. С помощью каких реагентов, кроме известкового молока, можно улучшить показатели качества обработанной в осветлителе воды?
- 8. Нарисуйте принципиальную схему осветлителя с основными потоками воды, реагентов и шлама.
- 9. Как организовано хранение и приготовление растворов реагентов, используемых при работе осветлителей?

ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ МЕТОДАМИ ФИЛЬТРОВАНИЯ

3.1. Общие положения

Для очистки воды поверхностных источников от ГДП или осветленной воды после осветлителя от тонкодисперсного шлама используются осветлительные (механические) фильтры. При фильтровании воды через пористую среду взвешенные частицы задерживаются в толще фильтрующего материала или на его поверхности, в результате чего происходит осветление фильтрата. Эффективность процесса фильтрования зависит как от физико-химических свойств примесей воды и пористой среды, так и от гидродинамических факторов. Пористая среда осветлительных фильтров обычно формируется из зернистых материалов определенного диаметра. В сформированном слое частицы материала чередуются с пустотами, называемыми порами, которые образуют поровые криволинейные каналы, по которым протекает очищаемая вода (рис. 3.1). От формы, усредненных размеров и числа таких каналов в единице объема слоя зависит как гидравлический режим течения воды, так и качество ее очистки.

Под пористостью слоя, ${\rm M}^3/{\rm M}^3$, понимают долю свободного объема в зернистом слое:

$$\varepsilon = V_{\text{nop}}/V_{\text{cn}},\tag{3.1}$$

где $V_{\rm nop}$ — объем пор в слое зернистого материала; $V_{\rm cn}$ — суммарный объем твердой фазы и пор в слое.

Условный диаметр поры d_{Π} можно выразить через диаметр зерна загрузки d_{3} графическим методом (рис. 3.2), считая, что зерна представлены монодисперсными шарообразными частицами. Опустив выкладки, отметим, что

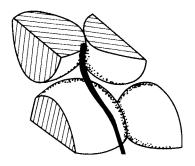


Рис. 3.1. Образование порового канала слоя

$$d_{\Pi} \approx d_3/6,3. \tag{3.2}$$

В зависимости от соотношения реальных размеров удаляемых частиц и диаметра пор удержание частиц может происходить в объеме фильтрующей загрузки (адгезионное фильтрование, адгезия — прилипание) или на ее поверхности (пленочное фильтрование). В общем случае процесс выделения взвешенных частиц из воды при фильтровании состоит из трех стадий:

- 1) перенос частиц из потока воды на поверхность фильтрующего материала;
 - 2) закрепление частиц на зернах и в щелях между ними;
- 3) отрыв закрепленных частиц с переходом их обратно в поток воды.

Определяющими факторами в доставке частиц к зернам загрузки являются силы инерции и диффузии. Закрепление частиц у поверхности фильтрующего материала происходит, во-первых, за счет действия межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса, определяющих прилипание (адгезию) взаимодействующих разнородных по природе, зарядам и размерам фаз. Во-вторых, удержание частиц может осуществляться в щелях между зернами загрузки. Задержанные частицы взвеси при объемном фильтровании постепенно заполняют поры между зернами слоя (рис. 3.3), что приводит к уменьшению проходного сечения пор и увеличению гидравлического сопротивления слоя при постоянном расходе воды. Увеличение скорости движения воды в порах способствует срыву уловленных частиц

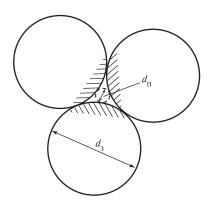


Рис. 3.2. Иллюстрация соотношения диаметров поры и зерна загрузки

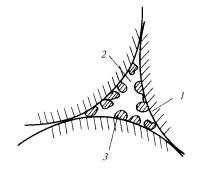


Рис. 3.3. Изменение сечения поры: I — фрагменты зерен загрузки; 2 — начальная конфигурация порового сечения; 3 — прилипающие частицы

и перемещению их в глубину фильтрующего слоя. Таким образом, область интенсивного изменения концентрации взвеси в воде перемещается по высоте от верхней части слоя к нижней. Время, в течение которого достигается осветление воды до заданной степени, называется временем защитного действия загрузки. При его достижении либо при достижении времени предельной потери напора осветлительный фильтр отключают на взрыхляющую промывку.

Для математического описания закономерностей процессов удаления взвешенных веществ фильтрованием выделяют с помощью двух сечений 1-1 и 2-2 элементарный слой загрузки толщиной Δx на расстоянии x от ее поверхности (рис. 3.4). Площадь горизонтального сечения слоя примем равной единице. К сечению 1-1 подходит вода с массовой концентрацией частиц C_1 , а через сечение 2-2 вода выходит из слоя с концентраци-

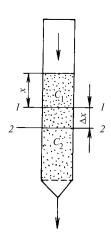


Рис. 3.4. Модель фильтровальной колонны

ей C_2 . Уменьшение концентрации частиц в элементарном слое

$$\Delta C = -(C_2 - C_1) = -\frac{\partial C}{\partial x} \Delta x. \tag{3.3}$$

Градиент концентрации выражен частной производной, так как концентрация частиц в каждом сечении зависит не только от x, но и от продолжительности процесса фильтрования τ . Знак «минус» показывает, что концентрация уменьшается при увеличении x.

Рассматривая эффект осветления воды как суммарный результат двух противоположных процессов — изъятия частиц из воды вследствие адгезии к зернам и отрыва ранее прилипших частиц под влиянием гидродинамического воздействия потока, записываем

$$\Delta C = \Delta C_1 - \Delta C_2,\tag{3.4}$$

где ΔC_1 — уменьшение концентрации частиц за счет их прилипания; ΔC_2 — увеличение концентрации за счет отрыва частиц.

Величина ΔC_1 пропорциональна средней концентрации частиц в объеме выделенного слоя C, толщине слоя Δx и параметру фильтрования b, определяющему интенсивность прилипания частиц и зависящему от условий фильтрования:

$$\Delta C_1 = bC\Delta x. \tag{3.5}$$

Величина ΔC_2 пропорциональна количеству накопившегося к данному моменту времени осадка $\rho \Delta x$, параметру фильтрования a, определяющему интенсивность отрыва частиц и зависящему от условий фильтрования, и обратно пропорциональна скорости фильтрования w:

$$\Delta C_2 = a\rho \Delta x/w, \tag{3.6}$$

где р — количество осадка, накопившегося к данному моменту времени в единице объема элементарного слоя загрузки (плотность насыщения загрузки осадком).

Подставляя выражения для ΔC , ΔC_1 и ΔC_2 в (3.4), получаем:

$$-\frac{\partial C}{\partial x} = bC - \frac{a}{w}\rho. \tag{3.7}$$

Уравнение (3.7), являясь основным уравнением процесса фильтрования, содержит две переменные величины C и ρ , поэтому его недостаточно для описания процесса.

Вторым уравнением, дополняющим (3.7), является уравнение баланса вещества. Через поверхность слоя, площадь которой принята равной единице, за единицу времени проходит объем воды, равный скорости фильтрования w. Следовательно, массовое количество вещества, задерживаемого слоем с единичной площадью поверхности за единицу времени, имеет вид

$$\Delta Q = w\Delta C = -w\frac{\partial C}{\partial x}\Delta x. \tag{3.8}$$

Скорость накопления отложений в слое, или количество вещества, накопившегося в нем за единицу времени, выражаем как

$$\Delta Q = \frac{\partial \rho}{\partial \tau} \Delta x \,. \tag{3.9}$$

Приравнивая (3.8) и (3.9), получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = -w \frac{\partial C}{\partial x}.$$
 (3.10)

Это дифференциальное уравнение является уравнением баланса массы. Оно показывает, что количество вещества, извлеченное слоем толщиной Δx из воды за единицу времени, равно количеству накопившегося в этом слое вещества за тот же промежуток времени.

Дифференцируя уравнение (3.7) по времени и учитывая уравнение баланса массы (3.10), получаем

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x \partial \tau} + a \frac{\partial C}{\partial x} + b \frac{\partial C}{\partial \tau} = 0. \tag{3.11}$$

Это уравнение в дифференциальной форме описывает ход процесса осветления при фильтровании суспензий.

Аналогично (3.11) выводится дифференциальное уравнение для плотности насыщения:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial \tau} + a \frac{\partial \rho}{\partial x} + b \frac{\partial \rho}{\partial \tau} = 0, \qquad (3.12)$$

описывающее в дифференциальной форме процесс изменения плотности насыщения загрузки осадком по ее поверхности и с течением времени.

Значения параметров фильтрования b и a обычно находят экспериментально из-за многообразия совокупных физических и физикохимических факторов, характеризующих свойств взвеси, воды и материала загрузки. Приведенные уравнения могут быть решены численными методами с использованием ЭВМ для определения времени защитного действия загрузки.

Промывку осветлительных фильтров осуществляют обратным потоком воды с интенсивностью, соответствующей переводу фильтрующего материала во взвешенное (псевдоожиженное) состояние. При этом происходит отрыв ранее задержанных частиц и вынос их с потоком взрыхляющей воды из верхней части осветлительного фильтра.

Пленочное фильтрование реализуется с использованием *намывных механических фильтров*, получивших свое название от способа загрузки в них фильтрующего материала методом намыва. Тонкодисперсный (порошкообразный) фильтрующий материал с размером частиц 10 — 50 мкм наносится на специальную фильтрующую перегородку. При подаче осветляемой воды на такой слой удержание ГДП происходит на поверхности фильтрующего слоя с образованием пленки, что определяется соотношением размера пор в намытом тонкодисперсном материале и размером фильтруемой твердой фазы (рис. 3.5). При достижении предельного перепада давления намытый



Рис. 3.5. Схема пленочного фильтрования на намывном фильтре:

I — поддерживающая рабочий слой перегородка намывного фильтра; 2 — частицы намытого слоя; 3 — пленка, состоящая из частиц, задержанных при очистке воды

слой вместе с отфильтрованной взвесью удаляется из такого фильтра гидравлически (операция «смыв»).

3.2. Технология осветления воды на насыпных фильтрах

Технологический процесс осветления воды фильтрованием реализуется главным образом методом адгезионного объемного фильтрования в насыпных *вертикальных осветлительных фильтрах* (рис. 3.6). Фильтр состоит из цилиндрического корпуса с приваренными к нему сферическими днищами. В промышленности выпуска-

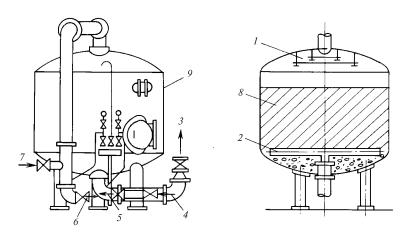


Рис. 3.6. Фильтр осветлительный вертикальный однокамерный:

I — верхнее распределительное устройство; 2 — нижнее дренажно-распределительное устройство; 3 — фильтрат; 4 — сжатый воздух, промывочная вода; 5 — спуск первых порций фильтрата; 6 — спуск промывочной воды; 7 — исходная вода; 8 — фильтрующий слой; 9 — корпус фильтра

ются вертикальные однокамерные фильтры диаметрами 1,0; 1,4; 2,0; 2,6; 3,0 и 3,4 м. Внутри фильтра расположены слой фильтрующего материала и дренажно-распределительные устройства, предназначенные для равномерного распределения и сбора воды по площади поперечного сечения фильтра. Верхнее дренажное устройство выполнено в виде отбойного щита, гасящего энергию потока поступающей воды, а нижнее состоит из коллектора с боковыми отводами, снабженными для отвода воды и в качестве препятствия для выноса фильтрующего материала специальными колпачками или щелевыми отверстиями шириной 0,4 мм.

Фильтрующий материал насыпных фильтров должен обладать надлежащим гранулометрическим составом, достаточной механической прочностью и химической стойкостью зерен. Таким требованиям удовлетворяют дробленый антрацит и кварцевый песок, но последний, растворяясь, обогащает воду соединениями кремния. Размеры зерен антрацита должны составлять 0,6—1,4 мм для однослойного фильтрования. В соответствии с требованиями механической прочности (истирание материала в период взрыхления) годовой износ фильтрующего материала не должен превышать 2,5 %.

Высота фильтрующего материала в осветлительных фильтрах составляет около 1 м. Часть полости фильтра остается свободной («водяная подушка»), что необходимо для выравнивания эпюры скоростей воды, поступающей в фильтр, и для обеспечения возможности расширения слоя при его взрыхлении.

Работа осветлительных фильтров подразделяется на три периода:

- 1) полезная работа фильтра по осветлению воды;
- 2) взрыхляющая промывка фильтрующего материала;
- 3) спуск первого фильтрата.

Полезная работа насыпного фильтра ($T_{\text{раб}}^*$) реализуется при скоростях фильтрования воды до 10 м/ч при предварительной ее обработке в осветлителях и 4—5 м/ч без предварительной обработки.

Длительность фильтроцикла $T_{\rm pa6}$ + $\tau_{\rm взp}$ рассчитывается исходя из материального баланса при работе фильтра:

$$(T_{\text{pa6}} + \tau_{\text{B3p}})QC = fh_{\text{CII}}\Gamma, \tag{3.13}$$

где $\tau_{\text{взр}}$ — продолжительность взрыхляющей промывки; ч; Q — расчетная производительность, м³/ч; C — концентрация примесей; г/м³;

^{*} В § 3.1 продолжительность процесса фильтрования обозначена через τ .

f — площадь сечения фильтра, м²; $h_{\rm cn}$ — высота слоя, м; Γ — удельная грязеемкость фильтрующего материала, г/м³.

Оценить значение грязеемкости можно исходя из следующих положений. Примеси при осветлении воды задерживаются между зернами фильтрующего материала. Поскольку всегда должно оставаться сводное пространство для просачивания воды, осадок, как правило, не должен занимать более 1/4 объема пор в фильтрующей загрузке, имеющей пористость около 45 %. Таким образом, объем осадка, накапливаемого 1 м³ фильтрующего материала, составляет 450 · 1/4 ≈ ≈ 110 дм³. Если взвешенные вещества образованы хлопьями с массой не более 10 г на 1 дм³ сухого вещества, то количество задержанных примесей 1 M^3 материала будет равно $110 \cdot 10 = 1100 \text{ г/M}^3$. Значение грязеемкости возрастает, когда хлопья содержат плотные минеральные материалы (например, карбонат кальция). Для осадка с удельной массой 40 г/дм³ по сухому веществу грязеемкость увеличивается до $1100 \cdot 40 = 4400 \text{ г/м}^3$. По опыту эксплуатации осветлительных фильтров удельная грязеемкость антрацита для воды без предварительной обработки составляет 1000 г/м³, а кварцевого песка — 750 г/м 3 . При предварительной обработке воды в осветлителях удельная грязеемкость для антрацита и песка увеличивается соответственно ло 1500 и 1250 г/м 3 .

Во время работы осветлительных фильтров необходимо поддерживать постоянной скорость фильтрования, контролировать перепад давления на слое фильтрующего материала и расход воды, отбирать пробы исходной воды и фильтрата для определения прозрачности.

При повышении перепада давления до 0,1 МПа, содержания ГДП до 1 мг/дм 3 или по графику фильтр отключают на промывку для удаления задержанных ГДП.

Основным этапом промывки является водная промывка потоком воды «снизу вверх». Интенсивный поток промывочной воды, поднимаясь, разрыхляет и переводит во взвешенное состояние весь фильтрующий слой, расширяющийся при этом на 40—50 %. Это дает возможность зернам фильтрующего материала свободно и хаотично перемещаться в потоке воды и при столкновении счищать прилипшие к ним частицы взвеси.

Скорость воды при взрыхляющей промывке характеризуется интенсивностью промывки $i_{\rm np}$, ${\rm дm}^3/({\rm m}^2\cdot{\rm c})$, под которой подразумевают секундный расход воды, ${\rm дm}^3$, через 1 ${\rm m}^2$ площади сечения фильтра. Интенсивность промывки должна обеспечивать вымывание осадков, но не вынос рабочих фракций фильтрующего материала.

Значение интенсивности промывки зависит от типа материала, размера его зерен и обычно составляет для антрацита $10-12~{\rm дm}^3/({\rm m}^2\cdot{\rm c})$, а для более тяжелого кварцевого песка $15-18~{\rm дm}^3/({\rm m}^2\cdot{\rm c})$. Расчетная продолжительность промывки $\tau_{\rm взр}$ составляет 20 мин. Объем воды, расходуемый на взрыхление осветлительного фильтра и насыпных фильтров иного назначения, ${\rm m}^3$, определяется по формуле

$$V_{\rm B3p} = f i_{\rm IIP} \tau_{\rm B3p} \cdot 60/1000. \tag{3.14}$$

По окончании водной промывки первый мутный фильтрат в течение около 5 мин сбрасывается в бак, в котором собираются также воды взрыхления. В целях экономии промывочные воды вместе со шламом и первый фильтрат из бака равномерно в течение суток откачиваются насосом и подаются в осветлитель.

Водной промывке может предшествовать обработка фильтрующего материала сжатым воздухом после спуска водяной подушки или водовоздушная промывка при одновременной подаче в нижнее дренажно-распределительное устройство сжатого воздуха и промывочной воды. Конкретизация режимов промывки осветлительных фильтров проводится в период их наладки.

На ВПУ большой производительности для снижения площади, занимаемой механическими фильтрами, и экономии металла применяют трех- и двухкамерные фильтры (рис. 3.7) диаметром 3,4 м. Камеры в таких фильтрах работают параллельно.

В механических фильтрах насыпного типа, предназначенных для очистки конденсата турбин и возвратных производственных конденсатов от продуктов коррозии Fe и Cu, используют в качестве загрузки катионит сульфоуголь при температуре конденсата не выше 50 °C либо катионит марки КУ-2-8 при температуре до 100 °C. Скорость фильтрования конденсата принимается равной 30 м/ч для сульфоугля и 50 м/ч для катионита КУ-2-8.

Обработка вод и конденсатов, содержащих нефтепродукты (масло, мазут), на заключительной стадии производится также методом фильтрования последовательно через фильтры первой ступени, загруженные дробленым антрацитом, и сорбционные фильтры второй

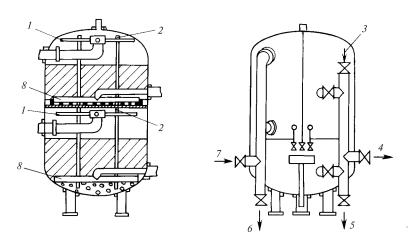


Рис. 3.7. Двухкамерный осветлительный фильтр:

I — верхние распределительные устройства; 2 — анкерная труба для выравнивания давления между камерами; 3 — подвод промывочной воды; 4 — выход фильтрата; 5 — спуск первых порций фильтрата; 6 — выход промывочной воды; 7 — обрабатываемая вода; 8 — нижние дренажно-распределительные устройства

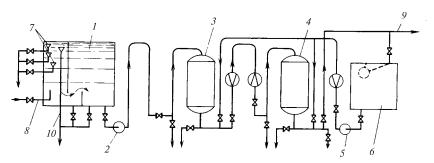


Рис. 3.8. Принципиальная схема очистки вод от нефтепродуктов:

I — приемный бак-отстойник; 2 — насос; 3 — механический фильтр; 4 — сорбционный фильтр с активированным углем; 5 — насос для промывки фильтров; 6 — бак для промывочной воды; 7 — пробоотборные устройства; 8 — подвод воды на очистку; 9 — очищенная вода; 10 — нефтепродукты на сжигание

ступени, загруженные активированным углем, со скоростью фильтрования 5—7 м/ч (рис. 3.8). Фильтры первой ступени снижают содержание нефтепродуктов с 10—15 до 2—4 мг/дм³, а фильтры второй ступени — с 2—4 до около 0.5 мг/дм³, что позволяет использовать очищенную воду повторно в цикле ТЭС.

Mathcad-документы с именами Calc_Mech_Filtr_1.mcd и Calc_Mech_Filtr_2.mcd, по которым можно рассчитать механические фильтры, хранятся на сайте www.vpu.ru.

3.3. Очистка конденсатов электромагнитными фильтрами

Для удаления из турбинного конденсата ферромагнитных продуктов коррозии Fe на мощных энергоблоках ТЭС и АЭС используются электромагнитные фильтры (ЭМФ) с единичной производительностью $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ (рис. 3.9). Корпус ЭМФ заключен в электромагнитную катушку на высоту, равную слою загрузки. Обезжелезивание конденсата в ЭМФ происходит вследствие намагничивания стальной шариковой загрузки с диаметром шариков 6—7 мм и задержания в ней частичек ферромагнитных оксидов железа и шпинелей, которые откладываются в межпоровых объемах вокруг магнитных полюсов контактирующих шариков.

При работе фильтра исходный конденсат под давлением до 1,0 МПа поступает на обработку в ЭМФ, проходит снизу вверх через слой шариковой загрузки и отводится из фильтра при номинальной скорости фильтрования до 1000 м/ч при потере давления 0,13 МПа. В процессе эксплуатации фильтра контролируется степень обезжелезивания конденсата, которая достигает 50—90 % при остаточном содержании Fe менее 5 мкг/дм³. Железоемкость ЭМФ составляет около 2 г/кг шариковой загрузки при ее массе 6500 кг в ЭМФ-1,1-1,0/1000. По окончании рабочего цикла ЭМФ отключается, после чего осуществляется промывка его, которая происходит в следующем порядке (рис. 3.10):

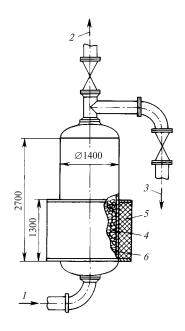
открывают байпасную задвижку 7 и закрывают задвижки на линиях 1 и 2;

с катушки снимают электрическое напряжение для размагничивания шариковой загрузки;

открывают задвижки на линиях 3 и 4, и фильтр в течение 2 мин промывается водой в направлении снизу вверх с расходом 800— $1400 \text{ м}^3/\text{ч}$:

по окончании промывки закрывают задвижки на линиях 3 и 4; на катушку подают электронапряжение;

открывают задвижки на линиях 1 и 2 и закрывают байпасную задвижку 7, после чего ЭМФ считается введенным в работу.



7

Рис. 3.9. Схема электромагнитного фильтра:

1 — вход конденсата; 2 — выход конденсата; 3 — слив конденсата в дренаж при промывке фильтра; 4 — намагничивающиеся шарики из углеродистой стали; 5 — электрическая катушка для создания магнитного поля; 6 — корпус фильтра из немагнитной аустенитной стали

Рис. 3.10. Схема трубопроводов электромагнитного фильтра:

I — подвод исходного конденсата; 2 — отвод отработанного конденсата; 3 — подвод промывочной воды; 4 — отвод промывочной воды; 5 — загрузка шариков; 6 — выгрузка шариков; 7 — байпасная задвижка

Управление технологическим режимом ЭМФ осуществляется устройствами автоматики и питания.

Электромагнитная катушка рассчитана на создание магнитного поля номинальной напряженностью 150 000 А/м. Для большей безопасности ЭМФ должен быть огражден на расстоянии не менее 0,5 м, при этом напряженность магнитного поля за ограждением будет меньше допустимой (8 кА/м). Устройства автоматики и питания со щита с электрическим напряжением 380 В устанавливаются на расстоянии не менее 5 м.

3.4. Очистка конденсатов на намывных фильтрах

Как турбинный, так и производственный конденсаты обычно бывают загрязнены оксидами железа и меди, образующимися в результате коррозии трубопроводов, баков, конденсаторов и теплообменников. Оксиды и гидроксиды Fе находятся в конденсате преимущественно в коллоидной и грубодисперсной формах. Попадая в воду котлов, реакторов, парогенераторов, продукты коррозии участвуют в образовании отложений на теплопередающих поверхностях, а переходя в пар, — на лопаточном аппарате турбины. В пусковые периоды работы энергооборудования концентрация продуктов коррозии в конденсатах может достигать 100—1000 мкг/дм³, снижаясь в период стабильной эксплуатации до 10—30 мкг/дм³ при нормируемых их значениях 2—10 мкг/дм³.

Для очистки таких вод, как конденсаты, наряду с насыпными применяются также намывные механические фильтры, в конструкции которых предусмотрена реализация принципа пленочного фильтрования в слоях толщиной 3—5 мм, создаваемых тонкодисперсным материалом с размером частиц 10—60 мкм. Таким материалом является фильтроврит — порошкообразный материал, полученный измельчением технического перлита — минерала горного происхождения, состоящего из оксидов кремния и алюминия.

Конструктивно намывной фильтр (рис. 3.11) состоит из цилиндрического корпуса *I* с коническим днищем. Объем фильтра разделен трубной доской *2* на нижнюю и верхнюю части. К трубной доске по всей ее поверхности с шагом около 100 мм снизу подсоединены поддерживающие намытый слой полые фильтрующие элементы *3*. Поток обрабатываемой воды, подаваемый снизу, проходит через слой намытого материала, освобождаясь от взвеси, через поры фильтрующего элемента и по внутреннему каналу элемента выводится в объем над трубной доской и далее по трубопроводу отводится из намывного фильтра.

Работа установки с фильтром намывного типа (рис. 3.12) складывается из трех последовательно проводимых операций:

намыв фильтрующего слоя;

фильтрование;

смыв отработавшего фильтрующего слоя вместе с задержанными примесями.

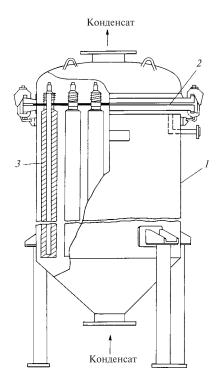


Рис. 3.11. Намывной фильтр

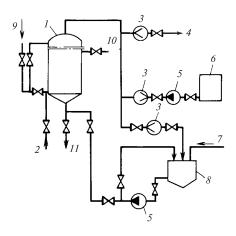


Рис. 3.12. Схема установки с намывным фильтром:

1 — намывной фильтр; 2 — сжатый воздух; 3 — расходомеры; 4 — фильтрат; 5 — насос; 6 — бак промывочной воды; 7 — конденсат; 8 — мешалка для приготовления пульпы фильтрующего материала; 9 — конденсат на обработку; 10 — воздушник; 11 — дренаж

Перед намывом в мешалке готовят пульпу порошкообразного фильтрующего материала (кроме фильтрперлита используют также диатомит, дробленую целлюлозу, смесь порошкообразных ионитов) с концентрацией 3 г/дм³. Приготовленную пульпу намывают циркуляционным насосом на фильтрующие элементы до переноса всего количества фильтрующего материала, о чем судят по полному осветлению воды, возвращенной из фильтра в мешалку. Расход порошкообразного фильтрующего материала составляет примерно 0,5 кг на 1 м² фильтрующей поверхности «свечей».

Очистку воды на намывных фильтрах производят при скорости фильтрования 5—10 м/ч. Во время работы фильтра контролируют перепад давления на фильтрующем слое и концентрацию продуктов коррозии на входе в фильтр и выходе из него, отключая фильтр на промывку при достижении заданного перепада давления. Удале-

ние отработанного рабочего материала проводят обратными потоками воды и воздуха, т.е. в направлении от внутреннего канала фильтрующего элемента к его внешней поверхности. Смытый материал отводится из нижней конусообразной части фильтра в дренаж, так как используется однократно. На очищенные фильтрующие элементы намывается слой свежего порошкообразного материала.

Многолетний промышленный опыт эксплуатации намывных фильтров получен на Ленинградской АЭС, где они используются в системах байпасной очистки вод реактора и контура системы управления и защиты (СУЗ), для очистки замасленных вод взрыхления. Эксплуатация перлитных намывных фильтров позволяет поддерживать концентрацию продуктов коррозии в очищенном конденсате не более 5 мкг/дм^3 , а масла — около 0.1 мг/дм^3 .

Контрольные вопросы и задания к гл. 3

- 1. Назовите и поясните механизмы фильтрования, наблюдаемые при работе осветлительных фильтров различных типов.
- 2. Принимая диаметр зерна фильтрующего материала а) 1,0 мм, б) 0,4 мм и в) 0,04 мм, а размер удаляемых ГДП равным 10 мкм, оцените расчетом для каждого из типов загрузки механизм фильтрования.
- 3. Назовите стадии, из которых состоит процесс выведения ГДП при объемном фильтровании.
 - 4. Какие требования предъявляются к фильтрующим материалам?
- 5. Какими методами удаляются задержанные примеси из насыпных фильтров?
- 6. В чем состоит отличие принципов действия ЭМФ от принципов действия фильтров, загруженных дробленым антрацитом?
 - 7. Какие показатели контролируются при работе намывных фильтров?

ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДАМИ ИОННОГО ОБМЕНА

4.1. Общие сведения о ионитах и закономерностях ионообменных процессов

Рассмотрев положения, определяющие технологию удаления из природных вод и конденсатов грубодисперсных и коллоидных примесей, отметим, что предварительная очистка недостаточна при подготовке воды, потребляемой в качестве добавочной для котлов и подпиточной для тепловых сетей. Заключительная стадия подготовки воды, связанная с изменением ее ионного состава, вплоть до полного удаления растворенных примесей, реализуется с помощью ионообменной технологии, а также мембранными или термическими методами.

Сущность ионного обмена заключается в способности специальных материалов (ионитов) изменять в желаемом направлении ионный состав обрабатываемой воды. Иониты представляют собой нерастворимые высокомолекулярные вещества, которые благодаря наличию в них специальных функциональных групп способны к реакциям ионного обмена. Другими словами, иониты способны поглощать из раствора положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентные количества других ионов, содержащихся в ионите, имеющих заряд того же знака. По знаку заряда обменивающихся ионов иониты разделяются на катиониты и аниониты. Способность ионитов к обмену ионами с раствором определяется их строением. Иониты состоят из нерастворимой твердой основы (матрицы), получаемой чаще всего путем сополимеризации исходных продуктов: стиро-

ла \bigcirc — CH = CH₂ и дивинилбензола CH₂ = CH — \bigcirc — CH = CH₂, добавляемого в количестве около 8 % для поперечной сшивки линейного полистирола. Полученная в форме зерен пространственная сетка углеводородных цепей — матрица (рис. 4.1) при помещении ее в воду способна увеличивать свой объем в 1,1—2,0 раза за счет взаимо-

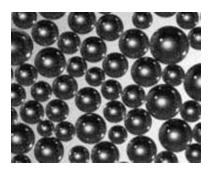


Рис. 4.1. Зерна сополимера — матрицы ионита

Рис. 4.2. Структура матрицы ионита с привитыми функциональными сульфогруппами на бензольные кольца

действия с полярными молекулами ${\rm H_2O},$ что дает возможность вза-имной диффузии обменивающихся ионов после завершения синтеза и превращения матрицы в ионит.

Некоторые типы ионитов получают методом поликонденсации, например анионит марки АН-31. В процессе поликонденсации ионит образуется вначале в форме монолита, который затем измельчают механически, в результате чего зерна такого ионита имеют неправильную форму, пронизаны микротрещинами и обладают меньшей механической прочностью.

Полученную матрицу обрабатывают химическими реагентами, прививая к ней специальные функциональные группы, замещающие в бензольных кольцах ионы водорода и способные к диссоциации в растворах (рис. 4.2). Фиксированный на матрице ион (часть функциональной группы) определяет возникновение заряда и носит название потенциалообразующего. Заряд каркаса компенсируется зарядом ионов противоположного знака, называемых противоионами (рис. 4.3). Противоионы образуют диффузный слой, они подвижны вокруг матрицы и могут быть заменены другими ионами с зарядом того же знака. Появление потенциалообразующих ионов и противоионов может происходить не только за счет диссоциации функциональных групп (например, $-SO_3H \rightarrow SO_3^- + H^+$), но и за счет адсорбции функциональными группами из раствора ионов с каким-либо знаком заряда (например, $-NH_2 + H^+ \rightarrow -NH_3^+$). Обычно матрицу с фиксированными ионами обозначают символом R, а противоион химическим символом, например, RNa — катионит с обменным

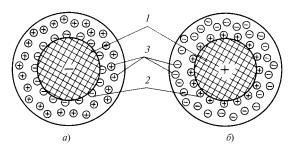


Рис. 4.3. Структуры элементов объема ионитов:

a — катионит; δ — анионит; l — матрица; 2 — потенциалообразующие фиксированные ионы; 3 — ионы диффузного слоя

ионом (противоионом) натрия, а *ROH* — анионит с обменной гидроксильной группой. С использованием таких символов типичная реакция катионного обмена записывается как

$$2RNa + Ca^{2+} + 2Cl^{-} \rightleftharpoons R_2Ca + 2Na^{+} + 2Cl^{-}.$$
 (4.1)

Реакция (4.1) осуществляется, например, при умягчении воды с помощью катионита в исходной натриевой форме. Катионит поглощает из раствора ионы-накипеобразователи кальция в обмен на ионы Na^+ .

Аналогично можно записать реакцию обмена анионами на анионите, например

$$ROH + Na^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons RCl + Na^{+} + OH^{-}. \tag{4.2}$$

Учитывая изложенное, ионит можно представить как твердый электролит, неподвижный каркас которого представляет одну его часть, а подвижные противоионы — другую. Следовательно, реакция ионного обмена подчиняется правилам, действующим для реакций обычных электролитов, а именно, правилам эквивалентности обмена ионов и обратимости этого процесса. Кроме того, в ионообменной технологии большую роль играют способность к преимущественной адсорбции одних ионов по сравнению с другими, получившая название селективности (избирательности), и скорость установления ионообменного равновесия (кинетика ионного обмена).

Эквивалентность обмена ионов состоит в том, что понижение концентрации какого-либо иона в растворе в результате его удержания ионитом сопровождается эквивалентным повышением концентрации другого иона, поступающего в раствор из ионита, что явля-

ется следствием закона электронейтральности. Использование этой закономерности позволяет рассчитывать массовые концентрации примесей в системе ионит — раствор.

Обратимость процессов обмена ионов позволяет многократно использовать дорогостоящие иониты в технологии обработки воды, что можно показать на примере катионообменной реакции (4.1).

После замены катионов Na^+ в катионите ионами Ca^{2^+} (прямая реакция) обычно осуществляют обратный процесс — регенерацию, приводящую к восстановлению способности катионита извлекать из обрабатываемой воды ионы Ca^{2^+} .

При обработке многокомпонентного раствора, каким является природная вода, большое значение имеет преимущественная адсорбиия ионитами одних ионов по сравнению с другими. Причиной, вызывающей селективность ионного обмена, является различие энергий притяжения различных ионов твердой фазой, обусловленной значениями радиусов адсорбируемых ионов и их зарядов. Последнее вытекает из закона Кулона, если принять, что адсорбируемый ион непосредственно взаимодействует с противоположно заряпотенциалообразующими ионами, фиксированными на матрице. С уменьшением радиуса должна возрастать энергия притяжения, но при этом необходимо учитывать, что ионы, взаимодействующие с ионитами, находятся в растворе в гидратированном состоянии, т.е. окружены прочно связанной с ними оболочкой из дипольных молекул воды, диаметр которых равен 0,276 нм.

Известно, что в пределах каждой основной подгруппы периодической системы элементов радиусы ионов возрастают с увеличением атомной массы элемента. С изменением радиуса ионов изменяется и степень их гидратации, уменьшаясь с его возрастанием, что можно, например, видеть из табл. 4.1. Из таблицы следует, что минимальный радиус в гидратированном состоянии имеет ион Ba²⁺. Фактиче-

Таблица 4.1 Радиусы и гидратация ионов щелочноземельных металлов

П	Ион						
Показатель	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺			
Радиус иона, 10 ¹⁰ м	0,78	1,06	1,27	1,43			
Число молекул ${ m H_2O}$, гидратирующих ион (по Реми)	14	10—12	8	4			

ски наблюдаемая селективность ионообменной адсорбции этих ионов полностью отвечает соотношению радиусов [наибольшая селективность адсорбции у ионов Ba^{2^+} , наименьшая (из щелочноземельных металлов) — у ионов Mg^{2^+}].

При увеличении заряда иона (т.е. при повышении его валентности) увеличивается энергия притяжения его по закону Кулона противоположно заряженной твердой фазой. Поэтому с повышением валентности ионов селективность адсорбции их ионитами возрастает. Соответственно этому двухвалентные ионы адсорбируются преимущественно перед одновалентными, трехвалентные — преимущественно пред двухвалентными.

Ряд селективности (преимущественной адсорбции на ионитах) наиболее важных в практике водоподготовки катионов имеет следующий вид:

$$Li^{+} < Na^{+} < K^{+} \approx NH_{4}^{+} < Cs^{+} < Mn^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Al^{3+}.$$

Для сильно диссоциирующих катионитов ион H^+ помещается между Li^+ и Na^+ , смещаясь в глубину ряда для слабокислотных катионитов.

Основные катионы природных вод могут быть выделены в следующий ряд селективности: $\mathrm{Na}^+ < \mathrm{Mg}^{2^+} < \mathrm{Ca}^{2^+}$.

Анионы при обмене на сильно диссоциирующих анионитах образуют ряд в виде

$$F^- < OH^- < Cl^- < H_2PO_4^- < NO_3^- < I^- < SO_4^{2-}$$
.

Основные анионы природных вод характеризуются следующим рядом селективности: $HSiO_3^- < HCO_3^- < Cl^- < SO_4^-$, т.е. анионы слабых кислот сорбируются анионитами слабее, чем анионы сильных кислот.

Количественно селективность может быть выражена через коэффициент селективности $T_{A/B}$:

$$T_{A/B} = \frac{q_A/q_B}{C_A/C_B} = \frac{q_A C_B}{q_B C_A},\tag{4.3}$$

где q и C — эквивалентные концентрации обменивающихся ионов A и B в ионите и в растворе.

Коэффициент селективности зависит от свойств ионитов, концентрации и природы адсорбируемых ионов, температуры. Его обычно определяют на основании экспериментальных изотерм адсорбции, при этом по оси абсцисс откладывают относительную концентрацию ионов A и B в растворе (C), по оси ординат — относительное содержание этих ионов в ионите (q). Например, для какой-то точки M (рис. 4.4), лежащей на изотерме адсорбции, абсцисса BM соответствует C_A , абсцисса MN — C_B , ордината MD — q_A , ордината EM — q_B . Исходя из (4.3), коэффициент селективно-

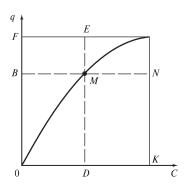


Рис. 4.4. Графическое определение коэффициента селективности по изотерме адсорбции

сти $T_{A/B}$ равен отношению площади прямоугольника $M\!N\!K\!D$ к площади прямоугольника $F\!E\!M\!B$.

Уравнение (4.3) применимо только к равновесному состоянию системы ионит — раствор. В производственных условиях, когда раствор фильтруется через слой ионита, равновесия не достигают из-за влияния кинетических факторов, т.е. *скорости ионного обмена*. Понятия, связанные со скоростью обменных процессов, можно проиллюстрировать с помощью рис. 4.5, на котором показана схема взаимодиффузии на зерне ионита в H-форме при обмене в динамических условиях

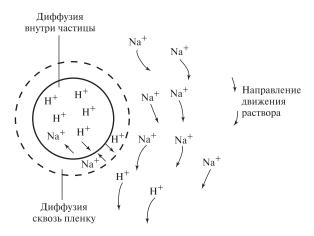
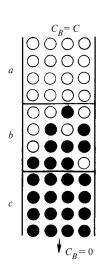


Рис. 4.5. Схема диффузии ионов сквозь пленку и внутри зерна

с ионами натрия. Зерно RН окружает статический слой раствора, известный как пленка Нернста толщиной от 10^{-2} до 10^{-3} см, в котором перемещение ионов происходит только при диффузии. Диффузия сквозь пленку и внутри зерна ионита происходит при разных скоростях, поэтому определить скорость обмена могут эти два процесса.

Более медленный процесс контролирует общую скорость ионного обмена. При высоких концентрациях ионов в растворе (более 0,2 н) лимитирующей является внутридиффузионная кинетика, при обработке природных вод с солесодержанием менее 1 г/дм³, т.е. при низком градиенте концентраций в неподвижной пленке Нернста, скорость ионного обмена определяется внешнедиффузионной кинетикой. Скорость ионного обмена (скорость истощения) при исчерпании 50 % обменной емкости обычно составляет несколько десятков секунд.

Протекая через ионит, первоначально насыщенный ионами A (рис. 4.6), обрабатываемый раствор, содержащий ионы B, будет постоянно контактировать с новыми слоями свежего (неиспользованного) ионита. Со временем верхние слои ионита отдадут все ионы A и потеряют свою ионообменную способность, они как бы истощатся (зона a). Вследствие этого переходная зона, в которой происходит ионный обмен (зона b), будет все дальше и дальше перемещаться вниз по слою. При определенных условиях эта зона достигает стационарной ширины. Распределение концентраций обменивающихся ионов в этой зоне носит название ϕ ронта ϕ ильтрования. В нижних



слоях (зона c) ионит еще полностью насыщен ионами A. Когда нижняя граница переходной зоны достигнет конца слоя ионита, наступит n иона B в фильтрат, что служит обычно сигналом для отключения фильтра на регенерацию.

В зависимости от коэффициента селективности обменивающихся ионов может сформироваться острый фронт фильтрования, который переносится параллельно, или размытый (диффузный), расширяющийся при движении по высоте слоя ионита. Кривая, показывающая зависимость концентрации примесей в фильтрате от времени работы фильтра (или объема пропущенного через фильтр раствора),

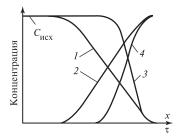
Рис. 4.6. Схема ионообменного процесса в ионитном фильтре:

lacktriangle — ионит, насыщенный ионами A; O — то же ионами B

Рис. 4.7. Фронты фильтрования и выходные кривые в ионитных фильтрах:

I — диффузный фронт фильтрования; 2 — выходная кривая при диффузном фронте; 3 — острый фронт фильтрования; 4 — выходная кривая при остром фронте; x — высота слоя ионита; τ — время работы фильтра

носит название *выходной кривой*. Примеры выходных кривых при остром и диффузном фронтах фильтрования приведе-



ны на рис. 4.7. От вида кривой фронта фильтрования зависит степень использования обменной емкости при работе фильтра, поэтому при обосновании ионообменной технологии иониты подбирают так, чтобы сорбция наиболее важных ионов в водоподготовке происходила при остром фронте фильтрования.

На формирование фронта фильтрования влияют также гидродинамические процессы, определяемые скоростью фильтрования, структурой зернистого слоя, конструкцией дренажных устройств и рядом других факторов. На сайте www.vpu.ru в Mathcad-документе с именем Front_lonit.mcd строятся кривые фронтов фильтрования и выходные кривые для различных изотерм адсорбции.

4.2. Технологические характеристики ионитов

Качество ионитов характеризуется рядом физических и химических свойств, которые определяют эффективность и экономичность ионообменных технологий. К основным физическим свойствам ионитов относятся: гранулометрический состав (размер зерен), насыпная масса, механическая прочность и осмотическая стабильность, структура ионита и степень набухания в водных растворах.

К химическим свойствам относятся в первую очередь химическая стойкость, кислотность (для катионитов) или основность (для анионитов), обменная емкость, удельный расход реагентов и отмывочной воды при заданной глубине удаления из воды поглощаемых ионов, термическая и радиационная стойкости.

Крупность зерен промышленных ионитов находится в пределах 0,3—1,5 мм, при этом по данным ситового анализа до 80 % объема ионитов представлено зернами диаметром 0,5—1,0 мм. Их гранулометрический состав определяет отсутствие выноса мелких фракций при взрыхляющей промывке слоя до начала движения более крупнозернистых нижних слоев материала. Кроме того, фракционный со-

став ионитов характерен для их использования в фильтрах насыпного типа с учетом скорости ионного обмена и потерь давления в слое.

Кроме полидисперсных ионитов в настоящее время на ВПУ используются монодисперные иониты различных типов, у которых 90 % зерен не выходят за пределы интервала ± 10 % среднего размера. Узкий интервал распределения зерен по размерам способствует улучшению технологических и гидравлических характеристик таких ионообменных материалов.

Насыпная масса ионита, т/м 3 или кг/дм 3 , характеризуется массой единицы его объема. Различают насыпную массу ионита в воздушносухом $\gamma_{\rm c}$, а также во влажном $\gamma_{\rm B}$ состояниях, понимая под этим массу воздушно-сухого ионита в единице объема и массу влажного набухшего материала в единице объема. Значение $\gamma_{\rm c}$ используется при определении размера склада ионитов, значение $\gamma_{\rm B}$ — для расчета загрузки фильтра.

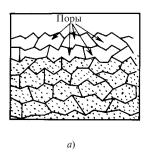
Степень (коэффициент) набухания $k_{\rm H}$ определяется следующим отношением:

$$k_{\rm H} = \gamma_{\rm c} / \gamma_{\rm R},\tag{4.4}$$

где $k_{\rm H}$ и $\gamma_{\rm B}$ не являются постоянными величинами для конкретного ионита, так как зависят от его ионной формы, pH, состава примесей воды и других факторов, принимая значения от 1,1 до 1,6—1,9.

Механическая прочность и осмотическая стабильность зерен ионита влияют на потери материала в течение нескольких лет его эксплуатации. Под механической прочностью подразумевают истираемость ионитов. Осмотическая стабильность связана с периодическим набуханием и сжатием зерен ионитов в процессе их эксплуатации под воздействием осмотического давления воды, в результате которого зерна ионитов испытывают знакопеременные нагрузки, приводящие к образованию микротрещин и в пределе к раскалыванию зерна ионита. Механическую прочность и осмотическую стабильность ионитов оценивают по результатам экспериментов. Годовой износ отечественных ионитов, используемых в различных установках для очистки природных вод и конденсатов, колеблется от 10 до 35 %, что требует досыпки материалов в фильтры и замены ионитов после определенного срока их эксплуатации.

При получении ионитов полимеризационного типа из-за неравномерности распределения сшивающего агента [дивинилбензола (ДВБ)] в матрице получаются участки с различной плотностью «сшивки». Например, материалы со средним содержанием ДВБ 8 %



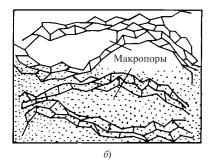


Рис. 4.8. Схемы матриц ионитов гелевой (а) и макропористой (б) структур

могут иметь локальные участки, где количество ДВБ составляет более 20 %, а также менее 4 %, что влияет на пористость матрицы и соответственно на ее прочность. Для повышения прочности при синтезе специальными приемами внутри матрицы создаются макропористые каналы с упорядоченной структурой с диаметром пор около 100 нм. Иониты, содержащие подобные каналы, называются макропористыми, в то время как иониты с натуральной пористостью носят название гелевых (рис. 4.8). У последних диаметр пор составляет около 1 нм. Макропористые иониты имеют высокие механическую прочность и осмотическую стабильность.

Химическая стойкость матрицы ионитов определяется степенью межмолекулярных связей, достаточной для обеспечения ее нерастворимости. Новый ионит при эксплуатации может кратковременно выделять небольшое количество полимера с короткими цепями или другими растворимыми веществами, окрашивающими первые порции фильтрата. Присутствие окислителей в обрабатываемой воде может приводить к разрушению межмолекулярных связей и возникновению растворимой фазы. В этих условиях целесообразно использовать макропористые иониты. При нормальных условиях срок службы ионитов может достигать 10 лет и более без ухудшения их химических свойств.

Обменная емкость является важнейшей технологической характеристикой ионитов. Способность к ионному обмену определена, как известно, наличием в ионитах функциональных групп, которые у катионитов носят кислотный характер: $-SO_3H$ (сульфогруппа), -COOH (карбоксильная группа), у анионитов — основной. Монофункциональные катиониты, содержащие сульфогруппы, являются сильнокислотными (сильно диссоциирующими), а содержащие карбоксиль-

ные группы, — слабокислотными (слабо диссоциирующими). Сильнокислотные катиониты (например, КУ-2-8) обмениваются ионами практически при любых значениях рН среды, так как их функциональные группы диссоциируют, как и сильные кислоты, при любых значениях рН. Слабокислотные функциональные группы в кислой среде практически остаются в недиссоциированном состоянии, что резко уменьшает способность карбоксильных катионитов (типа КБ) к ионному обмену в таких условиях, поэтому их рекомендуется применять при обработке растворов с рН ≥ 7. Отечественный катионит сульфоуголь содержит оба типа функциональных групп, поэтому его относят к среднекислотным катионитам.

Функциональными группами анионитов являются различные амины ($-\mathrm{NH}_2$, $=\mathrm{NH}$, $\equiv\mathrm{N}$), расположенные в порядке возрастания их основности, а также четвертичные аммониевые основания ($-\mathrm{NR}_3\mathrm{OH}$). При присоединении первых трех групп образуются слабоосновные аниониты, а группа $-\mathrm{NR}_3\mathrm{OH}$ придает аниониту сильноосновной характер. Аминогруппы способны присоединять ион водорода с образованием комплексов $-\mathrm{NH}_3$, $=\mathrm{NH}_2$ (потенциалообразующих ионов) с последующим получением диффузного слоя противоионов. Из-за низкой основности функциональных аминогрупп слабоосновные аниониты работоспособны лишь в кислых средах и могут осуществлять ионный обмен только с анионами сильных кислот ($\mathrm{C1}^-$, SO_4^{2-} , NO_3^-).

Сильноосновные (сильно диссоциирующие) аниониты с группой $-NR_3OH$ вступают в обменные реакции с анионами как сильных, так

и слабых кислот (например, HCO_3^- , $HSiO_3^-$) в широкой области значений рН. Среди сильноосновных анионитов различают аниониты типа 1 с функциональной группой $-N(CH_3)_3OH$ и типа 2 с группой $-N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot CH_2OH)OH$. Их различия состоят в том, что анионит

типа 2 хуже поглощает анион HSiO_3^- , но имеет более высокую обменную емкость и лучшую регенерируемость по сравнению с анионитом типа 1.

Возвращаясь к понятию «обменная емкость» ионитов, отметим, что на практике различают *полную* и *рабочую* обменные емкости. Полная обменная емкость ионита, выраженная в эквивалентах на единицу объема смолы, определяется числом привитых к матрице

типичные полные обменные емкости катионитов и анионитов различных типов	
Тип ионита	E_{Π} , г-экв/м ³
Сильнокислотный катионит, содержащий 8 % ДВБ, гелевого типа	1800
Слабокислотный катионит гелевого типа	3500
Сульфоуголь	500
Сильноосновный анионит:	
типа 1	1000
типа 2	1300
Слабоосновный анионит	2600

Таблица 4.2 Типичные полные обменные емкости катионитов и анионитов различных типов

функциональных групп. Примерные значения полных обменных емкостей E_{π} для ионитов различных типов приведены в табл. 4.2.

Как видно из табл. 4.2, слабо диссоциирующие катиониты и аниониты характеризуются более высокой полной обменной емкостью по сравнению с сильно диссоциирующими ионитами, что определяет их использование в схемах ВПУ.

При работе ионитных фильтров фильтрование прекращается обычно в момент, когда концентрация поглощаемого иона в обработанном растворе достигнет заданного весьма малого значения, надежно определяемого аналитически. В этом случае обменная емкость ионита определяется как рабочая. Если фильтрование заканчивается в момент проскока поглощаемого иона при его концентрации, немного отличающейся от средней за фильтроцикл, то такая обменная емкость ионита будет называться емкостью «до проскока». На практике значения рабочей и «до проскока» обменных емкостей ионитов достаточно близки и их можно принимать равными друг другу.

Соотношения между полной, рабочей и «до проскока» обменными емкостями можно продемонстрировать с помощью выходной кривой ионитного фильтра, построенной при динамических условиях (рис. 4.9). На этом рисунке полное количество поглощенных фильтром ионов характеризуется моментом выравнивания концентраций поглощаемого иона, т.е. площадью фигуры 1235; количество поглощенных ионов «до проскока» — площадью прямоугольника 1237, количество поглощенных ионов в рабочем цикле — площадью фигуры 1246. По выходной кривой можно рассчитать значение рабочей обменной емкости ионита $E_{\rm p}$, г-экв/м 3 , загруженного в фильтр,

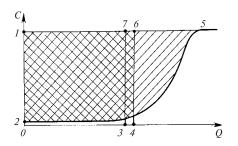


Рис. 4.9. Выходная кривая ионитного фильтра:

1 — исходная концентрация удаляемого иона; 2 — концентрация удаляемого иона в фильтрате; 3 объем обработанного раствора «до проскока»; 4 — объем обработанного раствора за рабочий цикл

по известным характеристикам фильтра (f — площадь сечения, м^2 ; h — высота слоя ионита, м), исходной концентрации $C^{\text{исх}}$, концентрации фильтрата C_{ϕ} , г-экв/м^3 , и количеству обработанной воды за фильтроцикл Q, м^3 :

$$E_{\rm p} = \frac{(C^{\rm MCX} - C_{\rm \phi})Q}{fh}.$$
 (4.5)

Значения рабочей обменной емкости некоторых ионитов, используемых в схемах ВПУ, приведены в табл. 4.3.

Значение рабочей обменной емкости ионита не является постоянным, так как оно зависит от концентрации и вида улавливаемых из воды ионов, соотношения солевых компонентов в обрабатываемой воде, значения рН, момента отключения ионитного фильтра на регенерацию, высоты слоя ионита, скорости фильтрования, удельного расхода регенерирующего реагента и других факторов. Мath-cad-функции, возвращающие значения рабочих обменных емкостей различных ионитов в зависимости от условий регенерации и состава обрабатываемой воды, хранятся на сайте www.vpu.ru в Mathcad-документах с именами Ep_SU.mcd, Ep_AH_31.mcd и Ep_AB_17.mcd.

Термическая и радиационная устойчивости ионитов связаны с воздействием каждого из этих факторов на матрицу и функциональные группы, в результате чего может происходить разрушение матрицы ионита (деструкция цепей сополимера) или отщепление функциональных групп от каркаса ионита (деградация ионита). Оба этих процесса приводят к потери обменной емкости и загрязнению фильтрата продуктами разложения ионитов. Поэтому для каждого типа ионита существуют температурный предел длительного использования (например, для катионита КУ-2-8 он равен 100 °C, для анионита АВ-17 — 40 °C) и предельная доза облучения, поглощен-

700

800

750

420

400

400

При ОН-катионировании Страна-из-При Н-катио-При Nа-катио-Ионит готовитель нировании нировании по SiO₂²⁻ по С1 Катиониты: сульфоуголь Россия 250 400 КУ-2-8 Россия 800 800 КБ-4 Россия 1300 1500 амберлайт IR-120 CIIIA 800 800 леватит 5100 ΦΡΓ 800 850 Аниониты: AH-31 Россия 1050

Таблица 4.3 Примерные значения рабочей обменной емкости ионитов

ного ионообменным материалом при очистке радиоактивно загрязненных вол.

Россия

CIIIA

ΦΡΓ

AB-17

амберлайт IRA-400

леватит М-600

Органопоглощение. Загрязнение поверхностных вод органическими веществами природного происхождения (гуминовыми и фульвовыми кислотами и их солями) и органическими соединениями, поступающими в водоемы с неочищенными бытовыми, производственными и сельскохозяйственными стоками, связано с возникновением ряда проблем. Во-первых, органические вещества обычно не полностью удаляются в системах водоподготовки и поступают с добавочной водой в пароводяной тракт, где их присутствие вызывает коррозионное повреждение оборудования ТЭС. Во-вторых, аниониты, используемые в схемах ВПУ, подвергаются постепенному необратимому загрязнению органикой с большой молекулярной массой, что приводит к снижению рабочей обменной емкости анионитов, увеличению расходов реагентов и воды на собственные нужды, повышению солесодержания обессоленной воды. Отмеченная проблема усугубляется стремлением к замене исходной для ВПУ дорогостоящей водопроводной воды, подвергнутой на водопроводных станциях коагуляции и осветлению, на природную поверхностную воду.

Поглощение органических веществ анионитами определяется действием двух различных сил:

- 1) электростатическим взаимодействием положительно заряженной матрицы анионита с отрицательно заряженным анионом органической кислоты (силы Кулона), что аналогично типичным ионообменным процессам;
- 2) межмолекулярным притяжением (силы Ван-дер-Ваальса) между ароматическими циклами, входящими в состав структуры анионита и молекулы органических загрязнений.

Значение сил Ван-дер-Ваальса зависит от химической природы матрицы анионита. Аниониты на полистирольной основе характеризуются гидрофобностью матрицы, поэтому силы притяжения для них имеют большое значение. При синтезе специальных анионитов на полиакриловой основе с гидрофильными свойствами матрицы (типов Амберлайт IRA-67 и Пьюролайт А-860) молекулярные силы притяжения в рассматриваемой системе из-за прослойки воды получаются существенно меньшими, чем для полистирольных анионитов. Это облегчает удаление поглощенных органических загрязнений из акриловых анионитов и дает возможность большего накопления органики в анионите за межрегенерационный период.

Исследования анионитов типов Амберлайт и Пьюролайт позволили определить предельную *органопоглощающую* способность анионитов, восстанавливающуюся при традиционной регенерации, в зависимости от состава и структуры матрицы. Так, предельная органическая нагрузка на сильноосновный полистирольный анионит гелевого типа не должна превышать $0.25~{\rm rO_2/дm^3}$ по перманганатной окисляемости, на сильноосновный анионит макропористой структуры — $1.0~{\rm rO_2/дm^3}$ и на слабоосновный анионит гелевого типа на акриловой основе — $6.0~{\rm rO_2/дm^3}$. Приведенные данные позволяют определить длительность фильтроцикла анионитного фильтра, служащего для удаления органических загрязнений.

Пример 4.1. Определите длительность цикла фильтровальной установки по удалению органических загрязнений при следующих исходных данных: диаметр фильтра $d_{\phi}=2,6$ м; высота слоя анионита h=2,0 м; тип анионита — слабоосновный анионит акрилового типа; скорость фильтрования w=20 м/ч; перманганатная окисляемость обрабатываемой воды OK=5,0 мг O_2 /дм 3 .

Решение:

1) площадь фильтрования

$$f = 0.785 \cdot 2.6^2 = 5.3 \text{ m}^2$$
;

2) объем анионита в фильтре

$$V_{\rm ah} = 5.3 \cdot 2 = 10.6 \text{ m}^3;$$

3) органопоглощающая способность слоя акрилового анионита, загруженного в фильтр, равна

$$10.6 \cdot 6 \cdot 10^3 = 63.6 \cdot 10^3 \text{ rO}_2;$$

4) количество обработанной (освобожденной от органических загрязнений) воды за фильтроцикл

$$Q = \frac{63.6 \cdot 10^3}{5.0} = 12720 \text{ m}^3;$$

5) часовая производительность фильтра

$$Q_{\rm H} = 5.3 \cdot 20 = 106 \, \text{m}^3/\text{y};$$

6) длительность фильтроцикла составляет

12720/106 = 120 ч.

4.3. Технология ионного обмена

В технологии водоподготовки применяются два основных процесса для удаления из воды ионизированных примесей: катионирование и анионирование. В зависимости от обменного иона процессы и аппараты называют: Nа-катионирование, Na-катионитный фильтр; Н-катионирование, Н-катионитный фильтр; ОН-анионирование, ОН-анионитный фильтр. Соответственно называются фильтраты, полученные в этих процессах: Na-катионированная вода, Н-катионированная вода, ОН-анированная вода и т.п. Процесс Na-катионирования имеет самостоятельное значение и используется для умягчения воды, в то время как процессы H- и OH-ионирования реализуются совместно в схемах обессоливания воды.

Н-катионирование может осуществляться в схемах Н—Na-катионирования воды. Процессы ионирования воды на водоподготовительных установках реализуются в насыпных ионитных фильтрах раздельного и смешанного действий.

Nа-катионирование. Этот процесс применяют для умягчения воды путем фильтрования ее через слой катионита в натриевой форме. При этом ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , обусловливающие жесткость исход-

ной воды (далее ионы жесткости), задерживаются катионитом в обмен на эквивалентное количество ионов Na^{2+} :

$$2RNa + Ca^{2+} \rightleftharpoons R_2Ca + 2Na^+; \tag{4.6}$$

$$2RNa + Mg^{2+} \rightleftharpoons R_2Mg + 2Na^+. \tag{4.7}$$

где R — матрица с фиксированными зарядами без обменного иона, считающаяся одновалентной.

При надлежащих условиях регенерации фильтра остаточная жесткость фильтрата при Na-катионировании может быть получена на уровне 5—10 мкг-экв/дм 3 , что является определяющим при реализации этого процесса.

Анионный состав Na-катионированной воды остается неизменным, поэтому карбонатная жесткость исходной воды изменяется в соответствии со следующей реакцией:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaR \rightarrow R_2Ca + 2NaHCO_3.$$
 (4.8)

Гидрокарбонат натрия, попадая с добавочной водой в котел, превращается в конечном итоге в гидроксид натрия в соответствии с реакциями

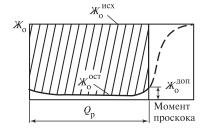
$$2NaHCO_3 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O, \tag{4.9}$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NaOH + CO_2\uparrow,$$
 (4.10)

который может инициировать щелочную коррозию.

Неизменность значения щелочности при Na-катионировании является основным недостатком этого процесса, поэтому он может иметь самостоятельное значение только при подготовке воды для подпитки теплосети и добавочной воды для котлов низкого и среднего давлений при сравнительно низкой щелочности исходной воды. Второй недостаток рассматриваемой технологии определяется увеличением массовой концентрации катионов, так как эквивалентная масса ионов Na^+ (23 единицы) выше, чем эквивалентная масса ионов Ca^{2+} (20 единиц) и Mg^{2+} (12 единиц). Напомним, что ионный обмен характеризуется эквивалентностью, поэтому из воды удаляются ионы с меньшей эквивалентной массой (Ca^{2+} , Mg^{2+}), а их место занимает ион натрия с большей эквивалентной массой.

Процесс умягчения при Na-катионировании заканчивается при наступлении проскока жесткости (рис. 4.10), после чего истощенный катионит в фильтре надо регенерировать, т.е. восстанавливать его способность к обмену ионами. Регенерацию истощенного катионита



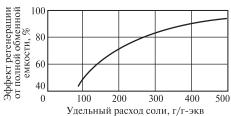


Рис. 4.10. Выходная кривая Na-катионитного фильтра

Рис. 4.11. Влияние расхода соли на эффект регенерации катионита

проводят пропуском через него 6—10 %-ного раствора NaCl. Вследствие относительно большой концентрации ионов Na^+ в регенерационном растворе происходит замена ими поглощенных ранее катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} по реакциям:

$$R_2 \text{Ca} + n \text{Na}^+ \rightleftharpoons 2R \text{Na} + \text{Ca}^{2+} + (n-2) \text{Na}^+;$$
 (4.11)

$$R_2 \text{Mg} + n \text{Na}^+ \rightleftharpoons 2R \text{Na} + \text{Mg}^{2+} + (n-2) \text{Na}^+,$$
 (4.12)

где n — избыток NaCl против его стехиометрического количества.

Несмотря на то, что процесс обмена ионов, в том числе и при регенерации ионита, характеризуется эквивалентностью, для качественной регенерации ионитов расход реагента выбирается с определенным избытком n. При подаче раствора соли в фильтр лучше будет отрегенерирован лобовой катионит, контактирующий со свежим раствором. По мере прохождения раствора в глубинные части катионита условия регенерации будут ухудшаться вследствие повышения концентраций в регенерационном растворе ионов ${\rm Ca}^{2+}$ и ${\rm Mg}^{2+}$, вытесненных из верхних слоев катионита при обеднении регенеранта ионами ${\rm Na}^+$. Аналогичное действие проявляется за счет загрязнения раствора технической соли NaCl ионами ${\rm Ca}^{2+}$ и ${\rm Mg}^{2+}$.

Эффект повышения обменной емкости с увеличением расхода соли при регенерации показан на рис. 4.11, из которого следует, что эффект прироста обменной емкости с увеличением расхода более 300 г/г-экв заметно снижается. Поясним, что 300 г NaCl на 1 г-экв вытесняемых ионов жесткости при эквивалентной массе NaCl, равной 58,5 г, соответствует 300/58,5 = 5,13 г-экв избытка соли, т.е. n = 5,13 г-экв/г-экв. На практике расход соли на регенерацию принимают в пределах 120-140 г/г-экв по экономическим и экологиче-

ским соображениям, поэтому рабочая обменная емкость $E_{\rm p}$ не достигает значений полной. Ограничение расхода соли позволяет уменьшить ее количество в сточных регенерационных водах, так как непосредственно на вытеснение из катионита 1 г-экв поглощенных ионов расходуется 1 г-экв ионов натрия. Таким образом, в сточных водах для рассматриваемых условий (n=2,4 г-экв/г-экв = 140 г/г-экв) на каждый вытесненный 1 г-экв ионов ${\rm Ca}^{2+}$ и ${\rm Mg}^{2+}$ будет приходиться 1,4 г-экв ионов ${\rm Na}^{+}$ и 2,4 г-экв ионов ${\rm Cl}^{-}$.

Эффект регенерации катионита при выбранном расходе реагента повышается с увеличением продолжительности контакта раствора соли с катионитом, поэтому скорость пропуска регенерационного раствора должна быть в пределах 4—6 м/ч при высоте слоя катионита 1,5—2,0 м. Скорость ниже 4,0 м/ч не рекомендуется по гидродинамическим условиям работы фильтра.

Регенерацию ионита в фильтрах можно проводить несколькими способами, которые отличаются друг от друга направлениями потоков обрабатываемой воды и регенерационного раствора. При совпадении направлений этих потоков, подаваемых обычно сверху вниз, регенерацию называют прямоточной, такая регенерация создает невыгодные условия для процесса умягчения из-за распределения ионов Na⁺ и ионов жесткости в слое отрегенерированного материала (рис. 4.12, *a*). На выходе из слоя катионита умягчаемая вода, в кото-

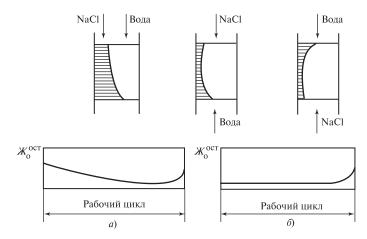


Рис. 4.12. Характер изменения остаточных концентраций ионов ${\rm Ca}^{2+}$ и ${\rm Mg}^{2+}$ в слое катионита и остаточная жесткость фильтрата при прямоточной (a) и противоточной (δ) регенерациях

рой резко снижена концентрация ионов жесткости, проходит через участки плохо отрегенерированного катионита и поэтому не может глубоко умягчаться. Кроме того, такое обстоятельство может привести к переходу некоторой части ионов жесткости из катионита в воду. При противоточной регенерации регенерационный раствор подается в направлении, противоположном потоку обрабатываемой воды, при этом наиболее полно регенерируются выходные (по воде) слои катионита (рис. 4.12, б). Это позволяет не только сохранить постоянное значение остаточной концентрации ионов в фильтрате, но и получить фильтрат более высокого качества при сниженных избытках реагента и, следовательно, меньших объемах сточных вод. Эффективная противоточная технология позволяет сократить число ступеней очистки воды за счет повышения качества фильтрата. К недостатку противоточной регенерации относится усложнение конструкции фильтра, связанных с недопущением перемешивания слоев ионита при подаче раствора или воды в нижнюю часть фильтра.

Кроме того, в современных конструкциях противоточных фильтров, особенно при практически полном их заполнении ионитом, более сложными путями реализуется удаление сорбированных слоем взвешенных примесей и измельченных частиц смолы. Это требует более качественной предварительной подготовки воды перед подачей ее на противоточные фильтры.

Для сокращения расхода реагентов с использованием прямоточной технологии регенерации применяют двухступенчатую схему Na-катионирования, т.е. последовательное включение двух фильтров. Фильтр первой ступени регенерируется с относительно небольшим избытком NaCl (n=1,8—2,4), поэтому остаточная жесткость фильтрата получается высокой (около 0,1 мг-экв/дм³). Фильтр второй ступени регенерируется с 6,5—7,5-кратным избытком соли, поэтому остаточная жесткость воды снижается от 100 до 5 мкг-экв/дм³. Технико-экономические расчеты показали, что несмотря на увеличение числа фильтров в двухступенчатой схеме последняя имеет преимущества перед одноступенчатой схемой за счет снижения расхода Na-Cl при равноценном качестве умягченной воды.

Н-катионирование. Обработка воды методом Н-катионирования предназначается для удаления всех катионов из воды с заменой их на ионы водорода. Вода за Н-катионитными фильтрами содержит избыток ионов водорода и вследствие этого имеет кислую реакцию, поэтому эта технология применяется совместно с другими процессами ионирования — Na-катионированием или анионированием. По иному реализуется процесс Н-катионирования с так называемой

«голодной» регенерацией слабокислого катионита, что будет пояснено при описании технологических схем ионитных установок. Обмен катионов при Н-катионировании протекает согласно реакциям:

$$2RH + Ca^{2+} \rightleftharpoons R_2Ca + 2H^+; \tag{4.13}$$

$$2RH + Mg^{2+} \rightleftharpoons R_2Mg + 2H^+; \tag{4.14}$$

$$RH + Na^{\dagger} \rightleftharpoons RNa + H^{\dagger}.$$
 (4.15)

Выделяющиеся ионы H^+ реагируют в обрабатываемой воде с гидрокарбонатными ионами:

$$H^{+} + HCO_{3}^{-} \rightleftharpoons CO_{2} + H_{2}O. \tag{4.16}$$

Остаточная кислотность фильтрата после завершения реакции (4.16) с учетом равенства эквивалентных концентраций катионов и анионов будет соответствовать следующему выражению:

$$C_{\text{H}^{+}} = \left(\sum AH - C_{\text{HCO}_{3}^{-}}\right)_{\text{ucx}} = \left(C_{\text{SO}_{4}^{2-}} + C_{\text{Cl}^{-}}\right)_{\text{ucx}},$$
 (4.17)

что позволяет контролировать полноту обмена ионов при H-катионировании по кислотности и по известным показателям качества поступающей на фильтр воды. При наличии в исходной воде ионов NO_3^- и NO_2^- они также должны быть учтены при расчетной оценке кислотности H-катионированной воды.

Сорбция катионов Ca^{2^+} , Mg^{2^+} и Na^+ ионитом осуществляется в соответствии с расположением этих ионов в ряду селективности ($Ca^{2^+} > Mg^{2^+} > Na^+$), поэтому в слое H-катионита сверху располагается зона поглощения иона Ca^{2^+} , ниже — иона Mg^{2^+} и далее — иона Na^+ . Эти три зоны по мере истощения H-катионита передвигаются одна за другой по направлению к нижней границе слоя ионита, и первым обнаружится проскок иона Na^+ .

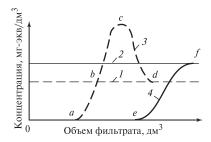
В работе Н-катионитного фильтра можно выделить два основных периода (рис. 4.13):

1) полное поглощение всех катионов (абсцисса 0a). Фильтрат имеет кислотность, равную $\left(C_{\text{Cl}}^- + C_{\text{SO}_4^{2-}}\right)_{\text{исх}}$. В точке a наблюдает-

ся проскок ионов Na+;

Рис. 4.13. Изменение качества Н-катионированной воды:

I — концентрация ионов Na^+ в исходном растворе; 2 — жесткость исходного раствора; 3 — концентрация ионов Na^+ в фильтрате; 4 — жесткость фильтрата; точки: a — проскок Na^+ ; b — отсутствие поглощения Na^+ ; c — максимум вытеснения Na^+ из катионита; d — окончание вытеснения Na^+ ; e — начало проскока жесткости; f — выравнивание жесткости в фильтрате и исходном растворе



2) появление нарастающей концентрации ионов Na^+ . В этот период концентрация ионов Na^+ постепенно возрастает, а кислотность начинает снижаться за счет уменьшения количества вытесняемых ионов H^+ . К моменту достижения начального содержания ионов Na^+ в исходной воде их поглощение прекращается, но происходит обмен в катионите ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} исходной воды на сорбированные катионитом ионы Na^+ до их полного вытеснения. В этот момент (точка e) появляется проскок жесткости.

Параллельно с указанными выше изменениями концентрации катионов кислотность фильтрата после проскока ионов Na^+ сначала уменьшается и достигает нуля, затем появляется возрастающая щелочность, достигающая исходных значений при обмене ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на ионы Na^+ . Эффект умягчения воды при H-катионировании обычно столь же полный, что и при Na -катионировании.

Работа фильтра до проскока ионов ${\rm Na}^+$ или ионов жесткости зависит от технологической схемы его использования, соответственно изменяется его рабочая обменная емкость при работе в этот период.

Для регенерации истощенного H-катионита по технико-экономическим соображениям в условиях России используется обычно ${\rm H_2SO_4}$ с концентрацией 1,0—1,5 % (на некоторых установках применяются HCl и HNO₃). Процесс регенерации характеризуется следующими реакциями:

$$R_2 \text{Ca} + n\text{H}^+ \rightleftharpoons 2R\text{H} + \text{Ca}^{2+} + (n-2)\text{H}^+;$$
 (4.18)

$$R_2 \text{Mg} + n \text{H}^+ \rightleftharpoons 2R \text{H} + \text{Mg}^{2+} + (n-2) \text{H}^+;$$
 (4.19)

$$RNa + nH^{+} \rightleftharpoons RH + Na^{+} + (n-1)H^{+}.$$
 (4.20)

Ограничение концентрации раствора H_2SO_4 связано с возможностью выделения на зернах регенерируемого катионита трудно растворимого $CaSO_4$, т.е. его *загипсовывания*. Следующим способом для борьбы с загипсовыванием катионита является ограничение времени контакта регенерационного раствора с катионитом, что реализуется на практике увеличением скорости пропуска 1,5 %-ного раствора H_2SO_4 до не менее 10 м/ч.

Расход реагента существенно снижается, а качество фильтрата повышается при применении противоточной регенерации ионитного фильтра, схема которого приведена на рис. 4.14.

Конструкция фильтра, изготавливаемого на ТКЗ, предусматривает, кроме верхнего и нижнего распределительных устройств, также среднее и блокирующее РУ, расположенные соответственно на глубине 0,3 м и у входной поверхности слоя ионита. Среднее распреде-

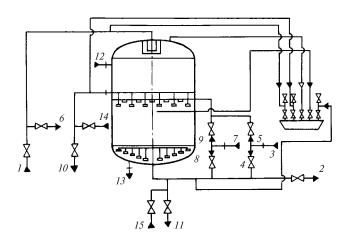


Рис. 4.14. Схема противоточного ионитного фильтра типа ФИПр:

1 — подвод исходной воды; 2 — отвод обработанной воды; 3—5 — подводы промывочной воды соответственно общий, в нижнее распределительное устройство (РУ) и в блокирующее РУ; 6 — отвод промывочной воды; 7—9 — подводы регенерационного раствора соответственно общий, в нижнее РУ и в блокирующее РУ; 10, 11 — дренажи; 12 — гидрозагрузка; 13 — гидровыгрузка; 14, 15 — подводы воды для взрыхления в среднее и нижнее РУ

лительное устройство предназначено для равномерного сбора отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды, подаваемых через нижнее (80 %) и блокирующее (20 %) РУ. Блокирующее РУ служит для подвода раствора реагента или отмывочной воды, используемых для регенерации и зажатия блокирующего слоя ионита. Взрыхлению подвергается только блокирующий слой ионита, а через 10—20 фильтроциклов взрыхляется весь слой.

Промежуточным вариантом между противоточной и прямоточной регенерациями является двухпоточно-противоточная регенерация, осуществляемая в фильтре, представленном на рис. 4.15. Среднее РУ фильтров, загруженных анионитом или катионитом, заглублено в них на 0,6 и 1,0 м соответственно. Конст-

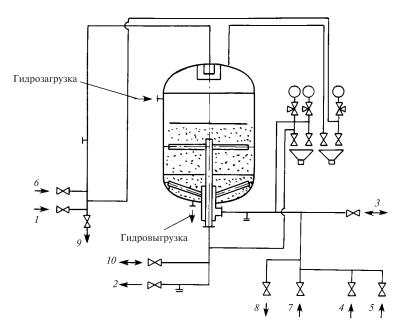


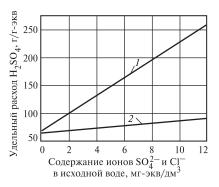
Рис. 4.15. Схема двухпоточно-противоточного ионитного фильтра типа ФИПр-2П:

1 — подвод исходной воды; 2 — отвод обработанной воды или отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды; 3 — подвод исходной воды или отвод обработанной воды; 4 — подвод регенерационного раствора; 5 — подвод воды для взрыхления; 6 — подвод регенерационного раствора и отмывочной воды; 7 — подвод отмывочной воды; 8 — отвод отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды; 9 — дренаж; 10 — подвод взрыхляющей воды, дренаж

рукция двухпоточно-противоточного фильтра позволяет использовать его как в режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации, так и в режиме двухпоточного фильтрования и однопоточной регенерации. При любом режиме работы в выходном слое ионита осуществляется принцип противоточного ионирования, при котором обрабатываемая вода перед выходом из фильтра соприкасается с хорошо отрегенерированными слоями ионита, благодаря чему обеспечивается высокое качество фильтрата при сокращенных расходах реагентов на регенерацию ионита. При работе фильтра в режиме двухпоточного фильтрования взрыхлению подвергается весь слой ионита, при однопоточном фильтровании — только верхний слой, а взрыхление всего слоя производится через 10—20 фильтроциклов. При режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации 40 % раствора реагента пропускается через верхний слой ионита, 60 % — через нижний. При режиме двухпоточного фильтрования и однопоточной регенерации весь регенерационный раствор проходит через оба слоя ионита сверху вниз.

Значения оптимального удельного расхода серной кислоты в зависимости от содержания в исходной воде ионов ${\rm Cl}^-$ и ${\rm SO}_4^{2-}$, определяющих противоионный эффект, показаны на рис. 4.16 применительно к H-катионитным фильтрам первой ступени при параллельном токе и противотоке. Помимо экономии серной кислоты при противотоке снижается содержание ее в сбросных регенерационных водах, что облегчает нейтрализацию сбросов.

Теоретические представления о динамике ионного обмена в совокупности с обработанными экспериментальными данными позволили обобщить влияние различных факторов на время наступления



проскока заданных концентраций примесей в ионитных фильтрах. Расчетное уравнение для выходной кривой ионирования на катионите КУ-2-8 имеет вил

Рис. 4.16. Удельный расход серной кислоты на регенерацию Н-катионитных фильтров первой ступени в зависимости от содержания ${\rm Cl}^-$ и ${\rm SO}_4^{2-}$ в исходной воде:

1 — параллельный ток; 2 — противоток

$$\tau = \frac{h_{\text{CII}}}{w\beta} - \frac{-\ln \varphi - 1}{0.92 w^{0.5} d_3^{-1.5} \beta^{0.5}},\tag{4.21}$$

где т — время фильтрования до заданного значения проскока, ч; w — скорость фильтрования, м/ч; d_3 — диаметр зерна катионита, мм; $h_{\rm cn}$ — высота слоя катионита, м; $\phi = C_{\varphi}/C_0$; $\beta = C_0/q_0$; C_0 и C_{φ} — концентрации ионов соответственно исходная и в фильтрате; q_0 — концентрация ионов, сорбированных единицей объема катионита.

Уравнение (4.21) получено на кафедре ТВТ МЭИ (ТУ) А.А. Громогласовым.

Анионирование воды ведется в целях замены удаляемых анионов на ион гидроксила. При сочетании ОН-анионирования с Н-катионированием происходит удаление из воды как анионов, так и катионов в обмен на ионы ОН $^-$ и Н $^+$, т.е. осуществляется химическое (ионитное) обессоливание воды. При фильтровании через слой анионита осуществляется сорбция анионов согласно реакциям:

$$ROH + C1^- \rightleftharpoons RC1 + OH^-;$$
 (4.22)

$$2ROH + SO_4^{2-} \rightleftharpoons R_2SO_4 + 2OH^-.$$
 (4.23)

Высокое значение рН в зоне обмена на анионите способствует диссоциации слабых кислот H_2CO_3 и H_2SiO_3 и переводу их в ионизированное состояние, поэтому они также могут участвовать в реакциях анионного обмена, но лишь при использовании сильноосновных анионитов:

$$ROH + H^{+} + HCO_{3}^{-} \rightleftharpoons RHCO_{3} + H_{2}O;$$
 (4.24)

$$ROH + H^{+} + HSiO_{3} \rightleftharpoons RHSiO_{3} + H_{2}O.$$
 (4.25)

С учетом значений обменных емкостей слабоосновных и сильноосновных анионитов ($E_{\rm AH} \geq E_{\rm AB}$), а также способности только последних сорбировать анионы слабых кислот схемы химического обессоливания обычно содержат *две ступени* анионирования: на первой ступени в фильтры загружается слабоосновный анионит, удаляющий ионы ${\rm SO}_4^{2-}$ и ${\rm CI}^{-}$; на второй ступени — сильноосновный анионит, предназначенный главным образом для обескремнивания воды.

Согласно ряду селективности в анионитном фильтре первой ступени сначала проскакивают в фильтрат ионы Cl^- , поэтому время выхода на регенерацию этого фильтра сопоставляют с концентрацией хлоридов; отключение анионитных фильтров второй ступени на регенерацию проводят на основании контроля фильтрата по содержанию кремниевой кислоты.

Регенерация анионитных фильтров производится 4 %-ным раствором NaOH, при этом происходят следующие реакции:

$$RC1 + nOH^{-} \rightleftharpoons ROH + C1^{-} + (n-1)OH^{-}; \tag{4.26}$$

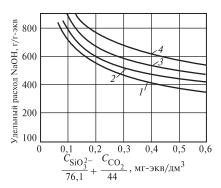
$$R_2 SO_4 + nOH^- \rightleftharpoons 2ROH + SO_4^{2-} + (n-2)OH^-;$$
 (4.27)

$$RHCO_3 + nOH^- \rightleftharpoons ROH + HCO_3^- + (n-1)OH^-;$$
 (4.28)

$$RHSiO_3 + nOH^- \rightleftharpoons ROH + HSiO_3^- + (n-1)OH^-.$$
 (4.29)

Избыток щелочи при регенерации слабоосновных анионитов при поглощении ими анионов сильных кислот в 2 раза больше стехиометрического количества, т.е. равен $80\ r/r$ -экв. Для регенерации анионита, насыщенного анионами кремниевой кислоты, требуется повышенный избыток NaOH (n=10—20), обеспечивающий последующее кремнийсодержание фильтрата на уровне $0,1\ \text{мг/дм}^3$ (рис. 4.17). Для снижения удельного расхода щелочи регенерацию параллельно-точных анионитных фильтров первой и второй ступеней проводят последовательно либо используют противоточную или ступенчато-противоточную технологию.

При проектировании технологии химического обессоливания учитывают, что наличие в Н-катионированной воде свободной углекислоты, более сильной, чем кремниевая, уменьшает кремнеемкость анионита и вызывает более ран-



ний проскок ионов $HSiO_3^-$ в фильтрат. Поэтому перед поступ-

Рис. 4.17. Удельный расход NaOH на регенерацию анионита AB-17 при обескремнивании воды:

I-4 — остаточное кремнийсодержание фильтрата соответственно 0,16, 0,12, 0,10, 0,08 мг/дм³ при расходе NaOH 100, 120, 150, 200 кг/м³

лением H-катионированной воды на слой сильноосновного анионита из нее необходимо возможно более полно удалить ${\rm CO_2}$, для чего в схему включается декарбонизатор. Еще сильнее снижает кремнеемкость анионита наличие в H-катионированной воде ионов ${\rm Na}^+$, так как помимо истощения анионита анионами, уравновешивающими эти катионы, увеличивается концентрация в фильтрате противоионов ${\rm (OH}^-)$, что резко ухудшает глубину обескремнивания воды. С учетом приведенных фактов создаются, как правило, двухступенчатые схемы обессоливания, содержащие основное оборудование, приведенное на рис. 4.18.

Установки двухступенчатого химического обессоливания надежны в работе. Они обеспечивают высокое качество обработанной воды, отвечающее эксплуатационным нормам питательной воды барабанных котлов сверхвысокого давления.

Для очистки добавочной воды для прямоточных котлов и ядерных реакторов применяются трехступенчатые схемы химического

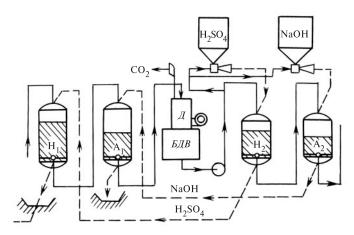


Рис. 4.18. Принципиальная схема двухступенчатого химического обессоливания:

 ${
m H_1}$ и ${
m H_2}$ — катионитные фильтры первой и второй ступеней; ${
m A_1}$ и ${
m A_2}$ — анионитные фильтры первой и второй ступеней с загрузкой соответственно слабоосновными и сильноосновными анионитами; ${\cal J}$ — декарбонизатор; ${\it E}{\it J}{\it B}$ — бак декарбонизованной (частично обессоленной) воды; ${
m H_2SO_4}$ — кислота для регенерации Н-катионитных фильтров; NaOH — едконатриевая щелочь для регенерации ОН-анионитных фильтров

обессоливания, в которых в качестве третьей ступени используются фильтры смешанного действия (ФСД). Загрузка ФСД состоит из смеси (в долях от 2—1 до 1—2) сильнокислотного катионита в H-форме и сильноосновного анионита в ОН-форме. Переходящие в раствор в процессах ионного обмена на чередующихся зернах катионита и анионита ионы ${\rm H}^+$ и ОН $^-$ образуют воду, выводя из зоны ионного обмена противоионы и способствуя этим углублению степени обессоливания воды до остаточной удельной электропроводимости менее 0,2 мкСм/см. Недостаток этой технологии заключается в необходимости тщательного перемешивания и разделения (при регенерации) составных частей смешанной загрузки.

4.4. Оборудование ионитной части водоподготовительных установок

Ионообменная технология очистки воды и конденсатов реализуется в насыпных ионитных фильтрах следующих типов:

- 1) ФИПа I фильтры ионитные параллельно-точные первой ступени;
- 2) ФИПа II фильтры ионитные параллельно-точные второй ступени;
- 3) ФИПр фильтры ионитные противоточные; ФИПр-2П фильтры ионитные двухпоточно-противоточные;
- 4) ФИСДНр фильтры ионитные смешанного действия с наружной (выносной) регенерацией;
- 5) ФИСДВр фильтры ионитные смешанного действия с внутренней регенерацией;
- 6) ФР фильтры-регенераторы для ФИСД с наружной регенерацией.

В условных обозначениях типоразмеров фильтров первое число после буквенных обозначений указывает на диаметр фильтра, м (1,0; 1,4; 2,0; 2,6; 3,0; 3,4), второе — на условное давление, МПа (0,6 или 1,0). Конкретное технологическое предназначение фильтра (катионитный или анионитный) определяется типом загруженного в фильтр ионита. Различия в конструкциях фильтров первого и второго ступеней связаны с расчетными скоростями фильтрования, составляющими соответственно 10—25 и 40—50 м/ч. На рис. 4.19 представлена конструкция фильтра типа ФИПа I. Фильтр состоит из цилиндрического корпуса с эллиптическими верхним и нижним днищами, верхнего и нижнего дренажно-распределительных устройств, трубопроводов с арматурой и контально-измерительных приборов,

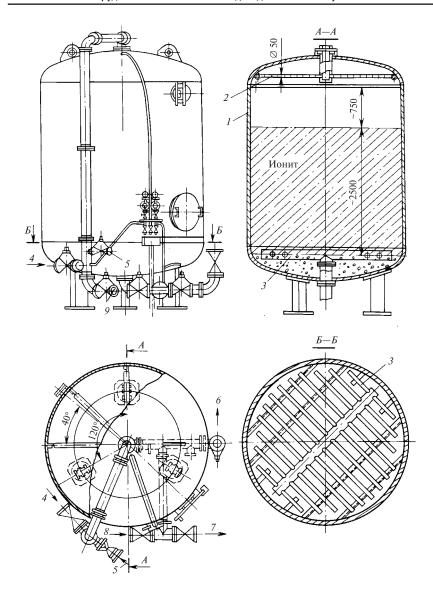


Рис. 4.19. Конструкция фильтра типа ФИПаІ:

1 — корпус; 2, 3 — верхнее и нижнее дренажно-распределительные устройства; 4 — подвод обрабатываемой воды; 5 — подвод регенерационного раствора; 6 — выход фильтрата; 7 — спуск регенерационного раствора и отмывочной воды; 8 — подвод воды для взрыхления; 9 — выход взрыхляющей воды

расположенных по фронту фильтра. Нижнее распределительное устройство, служащее для удержания ионита, отвода фильтрата и распределения взрыхляющей воды, монтируется на бетонной подушке или размещается по типу «копирующие дно». Верхнее распределительное устройство служит для равномерного распределения исходной воды и регенерационных потоков по слою ионита, а также для отвода взрыхляющей воды. Система трубопроводов и арматуры, подключенных к фильтру, обеспечивает проведение всех необходимых технологических операций при его эксплуатации. Нижние распределительные устройства выполняются на основе:

- а) щелевых колпачков производственного предприятия «ТЭКО-ФИЛЬТР» (рис. 4.20, 4.21);
- б) щелевых дренажных устройств желобкового типа (рис. 4.22), изготавливаемых ТКЗ.

Последнее состоит из коллектора, к которому присоединены сборно-распределительные трубы-отводы с заглушенными внешними концами, имеющие по всей длине отверстия диаметром 5—8 мм, обеспечивающие дренажу повышенное сопротивление. Отверстия перекрыты по всей длине трубы общим щелевым желобком с шириной щелей 0,25 мм. Распределительные устройства, расположенные в слое ионитов в фильтрах типов ФИПр, ФИПр-2П, ФИСДВр, представляют собой горизонтальный коллектор с отводами, оснащенными фильтровальными колпачками.

В фильтрах смешанного действия невозможно провести регенерацию смешанного слоя ионитов без его предварительного разделения на слой катионита и слой анионита. Это разделение, а следовательно, и регенерацию можно осуществить двумя способами, причем каждый из них предопределяет необходимую конструкцию фильтра. Согласно первому способу с проведением наружной (выносной) регенерации (рис. 4.23) ионитовая смешанная шихта потоком воды перегружается из рабочего фильтра типа ФИСДНр в первый фильтррегенератор, в котором производится разделение смеси на катионит и анионит гидравлическим путем с учетом разности объемных плотностей ионитов ($\gamma_{\rm kT} > \gamma_{\rm ah}$). Затем анионит гидроперегрузкой направляется во второй фильтр-регенератор. После раздельной регенерации катионит и анионит транспортируются в рабочий ФСД, перемешиваются сжатым воздухом и дополнительно отмываются до почти нейтральной реакции, что позволяет включить фильтр в работу. При таком способе регенерации рабочий фильтр ФИСДНр может эксплуатироваться при скоростях фильтрования до 100 м/ч в системах очистки турбинных конденсатов. Организация наружной регенера-

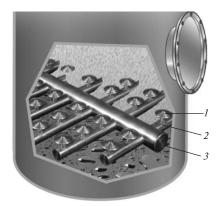


Рис. 4.20. Фрагмент нижнего дренажно-распределительного устройства с щелевыми колпачками:

1 — щелевой колпачок типа ФЭЛ; 2 — отвод; 3 — сборный коллектор



Рис. 4.21. Щелевой колпачок из нержавеющей стали:

1 — корпус; 2 — фильтрующий блок; 3 — присоединительный штуцер

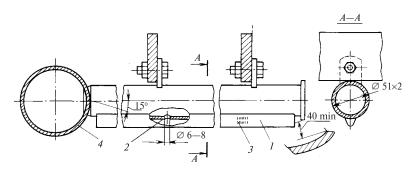


Рис. 4.22. Нижнее дренажно-распределительное устройство желобкового типа:

I — желобок из тонколистовой стали; 2 — отверстия в трубе-отводе; 3 — щели; 4 — коллектор

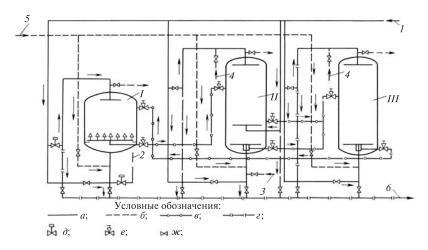


Рис. 4.23. Принципиальная схема установки фильтров смешанного действия с наружной регенерацией:

I — фильтр смешанного действия; II — первый фильтр-регенератор; III — второй фильтр-регенератор; I — подвод турбинного конденсата на обработку; 2 — отвод очищенного конденсата; 3 — подвод регенерационного раствора H_2SO_4 ; 4 — то же NaOH; 5 — подвод сжатого воздуха; 6 — сброс на нейтрализацию стоков; a — конденсат; 6 — воздух; 6 — гидроперезагрузка ионитных материалов; c — дренаж; d — задвижка с приводом; e — клапан шланговый; m — задвижка или клапан

ции исключает попадание регенерационных растворов кислоты и щелочи в обработанный конденсат. На каждые две блочные обессоливающие установки (БОУ) предусматривается один узел регенерации ионитов.

В схемах ВПУ, имеющих существенно меньшую производительность по сравнению с БОУ, применяется другой способ — внутренняя регенерация смешанного слоя. Для осуществления этого способа ФСД должен быть оборудован средней дренажной системой (рис. 4.24). Разделение смеси ионитов осуществляется в самом фильтре, причем после разделения анионит располагается в верхнем слое, а катионит — в нижнем, строго под средней дренажной системой. При регенерации производится подача раствора щелочи сверху, а кислоты снизу с одновременным отводом регенерационных растворов через среднюю дренажную систему. После отмывки слоев ионитов по линиям регенерации производится дополнительная отмывка ионитов, а затем их перемешивание сжатым воздухом.

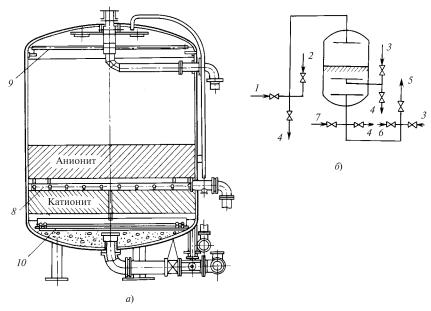


Рис. 4.24. Конструкция (a) и принципиальная схема (б) фильтра смешанного действия с внутренней регенерацией:

1 — подвод обрабатываемой воды; 2 — подвод регенерационного раствора щелочи; 3 — подвод обессоленной воды; 4 — спуск в дренаж; 5 — выход фильтрата; 6 — подвод регенерационного раствора кислоты; 7 — подвод сжатого воздуха; 8 — средняя дренажная система; 9, 10 — верхняя и нижняя дренажные системы

В фильтре ФИСДВр во избежание поломки средней дренажной системы не допускается скорость фильтрования выше 50 м/ч.

Для регенерации ионитных фильтров, установленных на ВПУ и БОУ, предусматривается механизированное реагентное хозяйство, включающее в себя склады реагентов, оборудование для приготовления и подачи к фильтрам регенерационных растворов. Для хранения товарных кислот и щелочей устанавливаются не менее чем две емкости для каждого реагента с учетом наличия на ВПУ их месячного запаса и возможности разгрузки железнодорожной цистерны. Из складских баков реагенты насосом (или сжатым воздухом) перегружаются в баки-мерники, откуда с помощью насосов-дозаторов или эжекторов подаются на регенерацию (рис. 4.25). Часть растворов собственных нужд при регенерации ионитных фильтров собирается в специальные емкости для повторного использования с целью эконо-

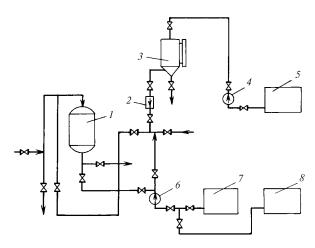


Рис. 4.25. Схема регенерации ионитного фильтра с насосами-дозаторами крепкого реагента:

1 — ионитный фильтр; 2 — насос-дозатор; 3 — бак-мерник крепкого реагента; 4 — насос, перекачивающий крепкий реагент; 5 — бак для хранения крепкого реагента; 6 — насос, перекачивающий раствор из баков повторного использования; 7, 8 — баки повторного использования соответственно регенерационных и промывочных вод

мии товарных реагентов и воды собственных нужд. Окончательная нейтрализация отработанных регенерационных растворов проводится в баках-нейтрализаторах до рH = 6,5—8,5, характерного для природных источников воды.

На Nа-катионитных установках большой производительности обычно применяется «мокрое» хранение соли (рис. 4.26). В приведенной схеме техническая соль в количестве, рассчитанном на двух-, трехмесячную потребность (200—300 т), из вагонов выгружается в железобетонные баки-хранилища (ячейки) и заливается водой. До проведения регенераций насыщенный 26 %-ный отстоенный раствор соли насосом прокачивается через осветлительный фильтр для очистки его от взвешенных примесей и поступает в мерные расходные баки, из которых он забирается водяными эжекторами, разбавляется в них до 6—10 %-ной концентрации и подается в регенерируемый фильтр.

4.5. Технологические схемы ионитных установок

Выбор схем приготовления добавочной и подпиточной вод определяется качеством исходной воды и требуемым качеством обработанной воды, а также условиями экономичности, надежности и ми-

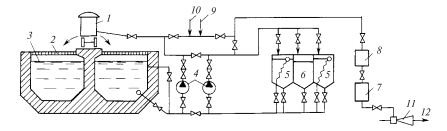


Рис. 4.26. Схема «мокрого» хранения соли с приготовлением регенерационного раствора водяными эжекторами:

1 — железнодорожный вагон; 2 — решетка; 3 — ячейка «мокрого» хранения соли; 4 — насосы; 5 — отстойные ячейки; 6 — ячейка для сбора шлама и пены; 7 — бакмерник; 8 — осветлительный фильтр; 9 — техническая вода; 10 — горячая вода; 11 — эжектор; 12 — к Na-катионитному фильтру

нимального сброса примесей, образующихся при эксплуатации ВПУ, в водоемы. Применяемые схемы приведены на рис. 4.27. Схемы 1—7 используются для умягчения воды, подающейся к котлам низкого и среднего давлений, а некоторые из них, в частности, с Na-катионитными фильтрами и H-катионитными фильтрами с «голодной» регенерацией, — для приготовления подпиточной воды тепловых сетей закрытого и открытого типов.

Nа-катионирование может применяться лишь для умягчения природных вод с малой карбонатной жесткостью. Для приготовления подпиточной воды для теплосети ее умягчение можно организовать в одну ступень. В схеме 2 предусматривается частичное разрушение щелочности путем ввода кислоты в Na-катионированную воду. При этом протекает следующая реакция:

$$2NaHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O.$$
 (4.30)

Выделяющаяся углекислота отделяется в декарбонизаторе перед подачей воды на Na-катионитный фильтр второй ступени.

H-катионирование c «голодной» регенерацией реализуется при удельном расходе серной кислоты, близком к 1 г-экв на 1 г-экв сорбированных катионитом ионов, что исключает появление кислых регенерационных стоков. Эта технология может быть осуществлена на катионитах со слабокислотными (карбоксильными) функциональными группами, к числу которых относится отечественный среднекислотный катионит —сульфоуголь. Регенерация сильнокислотных катионитов, истощенных ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , требует больших удель-

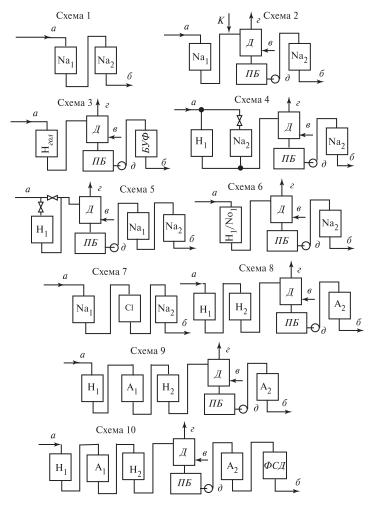


Рис. 4.27. Основные принципиальные схемы ионитных установок приготовления добавочной воды для котлов и подпиточной воды для теплосети:

 Na_1 и Na_2 — Na-катионитные фильтры первой и второй ступеней; H_{ron} — H-катионитный фильтр с «голодной» регенерацией; $EV\Phi$ — буферный нерегенерируемый фильтр; A_1 и A_2 — анионитные фильтры первой и второй ступеней; H_1 и H_2 — H-катионитные фильтры первой и второй ступеней; CI — анионитный фильтр в CI-форме; $\Phi C\mathcal{I}$ — фильтр смешанного действия; \mathcal{I} — декарбонизатор; ΠE — промежуточный бак; a — подвод осветленной воды; δ — выход фильтрата; ϵ — воздух в декарбонизатор; ϵ — выход углекислого газа из декарбонизатора; δ — промежуточный насос; K — подвод кислоты

ных расходов кислоты в результате высокой селективности к двухвалентным катионам, поэтому в данной технологии они не могут быть использованы.

Находящиеся в H-форме карбоксильные группы сульфоугля (или любого другого слабокислотного катионита) взаимодействуют с ионами ${\rm Ca}^{2+}$ и ${\rm Mg}^{2+}$ (${\it Me}^{2+}$), связанными с гидрокарбонатами по реакциям:

$$2RCOOH + Me(HCO3)2 \rightarrow (RCOO)2Me + 2H2CO3.$$
(4.31)

Образовавшаяся из ионов H^+ и HCO_3^- угольная кислота является слабой, поэтому препятствует созданию в зоне обмена очень низких значений рH и тем самым поддерживает работоспособность слабокислотных групп катионита в рабочем ионизированном состоянии

до тех пор, пока в обрабатываемой воде присутствуют ионы HCO_3^- .

Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , входящие в состав некарбонатной жесткости, слабокислотными группами не сорбируются, так как образование в фильтрате сильных кислот препятствует диссоциации слабокислотных функциональных групп. К моменту, когда ионы водорода в катионите будут израсходованы полностью, в фильтрате фиксируется вторичная гидрокарбонатная щелочность в пределах 0,4— 0,7 мг-экв/дм³, затем щелочность и жесткость фильтрата начинают повышаться и фильтр выводится на регенерацию. Таким образом, в процессе H-катионирования с «голодной» регенерацией происходит частичное умягчение и существенное снижение щелочности воды. Вода, прошедшая через H-катионит с «голодной» регенерацией, обычно используется для подпитки теплосети (или является исходной для последующего обессоливания) и характеризуется остаточным значением карбонатной жесткости (щелочности) в пределах 0,4—1,0 мг-экв/дм³ при неизменившемся значении некарбонатной жесткости.

В схемах подпитки теплосети сульфоугольные катионитные фильтры, работающие в режиме «голодной» регенерации, устанавливаются перед нерегенерируемыми Н-буферными фильтрами, назначение которых заключается в выравнивании кислотно-щелочной характеристики воды до средних значений. Механизм действия Н-буферного фильтра определяется равновесием, устанавливающимся в нем между сульфоуглем и щелочно-кислотной составляющей фильтруемой воды, что выражается обратимой обменной реакцией

$$RH + NaHCO_2 \rightleftharpoons NaR + H^+ + HCO_3^-.$$
 (4.32)

Если поступающая на буферный фильтр вода имеет остаточную щелочность, бо́льшую, чем это соответствует равновесному значению, то равновесие реакции (4.32) сдвигается в сторону разрушения гидрокарбонатов. Если на буферный фильтр поступает вода со щелочностью более низкой, чем это соответствует равновесию в системе, то происходит обратный процесс, сопровождающийся образованием гидрокарбоната натрия. Таким образом, Н-буферный фильтр сглаживает все резкие колебания, кратковременно возникающие в процессе эксплуатации Н-катионитных фильтров с «голодной» регенерацией.

При «голодной» регенерации слабокислотных карбоксильных зарубежных катионитов, обладающих большой обменной емкостью, их слой по высоте как бы подразделяется на две части. Первая часть является рабочей, вторая (хвостовая) часть выполняет функции буферного фильтра, поэтому для таких катионитов не требуется установка отдельного буферного фильтра.

Параллельное Н—Nа-катионирование (схема 4) может применяться при условии, что в исходной воде $\mathcal{K}_{\rm K} > 0,5~\mathcal{K}_{\rm O}$, и при суммарной концентрации анионов сильных кислот менее 7 мг-экв/дм³. В этой схеме часть потока воды подается на H-катионитный фильтр, а другая часть — на Nа-катионитный. Кислый фильтрат H-фильтра и щелочная Na-катионированная вода смешиваются, при этом происходит частичное разрушение щелочности (до заданного значения $\mathcal{U}_{\rm C}^{\rm OCT} = 0,3$ —0,5 мг-экв/дм³) с выделением $\rm CO_2$. Для удаления $\rm CO_2$ вода пропускается через декарбонизатор и затем доумягчается на Na-катионитном фильтре второй ступени. Необходимую долю воды x, пропускаемую через H-фильтр, подсчитывают, исходя из баланса в точке смешения:

$$(1-x)C_{HCO_3^-} - x(C_{SO_4^{2-}} + C_{Cl^-}) = III^{oct},$$
 (4.33)

откуда

$$x = \frac{C_{\text{HCO}_{3}}^{-} - \mathcal{U}^{\text{OCT}}}{C_{\text{HCO}_{3}}^{+} + C_{\text{SO}_{4}}^{2-} + C_{\text{CI}}^{-}}.$$
(4.34)

Тогда часть воды, пропускаемая через Na-катионитный фильтр, будет равна 1-x.

При *последовательном Н—Nа-катионировании* (схема 5) через Н-катионитный фильтр пропускается часть воды x, а остальная часть подмешивается к кислому фильтрату, обеспечивая нейтрализацию его с образованием CO_2 . Этот газ удаляется в декарбонизаторе, а вода для полного умягчения подается на Na-катионитный фильтр.

Особенностью работы H-фильтра в этой схеме является то, что он отключается не по проскоку жесткости, а выводится на регенерацию при повышении щелочности до 0,7—1,0 мг-экв/дм 3 , что позволяет более полно использовать обменную емкость H-катионита. Рассмотренная схема применяется для умягчения и снижения щелочности исходной воды с солесодержанием выше 1000 мг/дм 3 при $\mathcal{K}_{\rm K} > 0.5\mathcal{K}_{\rm O}$.

Основным недостатком схем 4 и 5 является необходимость перераспределения потоков воды во время фильтроцикла в связи с изменением кислотности фильтрата Н-катионитного фильтра.

Схема совместного H—Nа-катионирования (схема 6) применяется в тех случаях, когда сумма анионов сильных кислот в обрабатываемой воде не превышает 5,0 мг-экв/дм 3 и щелочность умягченной воды ($\mathcal{U}_{1}^{\text{ост}} = 1,0$ —1,3 мг-экв/дм 3) является допустимой. При совместном H—Nа-катионировании катионит вначале регенерируется кислотой, а затем, после отмывки, — раствором NaCl, что обеспечивает достижение отмеченных показателей и отсутствие сброса кислых вод.

Схема Na—Cl-ионирования (схема 7) основана на пропуске воды вначале через Na-фильтр, а затем через анионитный фильтр, содержащий сильноосновный анионит в Cl-форме. Регенерация фильтров производится 6—8 %-ным раствором NaCl, который вначале контактирует с анионитом, а затем — с катионитом. Расход соли на регенерацию выбирается из расчета около 75 кг на 1 м³ анионита. Остаточная щелочность фильтрата в этой схеме колеблется в широких пределах $(0,1-1,0 \text{ мг-экв/дм}^3)$.

Для подготовки химически обессоленной воды производится последовательное комбинирование процессов Н-катионирования и ОН-анионирования. По степени удаления ионизированных примесей из воды различают частичное (схема 8), глубокое (схема 9) и полное (схема 10) химическое обессоливание. Эти схемы различаются числом ступеней очистки и соответственно качеством обессоленной

воды. Отметим, что расположение декарбонизатора за H_2 -фильтром в схемах 9 и 10 не является однозначным. Его место на рис. 4.27 в схемах 9 и 10 обеспечивает наиболее глубокое удаление углекислоты из кислой воды, но требует установки кислотостойких насосов. Перенос месторасположения декарбонизатора за A_1 -фильтр упрощает антикоррозионную защиту его внутренней поверхности, но при этом увеличивается ионная нагрузка на сильноосновный анионит в A_2 -фильтрах и $\Phi C \mathcal{I}$.

Отключение A_1 -фильтров на регенерацию производится по проскоку ионов $C1^-$, а отключение A_2 -фильтров — по проскоку кремнекислоты. При работе по схеме 9 в глубоко обессоленную воду могут попадать кремнекислота и продукты регенерации при неполной отмывке фильтров вторых ступеней. Эта схема применима для подготовки добавочной воды барабанных котлов высокого и сверхвысокого давлений.

Наиболее качественная подготовка воды достигается по схеме 10, в которой в качестве третьей ступени очистки используется $\Phi C \mathcal{I}$, что обеспечивает остаточную концентрацию натрия не более 5 мкг/дм³ и кремнекислоты менее 10 мкг/дм³. Трехступенчатая схема химического обессоливания применяется для подготовки добавочной воды прямоточных котлов и ядерных реакторов.

В практике эксплуатации существуют две схемы соединения фильтров в установках химического обессоливания: секционная (параллельное включение) и блочная (цепочки). В секционной схеме (рис. 4.28, а) фильтры одного назначения (например, Н-катионитные фильтры первой ступени) включаются параллельно (одна секция), а их фильтрат подается через общий коллектор на следующую группу фильтров, также соединенных параллельно (вторая секция), и т.д. При блочном включении (рис. 4.28, б) схема разбивается на отдельные цепочки, каждая из которых содержит по одному набору фильтров (например, H_1 — A_1 — A_2 — H_2 — A_2), необходимых для очистки воды и соединенных последовательно. Обработанная вода последних фильтров в цепочках объединяется в коллекторе и подается на $\Phi C \mathcal{I}$, направляясь далее в сборный бак. Таких блоков в схеме ВПУ должно быть несколько с учетом того, что часть их находится в работе, один на регенерации и еще один — в резерве. Преимущества блочной схемы включения фильтров по сравнению с секционной состоят в упрощениях контроля качеством обработанной за

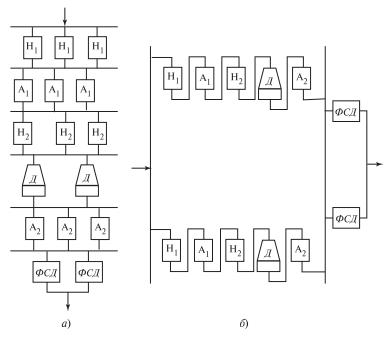


Рис. 4.28. Схемы соединения ионитных фильтров в обессоливающих установках: a — секционная; δ — блочная

и проведения регенерации. При расчете схемы можно подобрать режимы, при которых рабочий цикл у всех фильтров цепочки будет заканчиваться практически одновременно, поэтому сигнал на отключение цепочки для ее регенерации достаточно получить с одного фильтра. К недостаткам блочной схемы следует отнести необходимость ее переналадки при изменении качества исходной воды и повышенный расход ионитов.

При секционной схеме каждая группа фильтров должна насчитывать не менее трех аппаратов с учетом их регенерации и вывода одного из фильтров в ремонт. Рабочий цикл фильтров не должен быть менее 8 ч по условиям удобства эксплуатации.

4.6. Эксплуатация ионитных фильтров

Эксплуатация ионитных фильтров заключается в проведении следующих операций, составляющих полный рабочий цикл фильтра:

1) взрыхление;

- 2) регенерация (пропуск регенерационного раствора);
- 3) отмывка;
- 4) рабочий фильтроцикл.

Операция «взрыхление» необходима для удаления накопившихся при обработке воды в слое ионита взвешенных веществ и образовавшейся за счет разрушения ионитов ионитной мелочи, наличие которых приводит к увеличению перепада давления в слое ионита. Кроме того, взрыхление, проводящееся восходящим потоком воды, разуплотняет слой, облегчая доступ к зернам ионита регенерационного раствора. При взрыхлении слой ионита должен расширяться на 30— 40 %, но его рабочая фракция не должна выноситься из фильтра. Обычно взрыхление проводят отмывочной водой предыдущей регенерации в течение 20 мин с интенсивностью 2,5—3,0 дм $^3/(c \cdot м^2)$ по сечению фильтра.

Регенерацию каждого фильтра проводят раствором с определенной концентрацией соответствующего реагента. Скорость пропуска регенерационного раствора зависит от технологического предназначения фильтра. Так, при регенерации Na-катионитного фильтра регенерационный раствор NaCl с концентрацией с 7—8 % пропускают со скоростью 4—6 м/ч, такую же скорость поддерживают при пропуске раствора NaOH с концентрацией около 4 % через анионитные фильтры. При регенерации H-катионитных фильтров раствор H_2SO_4 с концентрацией 1,0—1,5 % подается со скоростью не менее 10 м/ч во избежание «загипсовывания» катионита. Для увеличения рабочей обменной емкости Н-катионитных фильтров применяют ступенчатую регенерацию, при которой первой порцией регенерационного раствора является 1—1,5 %-ный раствор H_2SO_4 (около 50 % требуемого расхода технической кислоты H₂SO₄), а в последующих концентрацию ступенчато повышают до 5—6 %-ного раствора. Для экономии реагентов обычно последние порции регенерационных растворов отводятся в бак для повторного использования при последующей регенерации — «развитая» регенерация. В схемах полного обессоливания регенерационный раствор NaOH вначале пропускают через сильноосновный, а затем через слабоосновный аниониты, что позволяет создать требуемый избыток щелочи для А2-фильтров и значительно сэкономить реагент. Растворы реагентов приготавливают обычно на собственном фильтрате для каждой группы фильтров. В зависимости от расхода реагента и его концентрации в растворе длительность его подачи составляет 15—30 мин.

После прекращения подачи регенерационного раствора начинают отмывку слоя ионита от продуктов регенерации и остатков этого раствора. Отмывка проводится обычно в два этапа: 1) по линии регенерации при отключении от нее крепкого реагента с одновременной ее промывкой; 2) исходной для данного фильтра водой. Последние порции отмывочной воды собирают в бак для последующего использования при проведении взрыхления или приготовления регенерационного раствора, экономя тем самым воду собственных нужд. Отмывка Nа-катионитных фильтров прекращается при достижении заданного значения жесткости, Н-катионитных фильтров первой ступени — при достижении кислотности, превышающей среднюю за рабочий цикл

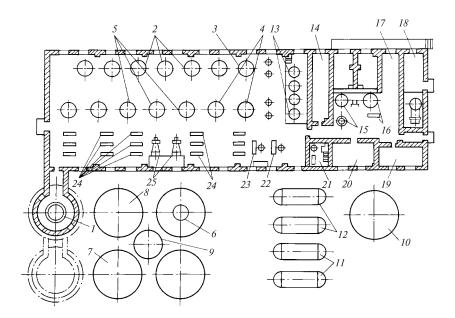


Рис. 4.29. Компоновка ВПУ производительностью 100 м³/ч:

1 — осветлитель; 2 — механические фильтры; 3 — ионитные фильтры; 6 — декарбонизатор; 7—10 — промежуточные баки обессоливающей установки; 11, 12 — баки для хранения кислоты и щелочи; 13 — мерные баки; 14 — служебное помещение; 15, 16 — мешалки извести и коагулянта с циркуляционными насосами; 17 — склад фильтрующего материала; 18 — склад извести со вспомогательным оборудованием; 19 — бытовка; 20 — ремонтный пункт; 21 — аммиачный узел; 22 — воздуходувка; 23 — вакуум-насос; 24 — насосы обессоливающей установки; 25 — вентиляторы с калорифером

на 0,1 мг-экв/дм³. Отмывка анионитных фильтров первой ступени завершается при получении заданной щелочности фильтрата и содержания в нем хлоридов не более 1-2 мг/дм³, а фильтров второй ступени — при получении солесодержания отмывочной воды менее 2-3 мг/дм³ или кремнийсодержания менее 0,02 мг/дм³.

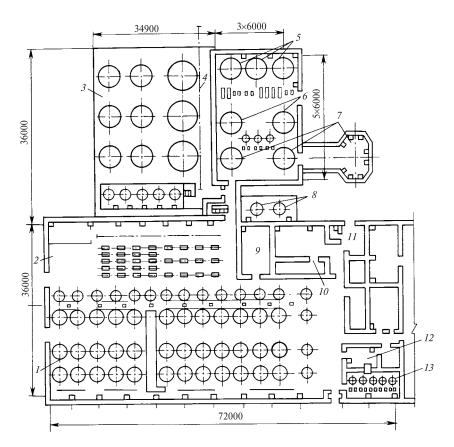


Рис. 4.30. Компоновка ВПУ производительностью 500 ${\rm m}^3/{\rm q}$ с блочным включением фильтров (склад реагентов находится в отдельно стоящем здании):

1 — фильтровальный узел; 2 — насосная; 3 — наружное баковое хозяйство; 4 — эстакада трубопроводов; 5 — мешалка известкового молока; 6 — баки-нейтрализаторы; 7 — осветлители; 8 — декарбонизаторы; 9 — электрощит; 10 — электролизерная; 11 — углекислотная; 12 — помещение КИПиА; 13 — реагентный узел

Более точные значения технологических параметров процессов взрыхления, регенерации и отмывки определяются при наладке оборудования ВПУ, затем они вносятся в режимную карту, по которой ведется эксплуатация оборудования.

После окончания отмывки ионитные фильтры могут включаться в работу или останавливаться в резерв. При работе в схемах обессоливания скорости фильтрования в H_2 -фильтрах и фильтрах типа ФИСДВр поддерживаются в пределах 35—40 м/ч, а в A_1 -фильтрах с загрузкой анионитом АН-31 — в пределах 16—17 м/ч, во всех остальных фильтрах — в пределах 18—20 м/ч. Окончание рабочего цикла фильтров определяется по ухудшению качества фильтрата до заданного предела. Отключение H_1 -фильтров производится при снижении кислотности фильтрата не более чем на 0,2—0,3 мг-экв/дм по сравнению с кислотностью в течение первых часов его работы. Обычно H_2 -фильтры отключаются при пропуске определенного количества воды. Анионитные фильтры первой ступени отключаются

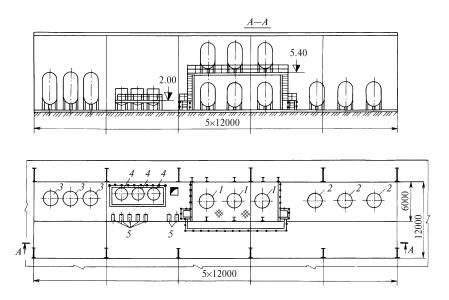


Рис. 4.31. Компоновка БОУ:

I — сульфоугольные механические фильтры; 2 — рабочие ФСД; 3 — фильтры-регенераторы; 4 — баки-мерники реагентов; 5 — насосы-дозаторы реагентов

при снижении щелочности фильтрата до 0,02 мг-экв/дм³, а второй ступени — при проскоке кремнекислоты выше заданного значения.

Качественная эксплуатация оборудования ВПУ и БОУ возможна при выполнении ряда требований по его компоновке. Оборудование, требующее постоянного обслуживания (фильтры, насосы, баки-мерники, мешалки и др.), располагается в теплых помещениях, а крупногабаритное оборудование (осветлители и баки различного назначения) размещается вне здания. Примеры компоновок ВПУ приведены на рис. 4.29 и 4.30. Оборудование БОУ располагается в машинном зале на отметке 0.0, при этом фильтры компонуются на двух ярусах (рис. 4.31), что позволяет более полно использовать объем помещения с учетом требований к взаимному размещению оборудования.

4.7. Расчеты ионообменной технологии

Пример 4.2. Для количественной оценки расходов реагентов, воды собственных нужд и ознакомления с методикой выбора оборудования ВПУ приведем пример расчета обессоливающей установки с параллельным включением фильтров по схеме M^* — H_1 — A_1 — H_2 — A_2 производительностью $160 \text{ м}^3/\text{ч}$, работающей на коагулированной поверхностной воде.

Отметим предварительно, что в расчет сознательно не включен весь необходимый справочный материал, чтобы избежать механического пересчета при выполнении учебных заданий, а также привить студентам навыки работы со справочной и специальной литературой. Условные обозначения в расчетных формулах являются общепринятыми или встречались ранее в тексте, поэтому их полная расшифровка не приводится.

Расчет ВПУ начинают с составления таблицы, в которой представляют изменения показателей качества воды по ступеням обработки (табл. 4.4).

При составлении табл. 4.4 проверяют данные анализа обрабатываемой воды по уравнению электронейтральности, рассчитывая погрешность:

$$\Delta = \frac{\sum Km - \sum Au}{\sum Km + \sum Au} \cdot 100 = \frac{2,45 - 2,45}{4,90} \cdot 100 = 0 \%.$$
 (4.35)

Концентрацию ${\rm CO}_2$, мг/дм³, на входе в декарбонизатор для схем предочистки без известкования определяют по соотношению

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{BX}} = C_{\text{CO}_2}^{\text{HCX}} + 44C_{\text{HCO}_3^-} = 2,2 + 44 \cdot 1,35 = 61,6 \text{ MF/дм}^3.$$
 (4.36)

^{*}М — осветлительный (механический) фильтр.

пример и	женения калества воды по ступения обработки						
Показатель	Исходная коагули-	Кач	ество в		сле обо: ьтра	значенн	ого
	рованная вода	M	Н ₁	A ₁	Д	H ₂	A ₂
\mathcal{K}_{o} , мг-экв/дм ³	2,30	2,30	0,02	0,02	0,02	_	_
$C_{\mathrm{Na}^{+}}$, мг-экв/дм 3	0,15	0,15	0,10	0,10	0,10	0,01	0,01
$C_{\mathrm{HCO}_{3}^{-}}$, мг-экв/дм 3	1,35	1,35	_	_	_	_	_
$C_{\mathrm{SO}_4^{2-}}$, мг-экв/дм 3	0,78	0,78	0,78	_	_	_	_
C_{Cl^-} , мг-экв/дм 3	0,32	0,32	0,32	0,03	0,03	0,03	_
C_{CO_2} , мг/дм 3	2,2	2,2	61,6	61,6	4,0	4,0	_
$C_{\mathrm{SiO}_3^{2-}}$, мг/дм 3	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	0,05
$C_{\Gamma \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \!$	7,0	1,0	_	_	_	_	_

Таблица 4.4 Пример изменения качества волы по ступеням обработки

Расчет схемы водоподготовки начинают с оборудования, установленного в хвостовой части схемы (в данном случае с A_2 -фильтра), чтобы учесть дополнительную нагрузку на предшествующие фильтры (ступень очистки) по обработке воды, используемой на собственные нужды. Методика и результаты расчета двухступенчатой схемы химического обессоливания приведены в табл. 4.5.

$$Q_{\text{OCR}} = Q_{\text{M}} + q_{\text{M}}^{\text{C.H}} = 175.6 + 12.6 = 188.2, \text{ M}^3/\text{q.}$$

Часовой расход воды до осветлителей

Пример 4.3. Рассчитайте и выбирите третью ступень обессоливания для установки производительностью 160 м³/ч с использованием формул, приведенных в примере 4.2.

1. Требуемая площадь фильтрования при w = 40 м/ч

$$F = Q/w = 160/40 = 4.0 \text{ m}^2$$
.

2. Выбираем стандартный фильтр типа ФИСДВр-2,0-0,6 (f = 3,14 м 2 ; $h_{\rm cn}$ = = 1,6 м), загруженный катионитом КУ-2-8 и анионитом AB-17 объемом по 2,5 м 3 .

3. Число фильтров в работе

$$n + n_{\rm p} = 2 + 1 = 3$$
 IIIT.

4. Действительная скорость фильтрования

$$w_{\rm d} = \frac{160}{3.14 \cdot 2} = 25.5 \text{ M/q}.$$

5. Длительность фильтроцикла Φ СД с учетом регенерируемости смешанной шихты после пропуска 10^4 м 3 обрабатываемой воды на 1 м 3 смеси ионитов

$$T + \tau = 10^4 V_{\text{cM}} \frac{n}{Q} = 10^4 (2.5 + 2.5) \cdot \frac{2}{160} = 625 \text{ q.}$$

6. Суточное число регенераций фильтров

$$m = 24 \cdot \frac{2}{625} = 0.08 \text{ per/cyt.}$$

7. Расход 100 %-ной серной кислоты на регенерацию $(b_{\kappa} = 70 \ {\rm kr/m}^3)$

$$\sigma_{\rm H_2SO_4} = 2,5 \cdot 70 = 175$$
 кг.

8. Расход 100 %-ного едкого натра на регенерацию $(b_{\rm III}=100~{\rm kr/m}^3)$

$$\sigma_{\text{NaOH}} = 2.5 \cdot 100 = 250 \text{ K}\text{G}.$$

9. Расход воды на разделение смешанной шихты ($w_{\text{разд}} = 10$ м/ч, $\tau_{\text{разд}} = 25$ мин)

$$V_{\text{разд}} = w_{\text{разд}} f \frac{\tau_{\text{разд}}}{60} = 10 \cdot 3,14 \frac{25}{60} = 13,2 \text{ m}^3.$$

10. Расход воды на установление встречных потоков воды до начала регенерации ($w_{\rm B.II.}=5\,$ м/ч, $\tau_{\rm B.II.}=10\,$ мин)

$$V_{\text{в.п}} = 2w_{\text{в.п}} f \frac{\tau_{\text{в.п}}}{60} = 2 \cdot 5 \cdot 3,14 \frac{10}{60} = 5,2 \text{ m}^3.$$

11. Расход воды на приготовление 3 %-ного раствора ${
m H_2SO_4}~(
ho=1{,}019~{
m kr/m}^3)$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \sigma_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{100}{\rho C \cdot 10^3} = 175 \frac{100}{1,019 \cdot 3 \cdot 10^3} = 5,7 \text{ m}^3.$$

12. Расход воды на приготовление 4 %-ного раствора NaOH ($\rho = 1,043 \text{ кг/м}^3$)

$$V_{\text{NaOH}} = \sigma_{\text{NaOH}} \frac{100}{\rho C \cdot 10^3} = 250 \frac{100}{1,043 \cdot 4 \cdot 10^3} = 6.0 \text{ m}^3.$$

13. Расход воды на раздельную одновременную отмывку катионита и анионита встречными потоками ($w_{\rm p.o}=5~{\rm M/q},~\tau_{\rm p.o}=60~{\rm мин})$

$$V_{\text{p.o}} = 2 \cdot 5 \cdot 3,14 \frac{60}{60} = 31,4 \text{ m}^3.$$

Таблица 4.5

	~
	፸
	F
	읕
	Ĕ
•	_
	EI
	5
	ă
	_
	=
	ž
	ě
	Ē
	2
	9
	Tex
	eb
	Ĭ
	ᆿ
ļ	=

Показатель Формула Расчетная произво- $Q_{\rm cr} = Q + q_{\rm cr}^{\rm c.H}$ дительность, $M^3/{\rm u}$ $F = Q_{\rm cr}/w$ щадь сечения фильтров M^2 $H_{\rm ucno}$ фильтров M^2 $H_{\rm ucno}$ фильтров M^2 $M = M + M_{\rm p}$ $M = M + M$	A2		П	Α.	П	
			112	1.,	111	M
	ст 160	0	160 + 3,0 = 163,0	163 + 0,4 = = 163,4	163,4 + 2,5 = = 165,9	165,9 + 9,7 = = 175,6
	v = 160/20 = 8,0	= 8,0	163/40 = 4,07	163,4/17 = 9,61	165,9/20 = 8,3	175,6/10 = 17,6
	2 + 1	_	2 + 1	2 + 1	2 + 1	3 + 1
одного фильтра, м	8,0/2 = 4,0	= 4,0	4,07/2 = 2,04	9,61/2 = 4,80	8,3/2 = 4,15	17,6/3 = 5,86
Характеристика $D/f, h_{\rm сл}$ стандартного фильтра, $M/M^2, M^2$	2,6/5,3; 1,7	; 1,7	2,0/3,14; 1,5	2,6/5,3; 2,0	2,6/5,3; 2,0	3,0/7,1; 1,0
Действительная скорость фильтрования, $M/4$	$(h) \begin{vmatrix} 160/(5,3\cdot2) = \\ = 15,1 \end{vmatrix}$	$(\cdot, 2) = (5, 1)$	$163/(3,14 \cdot 2) = 26,0$	$163,4/(5,3\cdot 2) = 15,4$	$165.9/(5.3 \cdot 2) = 15.7$	$175,6/(7,1\cdot3) = 8,2$
Тип загружаемого материала	AB-17	17	KY-2-8	AH-31	KY-2-8	Антрацит
Рабочая емкость $E_{ m p}$ материала, г-экв/м 3	100	0	400	800	009	1.5 KeV/M^3
Продолжитель- $ = h_{\rm cri} E_{\rm p} n/(Q_{\rm cr} C) $ ла, ч	$ (C) = \begin{cases} 5.3 \cdot 1.7 \cdot 100 \cdot 2 \\ 160(4/44 + 13.8/76) = 79.9 \end{cases} $		$3,14 \cdot 1,5 \cdot 400 \cdot 2/$ [163(0,1+0,02)] = = 192,6	$5,3 \cdot 2,0 \cdot 800 \cdot 2/$ /[163,4(0,78 + 0,32)] = 94,3	$5,3 \cdot 2,0 \cdot 600 \cdot 2/$ /[165,9(2,3 + +0,15)] = 31,4	$7,1\cdot 1,0\cdot 1,5\cdot 3/$ $/(175,6\cdot 0,007) = 26,0$

Продолжение табл. 4.5

					and it	The construction of the
Показатель	Формула	A_2	H_2	A_1	$_{\rm II}$	M
Суточное число регенераций всех фильтров, рег/сут	$m = 24n/(T+\tau)$	$24 \cdot 2/79, 9 = 0,60$	$24 \cdot \frac{2}{192}, 6 = 0,24$	$24 \cdot 2/94,3 = 0,51$	$24 \cdot 2/31,4 = 1,52$	24 · 3/26,0 = = 2,77
Удельный расход реагента, кг/м ³	p	100	09	50	09	
Расход 100 %-ного реагента на одну регенерацию, кг	$\sigma^{100} = f h_{\text{cl}} b$	$5, 3 \cdot 17 \cdot 100 = 901$	$3,14 \cdot 1,5 \cdot 60 = 282,6$	$5,3 \cdot 2,0 \cdot 50 = 530$	$5,3 \cdot 20 \cdot 60 = 636$	l
Суточный расход 100 %-ного реа- гента, кг/сут	$\sigma_{\rm cyr}^{100} = \sigma^{100} m$	$901 \cdot 0,60 = 540,6$	282,6 · 0,24 = = 67,8	$530 \cdot 0,51 = 270,3$	636 · 1,52 = = 966,7	I
Удельный расход воды на взрыхление, дм $^3/({\rm cm}^2 \cdot {\rm c})$. 7	2,8	3,0	2,8	3,0	12,0
Время взрыхления фильтра, мин	$ au_{ m B3p}$	20	20	20	20	20
Расход взрыхляю- щей воды, м ³ /рег	$V_{\rm B3p} = $ $= (\hat{f} \tau_{\rm B3p} \cdot 60)/10^3$	$5,3 \cdot 2,8 \cdot 20 \cdot 60/$ / $1000 = 17,8$	$3,14 \cdot 3,0 \cdot 20 \cdot 60/$ $/1000 = 11,3$	$5,3 \cdot 2,8 \cdot 20 \cdot 60/$ / $1000 = 17,8$	$5,3 \cdot 3,0 \cdot 20 \cdot 60/$ /1000 = 19,1	$7, 1 \cdot 12, 0 \cdot 20 \cdot 60/$ $/1000 = 102, 2$
Концентрация ре- генерационного раствора, %	$C_{ m p.p}$	4	£.	4	П	I
Расход воды на приготовление раствора, м ³ /рег	$V_{\text{p.p}} = \sigma^{100} \cdot 100/$ $/(C_{\text{p.p}} \cdot 10^3)$	$V_{\text{p,p}} = \sigma^{100} \cdot 100/$ $901 \cdot 100/(4 \cdot 10^3) = /(C_{\text{p.p}} \cdot 10^3)$	$282,6 \cdot 100/$ $/(3 \cdot 10^3) = 9,4$	$530 \cdot 100/(4 \cdot 10^3) = 13,3$	$530 \cdot 100/(4 \cdot 10^3) = \begin{vmatrix} 636 \cdot 100/(1 \cdot 10^3) \\ = 13,3 \end{vmatrix}$	ı

Окончание табл. 4.5

Показатель	Формула	A_2	H_2	A_1	$_{ m I}$	M
Удельный расход воды на отмывку, M^3/M^3	a	6	5	&	5	
Расход воды на от- мывку, м ³ /рег	$V_{\text{OTM}} = f h_{\text{cJI}} a$	$5,3 \cdot 1,7 \cdot 9 = 81,1$	$V_{\text{OTM}} = fh_{\text{CJ}} a \begin{bmatrix} 5,3 \cdot 1,7 \cdot 9 = 81,1 \\ = 23,6 \end{bmatrix} 3,14 \cdot 1,5 \cdot 5 = \begin{bmatrix} 5,3 \cdot 2,0 \cdot 8 = 84,8 \\ = 23,6 \end{bmatrix} 5,3 \cdot 2,0 \cdot 5 = 53,0 7,1 \cdot 1 \cdot 1 = 7,1 $	$5, 3 \cdot 2, 0 \cdot 8 = 84, 8$	$5,3 \cdot 2,0 \cdot 5 = 53,0$	$7,1\cdot 1\cdot 1=7,1$
Суммарный расход $V_{\Sigma} = V_{\rm взр} + V_{\rm p.p.} + V_{\rm p.m.} + V_{\rm$	$V_{\sum} = V_{\text{B3p}} + V_{\text{p, p}} + V_{\text{TM}} + V_{\text{OTM}}$	17,8 + 22,5 + 81,1 = 121,4	11,3 + 9,4 + 23,6 = 44,3	17,8+13,3+84,8=115,9	19,1+63,6+53 = 135,7 = 135,7	102,2+7,1=108,3
Часовой расход на собственные нуж-ды, $m^3/4$	$q_{ m cr}^{ m c.H}=V_{\sum}m/24$	$121,4 \cdot 60/24 = 3,0$	$44,3 \cdot 0,24/24 = 0,4$ = 0,4	$115,9 \cdot 0,51/24 = 2,5$	$153, 7 \cdot 1,52/24 = 9,7$	$109, 3 \cdot 2, 77/24 = ^{y}$ $= 12, 6$
Скорость пропуска регенерационного раствора, м/ч	w _{p.p}	S	10	S	10	I
Время пропуска регенерационного раствора, мин	$\tau_{p, p}^{\tau_{p, p}^{p}} = V_{p, p} \cdot 60/(fw_{p, p})$		$22.5 \cdot 60/(5.3 \cdot 5) = \begin{vmatrix} 9.4 \cdot 60/(3.14 \cdot 10) = 13.3 \cdot 60/(5.3 \cdot 5) = 63.6 \cdot 60/(5.3 \cdot 10) = 65.9 \cdot 60/(5.3 \cdot 10) $	$13,3 \cdot 60/(5,3 \cdot 5) = 30,1$	$63,6 \cdot 60/(5,3 \cdot 10) = 72$	l
Скорость отмыв- ки, м/ч	$\mathcal{W}_{ ext{OTM}}$	5	10	\$	10	∞
Время отмывки, мин	$\tau_{\text{otm}}^{\tau_{\text{otm}}} = V_{\text{otm}} \cdot 60/(fw_{\text{otm}})$	$81, 1 \cdot 60/(5, 3 \cdot 5) =$ = 183,6	$23.6 \cdot 60/$ /(3,14 · 10) = 45,1	$84, 8 \cdot 60/(5, 3 \cdot 5) = 192$	$84,8 \cdot 60/(5,3 \cdot 5) = \begin{vmatrix} 53,0 \cdot 60/(5,3 \cdot 10) = \\ = 192 \end{vmatrix} $	$7,1 \cdot 60/(7,1 \cdot 8) = 7,5$
Суммарное время регенерации, мин	$\tau = \tau_{B3p} + \tau_{p.\;p} + \tau_{o_{TM}}$	$\tau = \tau_{B3p} + \tau_{p. \ p} + \left \begin{array}{cc} 20 + 50.9 + 183.6 = \\ = 254.5 \end{array} \right = 20 + 18.0 + 45.1 = \\ = 83.1 \end{array}$	20 + 18, 0 + 45, 1 = 83, 1	20 + 30,1 + 192 = 242,1	$20 + 30, 1 + 192 = \begin{vmatrix} 120 + 72 + 60 = 152 \\ = 242, 1 \end{vmatrix}$ $20 + 7, 5 = 27, 5$	20 + 7,5 = 27,5

Пр и м е ч а н и е . На сайте www.vpu.ru хранится электронная таблица Excel с именем vpu.xls, на листе которой с именем «A2-H2-A1-H1-М» запрограммирована методика расчета технологических параметров ионитных фильтров. В Mathcad-документе с именем Calc_A2.mcd представлен такой расчет для анионитного фильтра второй ступени ионирования.

14. Расход воды на доотмывку смешанной шихты после перемешивания ее сжатым воздухом

$$V_{\text{до}} = V_{\text{см.m}} a_{\text{H}_2\text{O}} = (2.5 + 2.5) \cdot 5 = 25.0 \text{ m}^3$$

15. Суммарный расход воды на собственные нужды ФСД

$$V_{\Sigma} = V_{\text{разд}} + V_{\text{в.п}} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4} + V_{\text{NaOH}} + V_{\text{p.o}} + V_{\text{до}} =$$

=
$$13.2 + 5.2 + 5.7 + 6.0 + 31.4 + 25.0 = 86.5 \text{ m}^3$$
.

Пример 4.4. Рассчитайте по эксплуатационным данным рабочую обменную емкость $E_{\rm p}$, г-экв/м³, сульфоугля, загруженного в Na-катионитный фильтр.

Расчетная формула имеет вид

$$E_{\rm p} = \frac{(\mathcal{K}_{\rm BX} - \mathcal{K}_{\rm BMX})Q}{V_{\rm cv}},$$

где $\mathcal{K}_{\rm BX}$, $\mathcal{K}_{\rm Bыx}$ — средние жесткости воды на входе в фильтр и выходе из него, мг-экв/дм³; Q — количество воды, обработанной за рабочий цикл, м³; $V_{\rm cy}$ — объем сульфоугля, загруженного в Na-катионитный фильтр, м³.

Исходные данные следующие:

$$\mathcal{K}_{\mathrm{BX}} = 2,4 \ \mathrm{M}$$
г-экв/дм 3 ; $\mathcal{K}_{\mathrm{BbIX}} = 0,1 \ \mathrm{M}$ г-экв/дм 3 ; $Q = 2000 \ \mathrm{M}^3$; $V_{\mathrm{cv}} = 20 \ \mathrm{M}^3$.

Рабочая обменная емкость

$$E_{\rm p} = \frac{(2,4-0,1)\cdot 2000}{20} = 230 \text{ } \Gamma\text{-3KB/M}^3.$$

Пример 4.5. Рассчитайте количество поваренной соли, σ_{NaCl} (100 %-ной концентрации), необходимое для регенерации Na-катионитного фильтра, по данным примера 4.4 при удельном расходе NaCl q=140 г/г-экв.

Расчетная формула имеет вид

$$\sigma_{\text{NaCl}} = V_{\text{cy}} E_{\text{p}} q = (\mathcal{K}_{\text{BX}} - \mathcal{K}_{\text{BMX}}) Q q.$$

Подставив известные величины, получим

$$\sigma_{\text{NaCl}} = 20 \cdot 230 \cdot 140 = 644\ 000 = 644\ \text{kg}.$$

Пример 4.6. Рассчитайте по эксплуатационным данным расход известкового молока, подаваемого в бак-нейтрализатор обессоливающей установки.

Расчетная формула такова

$$V_{\text{\tiny H3B}} = \frac{QK}{C_{\text{\tiny M3B}}}$$
,

где Q — объем воды в баке-нейтрализаторе, ${\rm M}^3$; K — кислотность воды в баке-нейтрализаторе, ${\rm M}^3$; $C_{\rm H3B}$ — концентрация известкового молока в мешалке, ${\rm M}^6$ -экв/д ${\rm M}^3$.

Исходные данные следующие:

$$Q = 300 \text{ м}^3$$
; $K = 50 \text{ мг-экв/дм}^3$; $C_{\text{мзв}} = 2000 \text{ мг-экв/дм}^3$.

Расход известкового молока

$$V_{\text{M3R}} = 300 \cdot 50/2000 = 7.5 \text{ m}^3.$$

4.8. Малосточные схемы ионитных водоподготовок

Производство электрической и тепловой энергии на современных ТЭС сопровождается большим потреблением природной воды и сбросом сточных вод. Сокращение количества сточных вод ВПУ и снижение их минерализации обеспечивается путем совершенствования водоподготовительных технологий, а также утилизации образующихся сточных вод и содержащихся в них реагентов.

Малосточные ионитные водоподготовительные технологии отличаются от традиционно используемых схем ВПУ следующим:

- 1) применением противоточных и двухпоточно-противоточных фильтров;
- 2) применением комбинированных схем химического обессоливания с начальным частичным обессоливанием воды мембранными методами;
- 3) использованием при регенерации H-катионитных фильтров в обессоливающих установках растворов NaCl и $\rm H_2SO_4$ с промежуточной отмывкой для увеличения рабочей емкости катионита, снижения удельного расхода кислоты и разделения сточных регенерационных вод на «жесткие» и «мягкие»;
- 4) сочетанием в фильтрах слабо и сильно диссоциирующих ионитов и др.

Среди методов утилизации сточных вод и содержащихся в них реагентов основными являются:

1) удаление солей жесткости из регенерационных растворов в виде трудно растворимых $CaSO_4$, $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ при известковании с добавлением в осветлители сбросных регенерационных растворов анионитных фильтров, растворов соды или едкого натра;

- 2) выделение части ионов Ca^{2+} из отработанных регенерационных растворов умягчительных фильтров при регенерации последних растворами Na_2SO_4 и H_2SO_4 ;
- 3) повторное использование регенерационных растворов по методу развитой регенерации;
- 4) использование электродиализных установок для повышения концентрации «мягких» регенерационных растворов перед их повторным применением и др.

На рис. 4.32 в качестве примера представлена схема малосточного умягчения с повторным использованием умягченных регенерационных вод, обрабатываемых в осветлителе известью и коагулянтом, в качестве исходной воды. Двухпоточно-противоточный фильтр в этой схеме регенерируется Na₂SO₄. Регенерационные растворы собираются в два бака. Маломинерализованные регенерационные воды (взрыхляющие, отмывочные) собираются в бак 7, где перемеши-

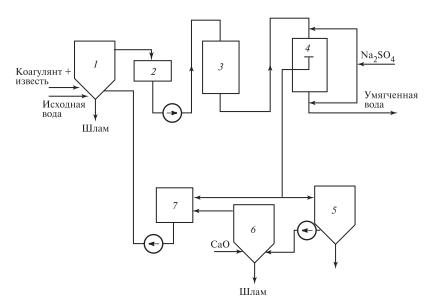


Рис. 4.32. Схема малосточного умягчения с известкованием и Na-катионированием:

1 — осветлитель; 2 — бак известкованной воды; 3 — осветлительный фильтр; 4 — двухпоточно-противоточный Na-катионитный фильтр; 5 — бак концентрированных регенерационных вод; 6 — бак-кристаллизатор; 7 — бак умягченных регенерационных вод

ваются, затем они направляются в осветлитель 1 для совместной обработки с исходной водой.

Концентрированные регенерационные воды в количестве, равном объему исходного регенерационного раствора, собираются в бак 5, затем направляются в бак-кристаллизатор 6, где частично умягчаются за счет выделения сульфата кальция и гидроксида магния.

По схеме (рис. 4.33), разработанной Самарэнерго и ВТИ, отработавшие стоки катионитных фильтров I направляются в отстойник I0, где происходит самопроизвольное осаждение сульфата кальция.

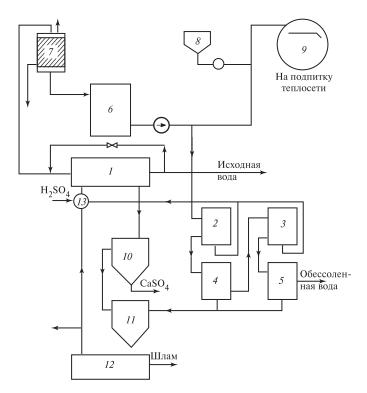


Рис. 4.33. Технологическая схема умягчения подпиточной воды для открытой теплосети с утилизацией сточных вод обессоливающей установки:

1 — Н-катионитные фильтры с «голодной» регенерацией и буферные фильтры; 2,3 — Н-катионитные фильтры первой и второй ступеней; 4,5 — анионитные фильтры первой и второй ступеней; 6 — бак; 7 — декарбонизатор; 8 — узел для дозирования силиката натрия; 9 — деаэратор; 10,11 — отстойники типа осветлителя; 12 — шламоотстойник; 13 — смеситель

Затем раствор поступает в отстойник 11, куда подаются щелочные стоки анионитных фильтров 4 и 5 обессоливающей установки и где происходит осаждение гидроксида магния. При необходимости в бак 11 может быть подана свежая щелочь. После отделения основной массы солей раствор смешивают в смесителе 13 с отработавшими растворами Н-катионитных фильтров 2 и 3 обессоливающей установки и используют в процессах регенерации катионитных фильтров подпитки теплосети 1. При необходимости в раствор дозируют нужное количество серной кислоты.

Сульфат кальция и гидроксид магния выделяют из раствора раздельно в аппаратах-кристаллизаторах, в которых раствор подается снизу вверх и проходит через слой образовавшегося осадка, служащего затравкой и ускоряющего процесс кристаллизации. Осадок отводится на шламоуплотнительную станцию 12 или шламоотвал. Фильтрат после отжима шлама подается снова в баки 10 и 11 или в смеситель 13. Шлам после отжима представляет собой товарный продукт — гипс или магнезит.

Один из приемов создания малосточных ВПУ при одновременном повышении экономичности и экологичности рабочего цикла ТЭС связан с применением устройств для конденсации водяных паров (конденсат используется в качестве исходной воды) из уходящих дымовых газов котлов, работающих на природном газе. Таким устройством является контактный водяной экономайзер со встроенным декарбонизатором, в котором благодаря глубокому охлаждению газов в рабочей насадке при подаче на нее воды с температурой 20— 30 °C происходит конденсация водяных паров, содержащихся в уходящих газах, и использование выделяющегося при этом тепла для нагрева воды до 40—60 °C. По оценке выход воды при эксплуатации реальных энергетических котлов с контактными экономайзерами составляет около 3,5 т на 1 т расходуемого условного топлива (газа). Кроме экономии реагентов и затрат тепла при обработке получаемой воды для добавки в основной цикл или подпитки теплосети, применение установок для конденсации водяных паров из уходящих дымовых газов позволяет повысить коэффициент использования газового топлива на 10—20 %, снизить потерю тепла с уходящими газами, а также уменьшить влажность выбросов, закисление почв в зоне воздействия дымовых газов и тепловое загрязнение окружающей среды.

Противоточные технологии регенерации нового поколения реализованы в процессах Амберпак (разработка компании Rohm and Haas) и Апкоре (разработка компании Dow Chemical). Они прошли про-

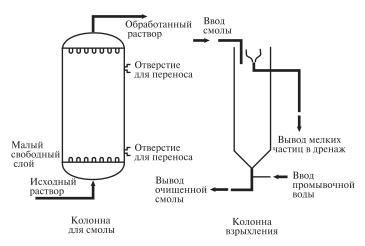


Рис. 4.34. Система Амберпак

мышленное опробование в различных энергосистемах России, показав хорошие и стабильные результаты по снижению расхода реагентов и воды собственных нужд при высокой надежности и степени автоматизации.

Фильтр системы Амберпак (рис. 4.34) представляет собой однокамерный или многокамерный аппарат с системами верхнего и нижнего распределения и сбора, которые состоят из плат и колпачков или из коллектора и отводов. Очистка воды осуществляется в восходящем потоке, регенерация — в нисходящем. Ионит заполняет объем фильтра практически полностью, оставляя малое свободное пространство. Для взрыхляющей промывки ионита с возможностью перемешивания параллельно с рабочими фильтрами устанавливается открытая колонна, куда с периодичностью в несколько недель гидроперегружается нижний слой ионита в объеме, соответствующем высоте 400 мм.

После регенерации нисходящим потоком и нормальной вытесняющей отмывки окончательная отмывка ионита в рабочем фильтре осуществляется восходящим потоком с его рециркуляцией, что позволяет экономить отмывочную воду. Отсутствие в фильтре свободного объема исключает разбавление регенерационного раствора, что повышает эффективность регенерации и уменьшает объем сточных вод. В технологии Амберпак используется специальный тип ионитов «Амберджет», характеризующихся однородностью гранул (размером

около 0,6 мм с коэффициентом однородности 1,2), что обеспечивает улучшение кинетики обмена, отсутствие забивания щелей в дренажах ионитной мелочью и улучшение условий регенерации и отмывки.

К недостаткам этой технологии, по мнению конкурирующих фирм, относятся:

- 1) при изменении расхода или прекращении подачи воды может наблюдаться внутрислоевое перемешивание, приводящее к снижению рабочей обменной емкости ионита и качества очищаемой воды;
- 2) возможность попадания мелких фракций при оседании ионита в верхнюю часть слоя с последующим выносом из фильтра;
 - 3) необходимость выносной взрыхляющей промывки.

Технология Апкоре предполагает очистку воды в нисходящем потоке с применением монодисперсных ионитов «Дауэкс-Апкоре» и регенерацию в восходящем потоке в зажатом слое ионита. Фильтр для процесса Апкоре (рис. 4.35) загружен плавающим зернистым инертным материалом, прижимающимся к верхнему распределительному устройству, далее по высоте фильтра остается небольшое свободное пространство, ниже которого располагается ионит. Размер зерен «инерта» выбран таким, что через него при восходящем потоке свободно проходит ионитная мелочь и другие взвеси, тогда как

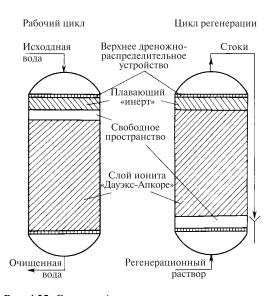


Рис. 4.35. Система Апкоре

целые зерна ионита будут задерживаться. Поскольку рабочий цикл осуществляется в нисходящем потоке, то слой ионита остается нечувствительным к изменениям нагрузки и исключается возможность внутрислойного перемешивания.

Процесс регенерации в восходящем потоке можно разбить на четыре цикла. В первом цикле (операция «зажатие») ионит прижимается в течение нескольких минут к инерту восходящим потоком воды, скорость которого зависит от гранулометрического состава ионита, его плотности, объема свободного пространства и температуры воды. Во время этой операции из верхней части слоя вымываются взвеси, задержанные во время рабочего цикла, и ионитная мелочь. На стадии регенерации процесс самоочистки ионитного слоя заканчивается. Зажатый слой ионита не разуплотняется даже при некотором снижении скорости несущего потока (регенерационного раствора). Эффект очистки усиливается за счет изменения объема зерна смолы при регенерации. Во втором цикле осуществляется собственно регенерация прижатого ионита в восходящем потоке регенерационного раствора.

В третьем цикле ведется отмывка или медленное вытеснение продуктов регенерации по направлению и со скоростью раствора при регенерации. При завершении отмывки в режиме вытеснения подача потока воды прерывается и слой свободно оседает в течение 5—10 мин. Во время оседания (четвертый цикл) ионит опускается на дно послойно. Внутри движущегося вверх свободного пространства (рис. 4.36) происходит классификация зерен, и вся ионитная мелочь переходит по окончании осаждения в верхнюю часть слоя, удаляясь из фильтра в операции «зажатие». Наиболее отрегенерирован-

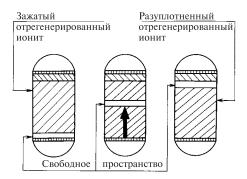


Рис. 4.36. Схема операции «осаждение»

ная часть слоя сохраняется в неизменном состоянии в процессе его оседания. Таким образом, технология Апкоре характеризуется простотой конструкции оборудования при высоких его технологических показателях.

Более подробно с конструкцией ионитных фильтров можно познакомиться на сайте www.vpu.ru, обратившись к электронному каталогу водоподготовительного оборудования.

4.9. Автоматизация водоподготовительных установок

В задачи автоматизации комплекса ВПУ входят обеспечение оптимального протекания процессов водоприготовления и их надежности, а также необходимость снижения себестоимости обработанной воды путем сокращения затрат на эксплуатацию и обслуживание установок. Автоматизация ВПУ должна улучшить и ускорить прежде всего следующие процессы:

а) при предварительной очистке воды в осветлителе:

контроль и регулирование температуры обрабатываемой воды на уровне 30—40 °C с точностью до ± 1 °C;

дозирование в осветлитель реагентов в заданных количествах при изменяющейся нагрузке осветлителя;

продувку осветлителя, при которой уровень шлама в шламоуплотнителе и самом осветлителе не превышает заданных значений;

регулирование нагрузки осветлителя в диапазоне 50—100 % его номинальной производительности;

поддержание расхода возвращаемой в осветлитель промывочной воды осветлительных и других фильтров путем управления насосами перекачки;

б) при очистке воды в осветлительных фильтрах:

автоматический перевод из состояний «работа», «восстановление», «резерв» в соответствующее;

проведение всех операций по восстановлению фильтрующей загрузки путем ее взрыхления и промывки;

контроль за качеством проведения операций по восстановлению загрузки и правильностью выполнения подаваемых системой команд; в) при ионообменной очистке воды:

регулирование производительности ионитной части ВПУ путем поддержания уровня в заданных пределах в баках воды после декарбонизаторов, баках обработанной воды и т.п.;

контроль истощения фильтров обессоливающей установки по прямым и косвенным параметрам;

поддержание заданного расхода воды на взрыхление и отмывку фильтров;

заполнение баков-мерников реагентами, приготовление регенерационных растворов заданной концентрации к подаче их в фильтр с заданными скоростями;

составление технологических линий для проведения операций по восстановлению фильтров с возможностью дистанционного управления каждой операцией;

сигнализацию состояния каждого фильтра (работа, истощение, восстановление, резерв), а также аварийную сигнализацию;

контроль за качеством обработанной воды;

индикацию с помощью мнемосхемы положения запорных органов фильтра и узлов восстановления (по вызову оператора).

На рис. 4.37 показана общая структурная схема автоматизированного управления блочной схемой ВПУ. Объектом управления в этой схеме являются фильтры, баки-мерники, насосы-дозаторы, промежуточные баки и др. Исполнительными механизмами служат приводы к насосам, насосам-дозаторам и запорной арматуре. В качестве датчиков используются расходомеры, концентратомеры, сигнализаторы истощения фильтров и уровня в баках. Устройство логического

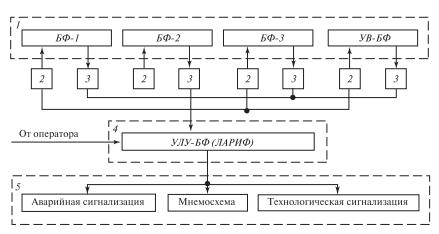


Рис. 4.37. Структурная схема управления ВПУ с блочным включением фильтров ($\mathcal{E}\Phi$):

I — объект управления; 2 — исполнительные механизмы; 3 — датчики расхода истощения фильтров, концевые выключатели; 4 — устройство логического управления (*УЛУ*) [логические автоматы регенерации ионитных фильтров (*ЛАРИФ*)]; 5 — система сигнализации; VB — узел восстановления

управления включает в себя командно-информационные элементы, задатчики времени и устройства для вмешательства оператора. Система сигнализации состоит из табло, технологических и аварийных сигнализаций, мнемосхемы ВПУ, звуковой сигнализации.

При отсутствии соответствующей аппаратуры для комплексной автоматизации ВПУ степень участия оператора в управлении ВПУ повышается до уровней пооперационного или полуавтоматического управления.

Контрольные вопросы и задания к гл. 4

- 1. Какие исходные материалы используются при синтезе ионитов полимеризационного типа?
- 2. Какой знак несет матрица анионита с фиксированными потенциалообразующими ионами?
- 3. Напишите ряды селективности для типичных катионов и анионов природных вод при их участии в ионообменных реакциях.
- 4. Какие параметры ионообменной технологии можно получить с помощью выходной кривой ионитного фильтра?
- 5. Назовите преимущества и недостатки процесса Na-катионирования при его организации в одну и две ступени.
 - 6. Напишите уравнения регенерации для Na-катионитного фильтра.
- 7. Нарисуйте выходную кривую H-катионитного фильтра и поясните ее характерные особенности.
- 8. Чем различаются параллельно-точная и противоточная технологии ионного обмена и конструкции фильтров?
- 9. Какие типы анионитов используются в двухступенчатой схеме химического обессоливания?
 - 10. Чем различаются фильтры типов ФИСДНр и ФИСДВр?
- 11. Какие схемы соединения ионитных фильтров реализуются в обессоливающих установках?
- 12. Какие основные принципы реализуются в малосточных схемах ионитной обработки воды?
- 13. Какие элементы автоматизированной схемы ВПУ должны быть снабжены исполнительными механизмами?

МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВОДООБРАБОТКИ

5.1. Общие положения

Ужесточение требований к сбросным водам ВПУ определило развитие безреагентных методов очистки воды, среди которых наиболее разработаны для практического использования мембранные методы, такие как обратный осмос (гиперфильтрация), ультрафильтрация и электродиализ. В основе всех мембранных технологий лежит перенос примесей или растворителя (воды) через мембраны. Природа сил, вызывающих такой перенос, и строение мембран в названных процессах различны. При использовании сил давления при гипер- и ультрафильтрации мембраны должны пропускать молекулы воды, задерживая в максимальной степени ионы и молекулы примесей. При использовании электрических сил в электродиализном методе мембраны должны быть проницаемы для ионов и не должны пропускать молекулы воды.

По сравнению с другими мембранные методы имеют следующие преимущества:

- 1) отсутствие фазовых переходов при отделении примесей от раствора позволяет сводить к минимуму расход энергии на осуществление процессов;
- 2) если исключить технологию очистки мембран, то процессы носят непрерывный характер;
- 3) их можно использовать без добавок химических реагентов, а если последние и вводятся, то в минимальных количествах;
 - 4) не требуется специальный подогрев обрабатываемой воды;
- 5) аппараты для реализации мембранных процессов относительно просты в конструктивном исполнении и не имеют движущихся частей:
- 6) расход электроэнергии, необходимой для осуществления мембранных процессов, обычно не превышает 4—6,5 кВт \cdot ч на 1 м 3 обрабатываемой воды;

7) отечественная промышленность накопила значительный опыт при реализации мембранных технологий с использованием как зарубежных, так и отечественных установок.

5.2. Технология обратного осмоса и ультрафильтрации

Понятие «обратный осмос» показывает обратимость естественного (прямого) осмоса. Последний характеризуется самопроизвольным переходом растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор. Проиллюстрируем процессы прямого и обратного осмоса схемой, приведенной на рис. 5.1. Если чистую воду и водный раствор какого-либо неорганического вещества поместить в два отсека по обе стороны полупроницаемой мембраны, способной пропускать только молекулы Н2О, то в такой системе будет наблюдаться следующее. Из-за разности давлений (концентраций) молекул Н₂О в разных отсеках происходит переход молекул воды в объем с их меньшей концентрацией, т.е. в отсек солевого раствора, объем которого постепенно увеличивается, раствор разбавляется, разность давлений уменьшается, тормозя дальнейший перенос молекул Н₂О. В состоянии равновесия уровни в обеих частях ячейки не будут изменяться, а установившееся гидростатическое давление определяется как осмотическое давление раствора (рис. 5.1, δ).

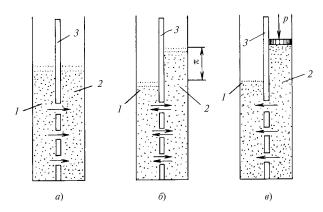


Рис. 5.1. Принципиальная схема прямого и обратного осмоса:

a — начало осмотического переноса; δ — равновесное состояние; ϵ — обратный осмос; ℓ — пресная вода; ℓ — соленая вода; ℓ — мембрана; ℓ — осмотическое давление раствора

Осмотическое давление раствора π определяется согласно закону Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{iRTC}{M},\tag{5.1}$$

где i — коэффициент Вант-Гоффа; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · K); T — температура раствора, K; C — концентрация растворенного вещества, $\Gamma/\text{дм}^3$; M — масса 1 моль растворенного вещества, Γ .

Коэффициент Вант-Гоффа равен среднему суммарному числу частиц, образующихся при электролитической диссоциации одной молекулы:

$$i = 1 + (v - 1)\alpha,$$
 (5.2)

где ν — общее число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы; α — степень диссоциации растворенного вещества.

Для хорошо растворимых веществ в разведенных растворах диссоциацию можно считать полной, и в этих случаях коэффициент Вант-Гоффа можно использовать как целое число, соответствующее числу образовавшихся ионов (например, для NaCl i=2).

Из (5.1) следует, что осмотическое давление раствора зависит от химической природы растворенного вещества и его концентрации. Например, для раствора NaCl с концентрацией 35 г/дм 3 (примерно равной солесодержанию океанской воды) при $T=293~{\rm K}$ осмотическое давление

$$\pi = \frac{2 \cdot 8,31 \cdot 293 \cdot 35}{58.5} = 2,9 \text{ M}\Pi a.$$

Если со стороны раствора приложить внешнее давление, превышающее осмотическое, то скорость перехода молекул воды из раствора через полупроницаемую мембрану будет большей, чем в раствор. Это приведет к получению чистой воды в отсеке за мембраной и концентрированию примесей в растворе, к которому приложено внешнее давление (рис. 5.1, ϵ). Принципиальная схема обратноосмотической установки приведена на рис. 5.2.

В растворах, содержащих высокомолекулярные вещества с максимальным размером молекул 0,5 мкм и их массой не более 500 г/моль, осмотическое давление составляет 0,5 МПа при концентрации раствора 100 г/дм³. Для разделения таких растворов применяют процесс ультрафильтрации на специальных мембранах, пропускающих не только молекулы воды, но также ионы и молекулы низкомолекуляр-

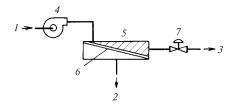


Рис. 5.2. Принципиальная схема обратноосмотической установки:

1 — высокоминерализованная обрабатываемая вода;
 3 — концентрат (сбросная вода);
 4 — насос высокого давления;
 5 — модуль обратного осмоса;
 6 — полупроницаемая мембрана;
 7 — выпускной клапан

ных соединений. На практике применяют давление от 1,2 до 8 МПа при обратном осмосе и от 0,2 до 0,6 МПа при ультрафильтрации.

Обратный осмос и ультрафильтрация принципиально отличны от процессов фильтрования, так как при их реализации образуется не осадок, как при фильтровании, а лишь два раствора с различными концентрациями примесей. Однако для достижения длительного срока службы полупроницаемых мембран необходима предварительная достаточно полная очистка воды от коллоидных и грубодисперсных примесей.

Механизм осмотических и ультрафильтрационных процессов базируется на капиллярно-фильтрационной модели, согласно которой в полупроницаемой мембране имеются поры диаметром, достаточным для прохода молекул воды ($\delta_{\rm H_2O}=0.276$ нм), но недостаточ-

ным для прохождения гидратированных ионов ($\delta > 0,5$ нм) и молекул растворенных веществ. Из-за невозможности создания мембран с одинаковыми размерами пор (изопористых) в промышленных мембранах имеется часть более крупных пор, через которые могут проникать гидратированные ионы, что снижает *селективность* (избирательность) процессов переноса. Опыт эксплуатации установок обратного осмоса (табл. 5.1) показал, что порядок задержки ионов полупроницаемыми мембранами соответствует ряду селективности обмена ионов на ионитах, т.е. связан с возрастанием степени гидратации ионов.

Эффективность технологии обратного осмоса определяется свойствами полупроницаемых мембран, которые должны характеризоваться высокими разделяющей способностью (солезадержанием) и удельной проницаемостью, быть химически стойкими и механически прочными, иметь низкую стоимость и достаточный (до 5 лет) срок службы без ухудшения технологических показателей. Этим требованиям удовлетворяют полимерные мембраны, изготовляемые из ацетилцеллюлозы или из ароматических полиамидов. Последние

Показатель	После предваритель- ной обработки	После установки обратного осмоса
Концентрация ионов в воде, $M\Gamma/дM^3$:		
Ca ²⁺	750	10
${\rm Mg}^{2+}$	850	14
Na ⁺	970	48
HCO_3^-	85	50
SO_4^{2-}	600	14
Cl ⁻	3280	160
PO_4^{3-}	4,6	_
Общее солесодержание, мг/дм ³	6540	296
Показатель рН	6,2	6,2
Электрическая проводимость, мкСм/см	12 000	550

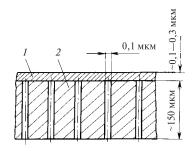
характеризуются более низкой удельной производительностью, но более устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает их большую долговечность (табл. 5.2).

Обратноосмотические мембраны имеют асимметричную структуру и состоят из двух слоев (рис. 5.3): верхнего активного толщиной до 0,3 мкм, представляющего собой собственно разделяющую часть

мембраны, и нижнего крупнозернистого толщиной 100—200 мкм, который является подложкой и обеспечивает механическую прочность мембраны. Среди важнейших техно-

Рис. 5.3. Строение полупроницаемой мембраны:

1 — активный слой; 2 — поддерживающий слой



Солезадержание, %

Физико-химические сі	войства полупроницаемы	х мембран
Показатель	Мембраны из аромати- ческого полиамида	Мембраны из ацетил- целлюлозы
Давление, МПа:		
нормальное рабочее	2,8	3,0—4,2
максимальное обратное обра- ботанной воды	0,35	_
Максимальная температура, °С:		
рабочая	35	30
хранения	40	30
Допустимое значение рН	4—11	4,5—6,5
Подверженность гидролизу	Не подвержена	Очень чувствительна
Степень воздействия бактерий	То же	То же
Непрерывная доза свободного хлора при рН \leq 8, мг/дм 3	0,25	0,5—1
Степень воздействия других окислителей	Очень чувствительна	Средне чувствитель- на
Срок службы, лет	3—5	2—3
	l	l

Физико-химические свойства полупроницаемых мембран

Таблица 5.2

90 - 95

логических показателей полупроницаемых мембран используются следующие: проницаемость (удельная производительность) и селективность. Условия работы обратноосмотических установок определяются коэффициентом выхода фильтрата.

90-95

Проницаемость мембран G, дм $^3/(\mathrm{M}^2\cdot\mathrm{сут})$, (выражается количеством фильтрата $V_{\mathrm{ф}}$, получаемого с единицы поверхности мембраны F в единицу времени τ :

$$G = \frac{V_{\phi}}{F\tau}.\tag{5.3}$$

Проницаемость зависит от состава обрабатываемого раствора, внешнего давления и типа мембраны.

Селективность мембран ф, %, в процессе разделения определяется выражением

$$\varphi = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100 = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \cdot 100, \tag{5.4}$$

Марка	Селективность по NaCl (5 г/дм ³), %	Проницаемость при $p = 5 \text{ МПа, } \text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$
МГА-80	80	600
МГА-90	90	350
ΜΓΑ-100	97,5	250
МГП-80	75	490
МГП-90	90	290
МГП-100	98	150

Таблица 5.3 Технологические характеристики полупроницаемых мембран

где C_1 и C_2 — концентрации растворенного вещества соответственно в обрабатываемой и обработанной водах.

Следует отметить, что увеличение селективности мембран как типа МГА на основе ацетилцеллюлозы, так и типа МГП на основе ароматических полиамидов неизбежно приводит к снижению их проницаемости (табл. 5.3), поэтому при практическом их использовании учитываются эти альтернативные свойства.

Для ультрафильтрации применяются полиэлектролитные мембраны, которые по структуре аналогичны обратноосмотическим мембранам, но имеют относительно большой диаметр пор (более 150 нм).

Коэффициент выхода фильтрата $k_{\rm B.ф}$, %, характеризует работу обратноосмотических установок и представляет собой отношение расхода очищенной воды $Q_{\rm ф}$ к расходу воды, поданной на установку $Q_{\rm ucx}$:

$$k_{\text{B},\phi} = \frac{Q_{\phi}}{Q_{\text{MCX}}} \cdot 100. \tag{5.5}$$

Значение $k_{\rm B, \varphi}$ выбирается исходя из следующих положений. При обработке воды обратным осмосом происходит концентрирование примесей. Поэтому необходимо избегать осаждения любых растворенных веществ, содержащихся в концентрате, иначе в системе могут быстро образоваться отложения. Содержание веществ в концентрате непосредственно связано с $k_{\rm B, \varphi}$. Если пренебречь содержанием солей, прошедших через мембрану, то содержание веществ в концентрате $C_{\rm K}$ будет определяться как

$$C_{K} = \frac{100 C_{1}}{100 - k_{B, \phi}}.$$
 (5.6.)

Поэтому, если $k_{\rm B. \varphi}=75$ %, то $C_{\rm K}=4C_1$. Оптимальное значение $k_{\rm B. \varphi}$ может быть определено на основе химического анализа исходной воды, выбора метода ее предочистки, характеристик и технологии очистки собственно мембран.

Современные промышленные обратноосмотические установки выпускаются двух типов: со *спиралевидными* (*рулонными*) мембранами и с мембранами в виде *полых волокон* с внутренним диаметром от 25 до 80 мкм. Установки состоят из большого числа модулей, которые соединяются в блоки по определенной схеме. В аппарате рулонного типа (рис. 5.4) мембраны размещаются по границам слоев поропластов (рис. 5.5), один из которых 5 предназначен для подвода исходной воды к мембране, а другой 4 — для отвода фильтрата.

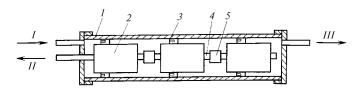


Рис. 5.4. Обратноосмотический аппарат рулонного типа:

I — корпус; 2 — рулонный фильтрующий элемент; 3 — уплотняющее кольцо; 4 — водоотводная трубка; 5 — муфта; I — исходная вода; II — фильтрат; III — концентрат

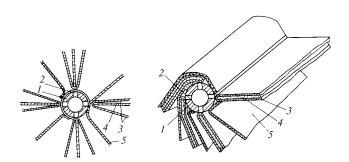


Рис. 5.5. Рулонный фильтрующий элемент:

1 — водоотводящая трубка; 2 — щель; 3 — мембраны; 4 — дренажное устройство;

5 — турболизатор-разделитель

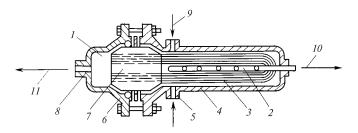


Рис. 5.6. Модуль с U-образной укладкой полых волокон:

1 — сборная камера; 2 — перфорированная трубка; 3 — пучок полых волокон; 4 — корпус; 5, 8 — патрубки; 6 — фланец; 7 — концевой блок; 9 — вход обрабатываемой воды; 10 — выход концентрата; 11 — выход фильтрата

Каждый рулон образует рулонный фильтрующий элемент (РФЭ). Такие РФЭ располагаются в кожухе, по оси которого установлена перфорированная трубка для отвода фильтрата. Из таких модулей собирается аппарат заданной производительности. Исходная вода под давлением подается через распределительное устройство в кожух к разделяющим слоям поропласта, просачивается через мембрану и стекает по внутреннему слою поропласта (дренажи) к перфорированной трубке. Для исключения попадания концентрата в фильтрат концы каждых двух мембран склеивают.

Модуль с U-образной укладкой полых волокон (рис. 5.6), являющихся полупроницаемыми мембранами, состоит из цилиндрического корпуса, имеющего штуцера для подвода исходной воды и отвода фильтрата и концентрата. Концы волокон, находящиеся в эпоксидном замке, открыты, и через них из центрального канала фильтрат попадает в сборную камеру и выводится из модуля. Сырая вода под давлением распределяется радиально и по всей длине модуля. Характеризуя модуль типа «Пермасен В-9», отметим, что при длине корпуса 1,2 м и диаметре 0,25 м он содержит несколько сотен тысяч полых волокон из полиамида с наружным/внутренним диаметром 85/42 мкм, которые при селективности 90 % обеспечивают производительность 2,2 м³/ч при коэффициенте выхода фильтрата 75 %.

Установки обратного осмоса используются как в схемах ВПУ, так и для очистки сточных вод. Для работы таких аппаратов требуется тщательная очистка воды от коллоидных и грубодисперсных примесей, для чего в системе предочистки используются кроме насыпных также и другие типы механических фильтров (сетчатые, намывные, гильзовые и др.). Установки комплектуются также системами хими-

ческой и биологической очистки мембран, приборами и устройствами автоматики.

5.3. Технология электродиализа

Электродиализ — процесс удаления из растворов (проводников второго рода) ионов растворенных веществ путем переноса их через мембраны в поле постоянного электрического тока. Известно, что при наложении постоянного электрического поля на раствор в последнем возникает движение катионов (включая ион водорода) к отрицательно заряженному катоду, а анионов — к аноду. При контакте ионов с соответствующими электродами протекают катодные реакции восстановления:

$$2H^{+} + 2e \rightarrow 2H; 2H \rightarrow H_{2}\uparrow; \tag{5.7}$$

$$Na^{+} + e \rightarrow Na; 2Na + 2H_{2}O \rightarrow 2Na^{+} + 2OH^{-} + H_{2}^{\uparrow}$$
 (5.8)

и анодные реакции окисления:

$$4OH^{-} - 4e \rightarrow 2H_{2}O + 2O; 2O \rightarrow O_{2}\uparrow;$$
 (5.9)

$$2C1^{-} - 2e \rightarrow 2C1; 2C1 \rightarrow C1_{2}; \tag{5.10}$$

$$2C1 + H_2O \rightarrow 2H^+ + 2C1^- + O.$$
 (5.11)

Если в электродную ячейку поместить около катода мембрану, выполненную из катионита и пропускающую только катионы, а около анода мембрану из анионита, пропускающую только анионы, что исключит перенос ионов H^+ и OH^- , образующихся у электродов, то объем ячейки будет разделен на три камеры. В этом случае в катодную камеру из средней могут проходить только катионы, движущиеся к катоду, а в анодную — только анионы, движущиеся к аноду. Концентрация ионов в средней камере будет уменьшаться, т.е. вода станет менее минерализованной, а в приэлектродных камерах она будет увеличиваться.

Теоретическое количество электричества $Q_{\text{теор}}$, расходуемого на перенос 1 г-экв вещества, по закону Фарадея равно 26,8 А·ч, или 96 491 Кл, а количество электричества, А·ч, необходимого для деминерализации 1 м³ воды от концентрации C_1 до концентрации C_2 (г-экв/м³), определяется по формуле

$$Q_{\text{Teop}} = (I\tau)_{\text{Teop}}(C_1 - C_2),$$
 (5.12)

где I — сила тока, пропускаемого через раствор, A; τ — время, ч.

На практике при реализации электродиализа наблюдаются потери напряжения на преодоление электрических сопротивлений в ячейках и на электродах, поэтому потребляемое фактическое количество электричества превышает теоретическое. Степень совершенства электродиализа характеризуется коэффициентом выхода по току η_2 , выражаемого как

$$\eta_{9} = \frac{(I\tau)_{\text{Teop}}}{(I\tau)_{\phi \text{AKT}}}.$$
(5.13)

Значение η_3 теоретически изменяется в пределах от 0,3 (для неактивных мембран) до 1,0 (в идеальном процессе). Потери напряжения на электродах (3—4 В) существенно превышают потери на электрическое сопротивление в мембранах и растворе (1—2 В), поэтому в трехкамерном электродиализаторе свыше 2/3 энергии расходуется бесполезно.

Для снижения перечисленных потерь до 3—5 % применяются многокамерные электродиализаторы (рис. 5.7), состоящие из большого числа узких камер (до 300 шт.). В крайних камерах аппарата помещают катод и анод, изготовленные для предотвращения их растворения из электрохимически инертного материала (платинированного титана). Исходная вода, поступающая в четные камеры (рис. 5.7), теряет ионы примесей, т.е. обессоливается. В нечетных камерах вода обогащается солями. Обессоленная вода и концентрат (рассол) собираются и раздельно выводятся из аппарата.

Ионитные мембраны, используемые в процессе электродиализа, должны обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, химической стойкостью, иметь длительный срок службы в промышленных условиях. В табл. 5.4 приводятся характеристики некоторых отечественных мембран, причем мембраны, изготовленные из катионита, имеют обозначение МК, а из анионита — МА.

Серьезными препятствиями для глубокого обессоливания воды в процессе электродиализа являются:

- 1) повышение электрического сопротивления в камерах с ростом степени обессоливания;
 - 2) перенос воды через мембраны в процессе осмоса;
 - 3) разложение воды при высоких плотностях тока;

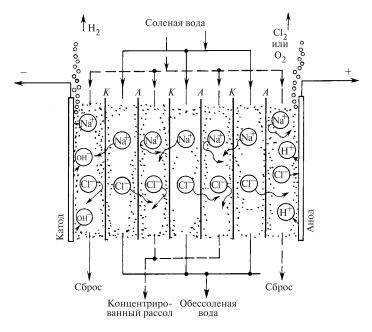


Рис. 5.7. Схема многокамерного электродиализатора:

K — катионитная мембрана, пропускающая только катионы; A — анионитная мембрана, пропускающая только анионы

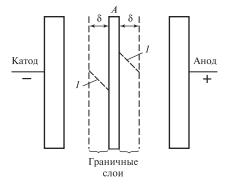
Таблица 5.4 Характеристики ионообменных мембран

Марка	Размеры, мм	Селективность в 0,1 н растворе NaCl	Удельное электрическое со- противление в 1 н растворе NaCl, Ом · см	Набухае- мость (по тол- щине), %
MK-40	1420×450×0,3	0,96—0,97	150—180	30±5
MKK	1000×500×0,2	0,95—0,96	90—100	7—9
МК-41 Л	1350×450×0,6	0,96	300	_
MA-40	1420×450×0,3	0,93—0,96	180—200	30±5
MAK	1000×500×0,15	0,95—0,96	80—100	8—10
МА-41 Л	1420×450×0,6	0,96	500	2,5

Рис. 5.8. Схема возникновения концентрационной поляризации на анионитной мембране:

A — анионитная мембрана; δ — толщина граничного слоя воды; I — концентрация анионов

4) возможность образования осадков на мембранах в камерах концентрирования. Экспериментально показано, что при концентрации солей в камерах обессоливания ниже 200—300 мг/дм³



резко возрастает расход энергии, что ограничивает глубину обессоливания воды указанными пределами.

Ограничение плотности тока при электродиализе связано с явлением концентрационной поляризации, возникающим на ионитных мембранах. Суть этого явления заключается в том, что движение ионов через мембрану под действием электрического тока идет быстрее, чем в растворе, что приводит к падению концентрации около принимающей стороны мембраны и к повышению ее около отдающей стороны (рис. 5.8). Существует такая плотность тока, называемая предельной, при которой концентрация переносимого иона около принимающей стороны мембраны снижается до 0 и начинается перенос ионов 0 и

С учетом отмеченных ограничений оптимальный уровень снижения солесодержания обрабатываемой воды в одноступенчатых электродиализных аппаратах не превышает 40—50 %.

Для предотвращения образования осадков кроме ограничения рабочей плотности тока производят подкисление воды, переполюсовку напряжения, попеременный пропуск воды через обессоливающие и рассольные камеры.

Электродиализные аппараты конструируются по типу фильтрпресса (рис. 5.9) и включаются в схему водоприготовления последовательно или параллельно в зависимости от условий применения. Чередование обессоливающих и рассольных камер обеспечивается рамками-прокладками из диэлектрика (паронита, полиэтилена и др.) толщиной 0,7—1,0 мм. Каналы для подвода и отвода исходной воды и

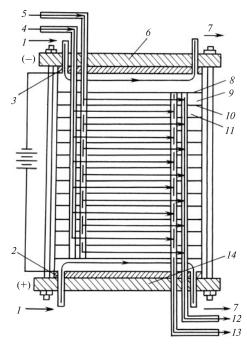


Рис. 5.9. Схема многокамерного электродиализного аппарата:

1 — вода на промывку электродной камеры; 2 — анод; 3 — катод; 4 — вода на промывку рассольных камер; 5 — подача обрабатываемой воды в обессоливающие камеры; 6 — верхняя нажимная плита; 7 — сток из электродной камеры; 8 — катионитная мембрана; 9 — прокладка в камере обессоливания; 10 — анионитная мембрана; 11 — прокладка в рассольной камере; 12 — отвод обработанной воды; 13 — отвод рассола; 14 — нижняя плита

рассола образуются проштампованными в рамках отверстиями. Сжатие рамок и мембран осуществляется с помощью торцевых плит. Внутри камер укладывается гофрированная сетка, которая дистанционирует мем-

браны и одновременно служит турболизатором потока воды. Исходная вода, используемая в электродиализных установках, требует предварительной обработки, чтобы свести к минимуму возможность образования в камерах осадков из взвешенных частиц, подвердженных электрокоагуляции коллоидных частиц, шлама из твердой фазы $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$. Кроме того, из воды должны быть удалены ионы железа, марганца и органические вещества до концентраций менее $50 \, \mathrm{мкг/дm}^3$ каждого, присутствие которых приводит к «отравлению» мембран, т.е. к снижению их электрической проводимости.

Необходимость предварительной очистки воды и относительно низкая (до 50 % при одной ступени) степень обессоливания на выходе из электродиализных аппаратов определили возможность комбинирования мембранной технологии с ионитным обессоливанием при обработке вод с повышенным исходным солесодержанием (более 500 мг/дм³). В этом случае электродиализные аппараты включаются в схему после предочистки и перед ионообменными фильтрами, что позволяет сократить расход реагентов на ионообменную часть и, следовательно, резко уменьшить количество сбросов ВПУ.

Контрольные вопросы и задания к гл. 5

- 1. Какие процессы очистки воды условно относятся к безреагентным?
- 2. Перечислите преимущества мембранных методов очистки воды.
- 3. Рассчитайте осмотическое давление 0,1 н раствора NaCl при 20 °C.
- 4. Поясните строение и механизм обратноосмотического процесса в полупроницаемой мембране.
- 5. Какие основные показатели характеризуют свойства полупроницаемых мембран?
- Какие основные типы установок обратного осмоса используются в промышленности?
- 7. Приведите типы катодных и анодных реакций для электродиализных установок.
- 8. С каким видом потерь в электродиализных установках связано понятие коэффициента выхода по току?
- 9. Какие факторы ограничивают возможность получения глубоко обессоленной воды в процессе электродиализа?
- 10. Какие приемы ограничения образования осадков в камерах электродиализных аппаратов Вам известны?
- 11. В чем состоит назначение рамок и гофрированных сеток в конструкции электродиализного аппарата?
- 12. Какие требования предъявляют к воде, поступающей на электродиализаторы?
- 13. Одинаков ли напор воды, подаваемой для обработки в аппараты для обратного осмоса и электродиализа?

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

6.1. Общие положения

Вода, используемая на ТЭС, содержит различные растворенные газы, находящиеся в природной воде в виде примесей (см. гл. 1), образующиеся в результате процессов водоподготовки (см. гл. 2 и 4) или термического воздействия, а также поступающие в вакуумную часть циклов ТЭС с присосами воздуха.

Растворенные в водных носителях газы можно разделить на химически взаимодействующие с водой (CO_2 , NH_3 , Cl_2) и не взаимодействующие (N_2 , O_2 , H_2). Эти же газы разделяются также на коррозионно-активные (O_2 , CO_2 , Cl_2) и инертные (N_2 , H_2). Основной целью удаления из воды растворенных в ней газов является предотвращение коррозии оборудования. На ВПУ удаление растворенного CO_2 и летучих органических примесей также производится для снижения коррозионной активности обработанной воды и оптимизации эксплуатации фильтров, загруженных сильноосновным ионитом.

Кислород O_2 , азот N_2 и диоксид углерода CO_2 попадают в воду вследствие контакта ее с воздухом. Кроме того, высокие концентрации CO_2 возникают в воде в результате ее обработки Н-катионированием или путем подкисления. Водород обычно является продуктом коррозии металла оборудования. Все известные способы удаления из воды растворенных газов основаны на двух принципах: ∂e -сорбиии, химического связывания с превращением газов в иные безвредные вещества. В ряде случаев в различные потоки воды на ТЭС специально вводят газовые примеси, служащие коррекционными добавками. Например, аммиак NH_3 , находящийся в водных растворах в

форме ионов NH_4^+ , вводится в питательную воду при ее аминировании, газообразный хлор используется при обработке охлаждающей воды и т.п.

Процессы выделения газов из воды (*десорбция*) и растворения газов в воде (*абсорбция*) подчиняются общим законам массопередачи в системе жидкость — газ и протекают до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие, зависящее от температуры, давления и концентраций в обеих фазах. В условиях равновесия процессы десорбции и абсорбции подчиняются *закону Генри*, который утверждает, что при данной температуре концентрация растворенного газа в жидкости пропорциональна давлению этого газа над жидкостью:

$$C_{\Gamma} = k_{\Gamma} p_{\Gamma}, \tag{6.1}$$

где C_Γ — концентрация газа в воде, моль/дм 3 ; p_Γ — давление данного газа над водой, Па; k_Γ — коэффициент абсорбции (величина обратная константе Генри). Коэффициент абсорбции характеризует объем газа, растворяющегося при стандартных условиях в единице объема раствора, его значения приводятся в справочной литературе.

Из уравнения (6.1) следует, что для осуществления массообмена между водой и газом парциальное давление в газовой фазе должно либо уменьшаться, либо увеличиваться в зависимости от требуемого направления массообмена. Если газ взаимодействует с водой (${\rm CO_2}$, ${\rm NH_3}$), то физически растворенная часть газа должна подчиняться закону Генри и быть связана с той частью газа, которая образует ионные формы согласно закону действующих масс.

На практике обычно вода находится в контакте не с одним какимлибо газом, а со смесью их, например с воздухом. Парциальное давление газа в смеси определяется *законом Дальтона*, который гласит, что полное давление газовой смеси p_0 равно сумме *парциальных* давлений составляющих смесь газов p_1, p_2, p_3, \ldots , т.е. каждый газ в смеси ведет себя так, как если бы он один заполнял весь объем:

$$p_0 = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n. (6.2)$$

Из формул (6.1), (6.2) видно, что полного удаления газов ($C_{\Gamma}=0$) можно достичь при $p_{\Gamma}=0$ или, что то же самое, при $p_0=0$ или $p_0=p_{\rm H_2O}$. Это достигается созданием над поверхностью воды либо вакуума, либо атмосферы, не содержащей удаляемого газа, в частности, путем нагрева воды до кипения, когда парциальное давление паров воды становится равным общему давлению ($p_0=p_{\rm H_2O}$), что равносильно снижению парциального давления удаляемого газа до нуля.

Как отмечалось, содержание газа в жидкости соответствует закону Генри лишь в равновесных условиях, поэтому из законов Генри и Рауля нельзя определить скорость удаления газов (кинетику процесса). Между тем от *скорости десорбции* зависит конечный эффект дегазации, т.е. степень приближения системы к равновесному состоянию. В общем виде скорость десорбции газа определяется по уравнению

$$-\frac{\mathrm{d}C_{\Gamma}}{\mathrm{d}\tau} = (C_{\Gamma} - C_{\Gamma}^{\mathrm{p}})kF,\tag{6.3}$$

где C_{Γ} — концентрация газа в воде в данный момент времени; $C_{\Gamma}^{\mathbf{p}}$ — равновесная концентрация газа в воде, соответствующая парциальному давлению этого газа над водой; F — удельная площадь поверхности раздела фаз; k — коэффициент пропорциональности.

Подставив в это уравнение $C_{\Gamma}^{\rm p}=0$ ($p_{\Gamma}=0$), разделив переменные и проинтегрировав для концентрации газа в пределах от C_{Γ} до 0, а для времени от 0 до T, получим

$$-\int_{C_{\Gamma}}^{0} \frac{\mathrm{d}C_{\Gamma}}{C_{\Gamma}} = kF \int_{0}^{T} \mathrm{d}\tau; \quad \ln(C_{\Gamma}/0) = kFT \quad \text{или} \quad kFT = \infty.$$
 (6.4)

Так как kF — величина конечная и положительная, то только T может равняться бесконечности, поэтому получить $C_\Gamma=0$ невозможно за конечный промежуток времени даже при условии, что $p_\Gamma=0$. Конечную концентрацию $C_{\rm K}$ газа можно получить из уравнения (6.4), приняв определенные значения площади поверхности раздела фаз и времени $\tau_{\rm K}$:

$$\ln(C_{\Gamma}/C_{K}) = kF\tau_{K} \quad \text{или } C_{K} = C_{\Gamma}e^{-kF\tau_{K}}. \tag{6.5}$$

В соответствии с (6.5) эффект дегазации можно повысить увеличением удельной площади поверхности раздела фаз, что приводит к сокращению путей диффузии удаляемого газа из капли или пленки жидкости, а при прочих равных условиях к увеличению времени контакта воды с газовой фазой, свободной от удаляемого из воды газа. На эффективность дегазации также существенно влияет повышение температуры очищаемой газосодержащей воды. Это обусловлено тем, что с повышением температуры уменьшается коэффициент абсорбции газа водой, что можно видеть на рис. 6.1.

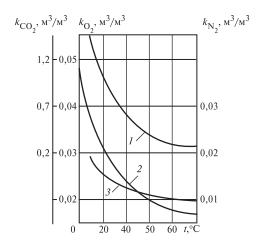


Рис. 6.1. Зависимости коэффициентов абсорбции ${\rm CO_2}$ (*I*), ${\rm N_2}$ (*2*) и ${\rm O_2}$ (*3*) водой от температуры

Количество удаляемого в десорбере газа G, кг/ч, может быть подсчитано по уравнению

$$G = Q(C_{\rm H} - C_{\rm K}) = k_{\rm M} F \Delta C_{\rm cp}, \tag{6.6}$$

где Q — расход воды, м³/ч; $C_{\rm H}$, $C_{\rm K}$ — начальная и конечная концентрации газа в воде, кг/м³; $k_{\rm M}$ — коэффициент массопередачи, м/ч; F — площадь поверхности раздела фаз, м²; $\Delta C_{\rm cp}$ — средняя движущая сила процесса десорбции, кг/м³.

Рассмотренные закономерности десорбционного метода удаления газов положены в основу конструирования и приемов эксплуатации декарбонизаторов, термических и вакуумных деаэраторов.

Химическое связывание газов с превращением их в безвредные соединения реализуется путем дозирования в воду специальных химических реагентов. Чаще всего для этой цели применяются различные восстановители (для связывания кислорода) или основания (для связывания CO_2).

Эффективность таких методов дегазации определяется законами химической кинетики, а полнота связывания растворенных газов зависит от природы и избытка добавляемого реагента, температуры, состава примесей обрабатываемой воды и продолжительности взаимодействия газа и реагента.

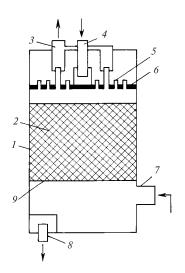
6.2. Технология удаления диоксида углерода в декарбонизаторе

Способ удаления из воды свободного диоксида углерода СО₂ в декарбонизаторах *методом аэрации* широко применяется на ВПУ. На примере работы декарбонизатора легко показать, что можно не только десорбировать из воды одновременно все газы, растворенные в ней, но также осуществлять избирательную десорбцию какого-либо газа. Это достигается согласно закону Генри снижением парциального давления данного газа над водой без снижения общего давления и подогрева воды, что уменьшает энергетические потери. Практически это реализуется продувкой воды газом (или смесью газов), в составе которого десорбируемый газ или отсутствует, или, что чаще, его концентрация чрезвычайно низка.

Образующийся в схемах ВПУ диоксид углерода, являясь коррозионно-активным, также участвует в анионообменных процессах на сильноосновном анионите, уменьшая рабочую емкость. Поэтому в тех схемах ВПУ, где CO_2 образуется по реакции

$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

при Н-катионировании или подкислении, его необходимо удалять из воды. Осуществляется это в специальных аппаратах — декарбонизаторах — путем продувки воды воздухом, подаваемым вентилятором.



Декарбонизатор (рис. 6.2) представляет собой колонну, заполненную насадкой (деревянная, керамические кольца Рашига и др.) для дробления потока воды, подаваемой сверху на стекающие пленки, что увеличивает поверхность контакта воды и воздуха. Воздух, нагнетаемый вентилятором, движется в насадке навстречу потоку воды и затем

Рис. 6.2. Схема конструкции декарбонизатора:

I — цилиндрический корпус; 2 — насадка; 3 — отвод газовой смеси; 4 — подвод воды; 5 — распределительные трубки для подачи воды на насадку; 6 — верхний щит; 7 — подвод воздуха; 8 — отвод декарбонизированной воды; 9 — нижний поддерживающий насадку щит

вместе с выделившимся ${\rm CO}_2$ выводится через верхний патрубок. Расход воздуха принимается равным 20 ${\rm m}^3$ на 1 ${\rm m}^3$ воды.

Теоретически количество растворенного ${\rm CO_2}$ в воде при 40 °C при контакте с атмосферным воздухом, парциальное давление ${\rm CO_2}$ в котором равно 30 Па (0,03 % по объему), составляет 0,4 мг/дм³. Практически содержание ${\rm CO_2}$ в декарбонизированной воде значительно выше (в среднем 4—5 мг/дм³). Это объясняется в первую очередь значительным отклонением процесса десорбции от равновесия. Кроме физических факторов большое значение на эффективность процесса декарбонизации оказывает значение pH, которое регулирует соотношение форм угольной кислоты в воде ${\rm (CO_2} + {\rm HCO_3^-} + {\rm CO_3^{2-}})$. С уменьшением pH доля ${\rm CO_2}$ возрастает и увеличивается эффективность декарбонизации воды. При pH > 8,5 ${\rm CO_2}$ полностью переходит в ионные формы, поэтому в декарбонизаторе не удаляется.

Расчет декарбонизатора состоит в определении геометрических размеров поверхности насадки и необходимого напора, создаваемого вентилятором. Площадь поперечного сечения декарбонизатора $f_{\rm д}$ определяется по *плотности орошения* насадки, т.е. по расходу воды, приходящемуся на единицу площади поперечного сечения декарбонизатора. Для насадки из колец Рашига плотность орошения принимают равной $60 \, {\rm m}^3/({\rm m}^2 \cdot {\rm q})$, откуда

$$f_{\rm g} = Q_{\rm g}/60,$$
 (6.7)

где $Q_{\rm д}$ — производительность декарбонизатора, м 3 /ч.

Диаметр декарбонизатора, м, определяют по формуле:

$$D = \sqrt{\frac{4f}{3,14}} \,. \tag{6.8}$$

Размеры колец Рашига, используемых при создании насадки в декарбонизаторах любой производительности, составляют $25 \times 25 \times 3$ мм, удельная площадь поверхности — $204 \text{ m}^2/\text{m}^3$, масса — 532 кг/m^3 , свободный объем 1 m^3 насадки — $0.74 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

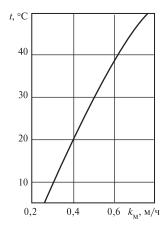


Рис. 6.3. Зависимость коэффициента массопередачи от температуры воды

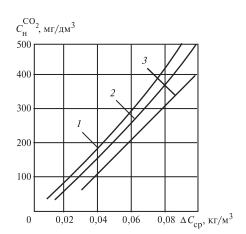


Рис. 6.4. Зависимости средней движущей силы десорбции от концентрации углекислоты в воде до декарбонизатора:

I—3 — концентрации CO_2 в декарбонизированной воде соответственно 3,0; 5,0; 10,0, мг/дм³

Требуемую площадь поверхности насадки $F_{\rm H}$, м 2 , определяют по уравнению

$$F_{\rm H} = \frac{G}{k_{\rm M} \Delta C_{\rm cp}} \,. \tag{6.9}$$

Значения $k_{\rm M}$ и $\Delta C_{\rm cp}$ находят по графикам, приведенным на рис. 6.3 и 6.4. Количество удаляемой углекислоты ${\rm CO_2}$ в декарбонизаторе находят по (6.6).

Значение $C_{\rm K}^{{
m CO}_2}$ обычно принимают в пределах 4—5 мг/дм 3 . Зна-

чения $C_{\rm H}^{\rm CO_2}$, мг/дм 3 , рассчитывают исходя из технологических схем ВПУ и ее предочистки:

1) для схем предочистки с коагуляцией без известкования

$$C_{\rm H}^{\rm CO_2} = 0.268 (III^{\rm MCX})^3 + 44 III^{\rm KOAF},$$
 (6.10)

где $\underline{\mathcal{U}}^{\text{исх}}, \, \underline{\mathcal{U}}^{\text{коаг}}$ — шелочности соответственно исходной и коагулированной воды, мг-экв/дм 3 :

2) для схем предочистки с pH $\approx 10.2~C_{\rm H}^{\rm CO_2}$ определяют с учетом связывания $\rm CO_2$ исходной воды при известковании и остаточных бикарбонатной и карбонатной щелочностей (см. рис. 2.7):

$$C_{\rm H}^{\rm CO_2} = 44 \underline{\mathcal{U}}_{\rm 6}^{\rm \mu K} + 22 \underline{\mathcal{U}}_{\rm K}^{\rm \mu K},$$
 (6.11)

где $U_6^{\text{ик}}$, $U_{\text{к}}^{\text{ик}}$ — щелочности соответственно бикарбонатная и карбонатная известково-коагулированной воды.

Высота слоя, м, насадки из колец Рашига определяется в виде

$$h_{\rm H} = V_{\rm H}/f_{\rm J},\tag{6.12}$$

где $V_{\rm H}$ — объем, м³, занимаемый кольцами Рашига,

$$V_{\rm H} = F_{\rm H}/204. \tag{6.13}$$

При выборе вентилятора, нагнетаемого воздух к декарбонизатору, определяют:

1) расход воздуха на декарбонизацию воды, $M^3/4$,

$$Q_{\text{возд}} = 40Q_{\text{д}}; \tag{6.14}$$

2) аэродинамическое сопротивление декарбонизатора, Па,

$$H_{\rm d} = 300h_{\rm H} + 400. \tag{6.15}$$

Пример 6.1. Рассчитайте декарбонизатор по исходным данным табл. 4.4 и 4.5: $Q_n = 163,4$ м³/ч; $C_n^{\text{CO}_2} = 61,6$ мг/дм³, $C_n^{\text{CO}_2} = 4,0$ мг/дм³.

1. Площадь поперечного сечения декарбонизатора [см. (6.7)]

$$f_{\rm II} = \frac{163.4}{60} = 2.72 \text{ m}^2.$$

2. Диаметр декарбонизатора [см. (6.8)]

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,72}{3,14}} = 1,86 \text{ m}.$$

3. Количество СО₂, удаляемого в декарбонизаторе [см. (6.6)],

$$G_{\text{CO}_2} = 163.4 \cdot (61.6 - 4.0) = 9.41 \text{ kg/y}.$$

4. Необходимая площадь поверхности насадки [см. (6.9)] при температуре 30 °C, $k_{\rm M}=0,45$ м/ч (см. рис. 6.3) и $\Delta C_{\rm cp}=0,02$ кг/м 3 (см. рис. 6.4)

$$F_{\rm H} = \frac{9.41}{0.45 \cdot 0.02} = 1045.5 \text{ m}^2.$$

Объем насадки [см. (6.13)]

$$V_{\rm H} = \frac{1045,5}{204} = 5,13 \text{ m}^3.$$

6. Высота слоя насадки из колец Рашига [см. (6.12)]

$$h_{\rm H} = \frac{5.13}{2.72} = 1.88 \text{ M}.$$

7. Расход воздуха на декарбонизацию воды [см. (6.14)]

$$Q_{\text{возл}} = 40 \cdot 163,4 = 6536 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

8. Аэродинамическое сопротивление декарбонизатора [см. (6.15)]

$$H_{\rm II} = 300 \cdot 1,88 + 400 = 964$$
 Па (96,4 мм вод. ст.).

Кроме декарбонизаторов с насадками и вентиляторами в химических цехах эксплуатируются декарбонизаторы струйного типа (ДКС), в которых растворенная углекислота удаляется за счет контакта капель воды, получаемых при распыливании ее в форсунках, с подсасываемым в эжектирующем устройстве воздухом. Рассмотрим конструкцию такого аппарата на примере промышленного декарбонизатора ДКС-630 производительностью 630 м³/ч, рассчитан-

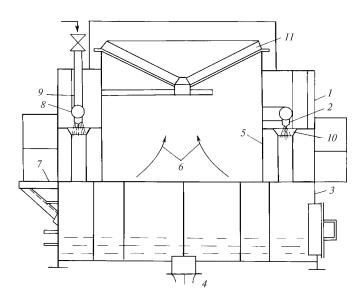


Рис. 6.5. Схема декарбонизатора струйного типа

ного на снижение концентрации СО₂ от 250 до 5 мг/дм³. Декарбонизатор (рис. 6.5) состоит из корпуса 1, устройства с форсунками для распыления воды 2, бака для сбора 3 и патрубка для отвода 4 декарбонизированной воды. Цилиндрический корпус ДКС содержит кроме наружной также и внутреннюю обечайку 5, которая служит для отвода воздуха 6. На наружной обечайке крепится площадка обслуживания 7. В кольцевом зазоре между обечайками на радиальных перегородках закреплен кольцевой коллектор 8, разделенный проглушками на три секции с индивидуальным подводом к каждой секции обрабатываемой воды 9 под требуемым давлением 0,15 МПа. На нижней образующей коллектора равномерно установлены 60 штуцеров с форсунками, из которых струи воды попадают в эжектирующее устройство 10, где смешиваются с подсасываемым воздухом для десорбции СО2. Для снижения уноса брызг в верхней части внутренней обечайки закреплена жалюзийная решетка 11. Секционирование кольцевого коллектора позволяет ступенчато (100, 65, 33 %) изменять производительность струйного декарбонизатора. Чистка форсунок при загрязнении производится путем отключения секции и снятия форсунок со штуцеров.

6.3. Технология удаления газов в деаэраторах

Термическая деаэрация — это процесс десорбции газа, при котором происходит переход растворенного газа из жидкости в находящийся с ней в контакте пар. Такой процесс может осуществляться при соблюдении законов равновесия между жидкой и газовой фазами. Совместное существование этих двух фаз возможно только при условии динамического равновесия между ними, которое устанавливается при длительном их соприкосновении. При динамическом равновесии (при определенных давлении и температуре) каждому составу одной из фаз соответствует равновесный состав другой фазы. Доведение воды до состояния кипения, когда $p_0 = p_{\rm H_2O}$, не является достаточным для полного удаления из нее растворенных газов. Удаление газов при термической деаэрации происходит в результате диффузии и дисперсного выделения их. При этом должны быть созданы условия перехода газов из воды в паровое пространство. Одним из таких условий является увеличение площади поверхности контакта воды с паром, чтобы максимально приблизить частицы потока деаэрируемой воды к поверхности раздела фаз. Это достигается *дроблением* потока воды на тонкие струи, капли или пленки, а также при *барбатаже* пара через тонкие слои воды.

Положительно сказывается на процессе деаэрации увеличение средней температуры деаэрируемой воды, так как при этом снижается вязкость ее и поверхностное натяжение и увеличивается скорость диффузии газов. В то же время эффективное удаление газа из воды также не является достаточным для эффективной деаэрации. Выделившийся из воды газ находится на поверхности жидкости или в непосредственной близости от нее, и при незначительном снижении температуры воды или повышении ее давления газ вновь поглощается водой.

Эффективная деаэрация достигается при полном отводе выделившихся газов за счет непрерывной вентиляции и вывода их из деаэратора. Газ из деаэратора отводится вместе с паром, который называют выпаром. Количество выпара оказывает существенное влияние на эффект деаэрации. Для деаэраторов повышенного давления количество выпара составляет 2—3 кг пара на 1 т деаэрируемой воды. Таким образом, количество пара, подводимого к деаэратору, должно обеспечивать поддержание состояния кипения деаэрируемой воды и оптимальный выпар, а гидравлическая нагрузка деаэратора должна быть такой, чтобы динамическое воздействие потока пара было преобладающим на границе фаз.

Применяемые на ТЭС деаэраторы различают по рабочему давлению, при котором происходит выделение газов из воды: деаэраторы noвышенного daвления (0,6—1,2 МПа) типов ДСП-1600, ДСП-1000 и других с подогревом воды на 10—40 °C; deaэpamopы ammoc dephibe (0,12 МПа) типов ДА-300, ДА-150 и других с подогревом воды на 10—50 °C и deaэpamopы eakyymhibe (0,0075—0,05 МПа) типов ДВ-2400, ДВ-2000 и других с подогревом воды на 15—25 °C (числа в типоразмерах указывают производительность, τ /ч).

Под номинальной производительностью деаэратора понимается расход всех потоков воды, подлежащих деаэрации, и количество сконденсировавшегося в деаэраторе пара.

Деаэраторы различают также по способу контакта воды с паром: *пленочные*, *струйные*, *капельные*, *барботажные*. При этом часто используются комбинированные схемы контакта (например, струйнобарботажные).

Большинство деаэраторов выполняется в виде вертикальной цилиндрической колонки, которая размещается над баком-аккумулятором. Бак-аккумулятор предназначен в основном для аккумулирования запаса питательной (подпиточной) воды. Кроме того, в нем за-

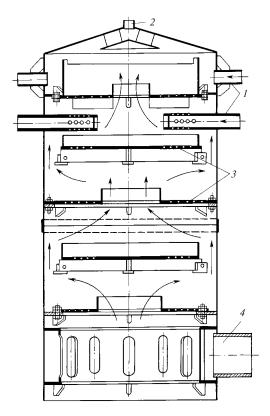


Рис. 6.6. Конструкция колонки атмосферного деаэратора струйного типа:

I — подвод воды; 2 — отвод выпара; 3 — дырчатые тарелки; 4 — подвод греющего пара

канчивается процесс дегазации воды (выделение дисперсных газов и разложение гидрокарбонатов).

На рис. 6.6 приведена колонка *струйного атмосферного* деаэратора. Деаэраторы такого типа широко распространены на отечественных электростанциях в комбинированных вариантах. Они просты по конструкции и имеют малое сопротивление при прохождении пара. Деаэрируемая вода подводится в верхнюю часть колонки. Дробление воды на струи осуществляется с помощью дырчатых тарелок, расположенных по высоте колонки на расстоянии 300—400 мм друг от друга. Тарелки имеют отверстия диаметром 5—7 мм, площадь сечения которых составляет около 8 % общей площади тарелки. В колон-

ке устанавливаются тарелки двух типов — с проходом пара через центральное отверстие или по периферии. Чередуясь между собой, тарелки обеспечивают многократное пересечение потоком пара струй деаэрируемой воды. Число устанавливаемых тарелок определяется начальным и конечным содержаниями кислорода в деаэрируемой воде (обычно пять и более).

Струйное движение деаэрируемой воды обусловливает обязательную неравномерность интенсивности ее деаэрации, отнесенную к единице длины струи, что является существенным недостатком деаэраторов данного типа. Для его устранения колонки струйного типа выполняют большой высоты (3,5—4 м и более).

Важной характеристикой всех типов деаэраторов является *приведенная плотность орошения* (отношение расхода воды к площади поперечного сечения колонки). Для колонок струйного типа эта величина равна $60-100 \text{ т/(M}^2 \cdot \text{ч})$.

В настоящее время деаэрирующие устройства струйного типа с дырчатыми тарелками широко используются в качестве первой ступени обработки воды в деаэраторах струйно-барботажного типа.

В деаэраторных колонках *пленочного типа* (рис. 6.7) деаэрируемая вода разбивается на тонкие пленки, стекая вниз по поверхности насадки.

Используется упорядоченная или неупорядоченная насадка. Упорядоченная насадка выполняется из вертикальных, наклонных или зигзагообразных листов, концентрических цилиндров, укладываемых правильными рядами колец, или других элементов, обеспечивающих непрерывное направленное движение воды.

Колонка с упорядоченной насадкой позволяет работать с плотностью орошения до $300 \text{ т/(m}^2 \cdot \text{ч})$ при подогреве воды на $20 - 30 \, ^{\circ}\text{C}$. Они могут использоваться для дегазации неумягченной воды, а также воды, загрязненной шламом или накипью. В то же время в них практически нельзя обеспечить равномерность распределения потока воды по насадке.

Неупорядоченная насадка выполняется из отдельных элементов определенной формы, которые заполняют объем колонки. Это могут быть шары, кольца, Ω -образные элементы и др.

Деаэрационная колонка с неупорядоченной насадкой допускает плотность орошения 90—110 $\text{т/(m}^2 \cdot \text{ч})$ при подогреве воды на 40 °C, обеспечивает более высокий коэффициент массоотдачи и соответственно меньшее остаточное содержание газа в воде. В то же время

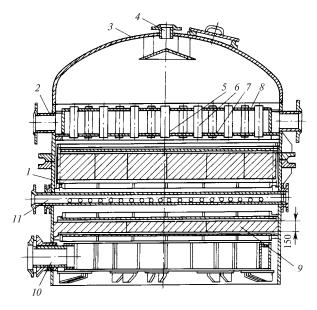


Рис. 6.7. Конструкция деаэрационной колонки пленочного типа:

I — корпус; 2 — подвод воды; 3 — крышка; 4 — отвод выпара; 5 — отверстия для слива воды; 6 — патрубки для выпара; 7, 8 — нижний и верхний листы водораспределительной камеры; 9 — орошаемая насадка; 10 — подвод пара; 11 — подвод дренажа

предельная гидравлическая нагрузка в этих колонках существенно ниже, чем в рассмотренных выше.

В основном пленочные деаэраторы применяются для дегазации подпиточной воды тепловых сетей. Им присущи: большая чувствительность к перегрузкам, которые могут привести к обращенному движению воды и к гидроударам; как правило, недостаточная пропускная способность на единицу площади поперечного сечения колонки, что вызывает необходимость использования нескольких параллельно работающих колонок; гидравлические и тепловые перекосы за счет смещения слоя насадки, уменьшения ее удельной площади поверхности под действием потоков воды и пара.

Наилучший эффект деаэрации достигается при использовании деаэраторов, сочетающих струйный, пленочный или капельный принцип распределения воды с барботажем. В барботажных устройствах контакт пара с водой происходит при дроблении ее. При этом обеспечивается интенсивная турбулизация и удельная площадь поверх-

ности контакта фаз может достигать 1500 м²/м³. При проходе пара через слой воды происходит ее перегрев относительно температуры насыщения, соответствующей давлению в паровом пространстве над поверхностью воды. При этом пузырьки пара увлекают за собой слой воды, которая вскипает при движении вверх. Это способствует лучшему выделению из воды растворенных газов. В процессе барботажа интенсивно выделяется не только кислород, но и углекислота, которая в деаэраторах других типов полностью не удаляется из воды.

Барботажные деаэрирующие устройства компактны и хорошо сочетаются с устройствами струйного типа. Струйный отсек при этом служит лишь для нагрева воды до температуры, близкой к температуре насыщения, и для предварительной грубой ее деаэрации.

На рис. 6.8 показана конструктивная схема деазрационной колонки струйно-барботажного типа. Предназначенная для деаэрации вода поступает в смесительное устройство 2 и через переливное устройство 3 сливается на дырчатую тарелку 4. Через отверстия дырчатой тарелки вода попадает на перепускную тарелку 5, откуда через сегментное отверстие 6 поступает на барботажную тарелку 7. На тарелке 7 вода барботируется паром, проходящим через отверстия. С этой тарелки вода переливается через порог 8 и поступает в гидрозатвор, после которого она сливается в бак-аккумулятор 12. Пар через коллектор 13 подводится под барботажный лист. Степень перфорации барботажного листа принимается такой, чтобы под ним даже при минимальной нагрузке существовала устойчивая паровая подушка, препятствующая проходу воды через отверстия. При значительном повышении давления в паровой подушке (до 130 мм вод. ст.) при увеличении нагрузки часть пара из нее перепускается по трубе 14 в обвод барботажного листа. Это исключает нежелательное повышение уноса воды из слоя над листом. Постоянному проходу пара через трубу 14 препятствует гидрозатвор 15, который заполняется водой. Пройдя через слой воды над листом 7, пар выходит через горловину перепускной тарелки 5, омывает струи воды и подогревает ее до темк температуре насыщения близкой при пературы, в колонке. Здесь же происходит первичная дегазация воды. Через штуцер 17 пар и выделившиеся газы удаляются из колонки. Эффективность работы таких деаэраторов весьма высока, они получили широкое распространение для блоков мощностью 300 МВт. Для блоков большей мощности их конструкция была несколько изменена в целях уменьшения габаритов и расширения диапазона эффективной работы барботажного устройства.

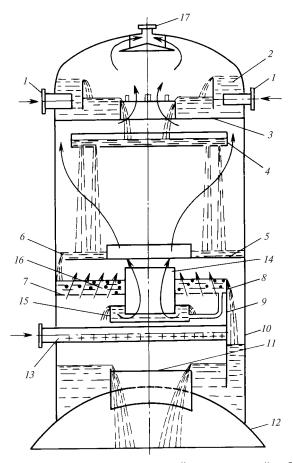


Рис. 6.8. Конструктивная схема деаэрационной колонки струйно-барботажного типа:

1 — подвод воды; 2 — смесительное устройство; 3 — переливное устройство; 4 — дырчатая тарелка; 5 — пароперепускная тарелка; 6 — сливной канал; 7 — барботажная тарелка; 8 — переливной порог; 9, 15 — гидрозатворы; 10 — корпус; 11 — водослив; 12 — бак-аккумулятор; 13 — подвод пара; 14 — пароперепускная труба; 16 — барботажный слой; 17 — отвод выпара

Дальнейшее совершенствование деаэраторов струйно-барботажного типа направлено на уменьшение их габаритов и повышение надежности эффекта деаэрации при переменных режимах работы. Для крупных блоков были разработаны и применялись струйно-барботажные деаэраторы с горизонтальными колонками. Они удобны

с точки зрения компоновки на ТЭС. Однако стесненное расположение тарелок из-за ограничений по высоте и чувствительность к отклонениям по горизонтали при установке провальных и непровальных тарелок приводили к существенным гидравлическим и тепловым перекосам и к ухудшению качества деаэрации.

Задачей расчета деаэраторов является определение размеров зоны деаэрации, обеспечивающих эффективное удаление растворенных агрессивных газов из воды. Исходными данными являются: начальное и конечное содержания растворенных в деаэрируемой воде газов и расчетные характеристики потоков пара и воды в отсеках, определяемые при тепловом расчете колонки. Поэтому при нахождении основных размеров колонки струйного типа тепловой расчет предшествует расчету массообмена.

Расчет числа отсеков обычно ведется методом последовательного приближения до достижения требуемого остаточного содержания кислорода в деаэрируемой воде. При расчете струйно-барботажных колонок необходимо иметь в виду, что увеличение недогрева в струйных отсеках ведет к повышению расхода пара, поступающего на барботажное устройство. Обычно недогрев воды до температуры насыщения в струйных отсеках принимается в пределах 5—10 °C. Тепловой расчет струйных отсеков ведется последовательно для каждого, начиная с верхнего. Из теплового и материального балансов деаэратора известны расход воды, суммарный расход пара, количество сконденсированного в деаэраторе пара и количество теплоты, отводимой с выпаром и деаэрированной водой. Расчет подогрева в отсеках проводится при условии поперечного обтекания струй паром. При давлении пара выше атмосферного для расчета подогрева применима следующая зависимость:

$$\lg(t_s - t_{\text{BX}}) / (t_s - t_{\text{BbIX}}) = A(w_{\text{II}}/w_{\text{O}})^{0.3} L / d_{\text{O}}^{0.7},$$
(6.16)

где t_s — температура насыщения при давлении в деаэраторе, °C; $t_{\rm BX}$ и $t_{\rm BMX}$ — температуры воды на верхней и нижней тарелках, °C; $L, d_{\rm O}$ — длина струй воды и диаметр отверстий тарелки, м; $w_{\rm II}, w_{\rm O}$ — средние скорости пара в пучке струй и истечения воды из отверстий в тарелке, м/с.

Значения коэффициента A, характеризующего теплофизические свойства воды и пара, определяются по графику, приведенному на рис. 6.9.

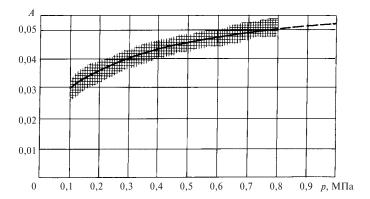


Рис. 6.9. Значения коэффициента А в зависимости от давления

Длина струй в отсеке L принимается равной расстоянию между вышерасположенной тарелкой и динамическим уровнем воды на нижней тарелке: $L = H - h_{\text{лин}}$.

Динамический уровень воды на тарелке $h_{\rm дин}=h_{\rm rc}+\Delta p$, где $h_{\rm rc}$ — гидростатический уровень воды; Δp — перепад давлений по паровой стороне между смежными отсеками.

Значения $h_{\rm rc}$ и Δp уточняются в процессе гидродинамического расчета колонки. Значения L предварительно принимаются в пределах 350—500 мм при производительности деаэратора до 400 т/ч или 800—900 мм при большей производительности в целях предотвращения интенсивного уноса капельной влаги.

Диаметр отверстий тарелки $d_{\rm o}$ принимается равным 5—8 мм при шаге 18—20 мм. Значение скорости воды на выходе из отверстий тарелки определяется по выражению

$$w_0 = \varphi \sqrt{2gh_{\rm rc}},\tag{6.17}$$

где значения коэффициента скорости ϕ принимаются в пределах 0,97—0,98, а $h_{\rm rc}=60$ —80 мм при номинальной нагрузке.

Средняя скорость пара в струйном пучке определяется методом последовательного приближения. За начальное значение принимается $w_{\rm II}=0.6$ —1 м/с. После определения температуры воды на выходе из отсека и количества сконденсированного на струях отсека пара значение скорости пара уточняется.

Количество пара, сконденсированного в отсеке струями воды, определяется по формуле

$$G'_{\Pi} = G_{R}(h_{RMX} - h_{RX})/(h_{\Pi} - h_{RMX}),$$
 (6.18)

где $G_{\rm B}$ — количество воды, поступающей в распределительное устройство деаэратора, кг/с; $h_{\rm BX},\,h_{\rm BMX}$ и $h_{\rm II}$ — соответственно энтальпии воды на входе в отсек и выходе из него и энтальпия пара, кДж/кг.

Скорости пара на входе в струйный пучок и выходе из него имеют вид:

$$W_{\rm BX} = (G_{\rm II}' + G_{\rm BLIY}') v_{\rm II} / F_{\rm BX}; \tag{6.19}$$

$$W_{\text{BMX}} = G_{\text{BMX}}' v_{\Pi} / F_{\text{BMX}}, \tag{6.20}$$

где $G'_{\rm BMX}$ — расход пара на выходе из струйного пучка, включающий расход сконденсированного в смесительной камере пара; $\upsilon_{\rm п}$ — удельный объем пара. Площадь сечения для прохода пара при входе в струйный пучок

$$F_{\rm RX} = L(D_1 - n_1 d_0), \tag{6.21}$$

а на выходе из струйного пучка

$$F_{\text{BMX}} = L(\pi D_2 - n_2 d_0), \tag{6.22}$$

где $D_1,\ D_2$ — диаметры условных окружностей по наружному и внутреннему диаметрам пучка, м; n_1 и n_2 — число отверстий на условных окружностях с диаметрами D_1 и D_2 , шт.

Средняя скорость пара в отсеке

$$W_{\Pi} = (W_{RY} + W_{RIJY})/2. \tag{6.23}$$

Расхождение между ранее принятой и полученной расчетом скоростями пара не должно превышать 0,1 м/с. При большем расхождении расчет повторяется при новом значении скорости. Расчетное значение скорости пара в первом отсеке позволяет определить температуру воды на выходе из отсека и соответственно на входе во второй отсек. Давление пара во всех отсеках принимается в расчетах постоянным и равным номинальному, а расход воды через отсеки — с учетом конденсации пара. Для расчета количества выделенного кислорода в отсеке с поперечным обтеканием струй паром при давлении выше атмосферного используется выражение

$$\lg(C_{\rm BX}/C_{\rm BbIX}) = B(L/d_0^{0,7})(w_{\rm II}/w_{\rm O})^{0,3}(G_{\rm IR}/G_{\rm II})^{0,5}, \tag{6.24}$$

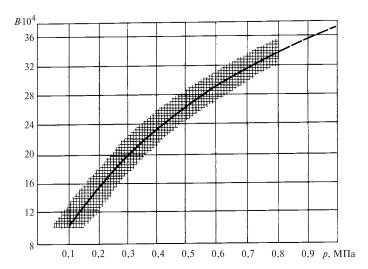


Рис. 6.10. Значения коэффициента В в зависимости от давления

где $C_{\rm BX}$, $C_{\rm BыX}$ — концентрации кислорода в начале и в конце струй, мг/кг; B — коэффициент, зависящий от давления в деаэраторе и определяемый по графику (рис. 6.10).

Полученное по (6.24) значение $C_{\rm вых}$ определяет концентрацию кислорода на нижней тарелке данного отсека.

Тепловой баланс барботажного деаэрирующего устройства позволяет вычислить минимально необходимый расход пара на барботаж. Уравнение теплового баланса имеет вид

$$G_{\rm B}h_{\rm B} + G_{\rm \Pi}h_{\rm \Pi} = (G_{\rm B} + G_{\rm \Pi,K})h_{\rm \Pi,B} + G_{\rm \Pi,\tilde{0}}h_{\rm H},$$
 (6.25)

где $G_{\rm B}$ — расход воды на входе в барботажное устройство, кг/с; $h_{\rm II},h_{\rm B},h_{\rm J,B}$ и $h_{\rm H}$ — энтальпии соответственно пара, воды на входе в барботажное устройство, воды на выходе из него и насыщенного пара при его давлении, кДж/кг; $G_{\rm II}=G_{\rm II,K}+G_{\rm II,G}$ — количество пара, подводимого к барботажному устройству, кг/с; $G_{\rm II,K},G_{\rm II,G}$ — количества пара, сконденсированного при подогреве воды до температуры насыщения, и пара на собственно барботаж, кг/с.

Значения величин $G_{\text{п.к}}$ и $G_{\text{п.б}}$ определяются по выражениям

$$G_{\Pi,K} = G_{R}(h_{\Pi,R} - h_{R})/(h_{\Pi} - h_{\Pi,R});$$
(6.26)

$$G_{\mathbf{n},\delta} = w_{\mathbf{n}} F_{\mathbf{p}} / v_{\mathbf{n}}, \tag{6.27}$$

где $w_{\rm II}$ — скорость пара, приведенная к рабочей площади листа, м/с; $F_{\rm p}$ — площадь рабочей части листа, м². Значение $F_{\rm p}$ в расчетах предварительно принимается с последующим уточнением, а $w_{\rm II}\rho_{\rm II}=0.15$ —0.2 кг/(с · м²).

Основным условием эффективной работы барботажного устройства является отсутствие провала жидкости через отверстия непровальной тарелки. Минимальная скорость пара, при которой отсутствует провал жидкости через отверстия и под тарелкой образуется устойчивая паровая подушка, может быть определена из выражения

$$W_{\text{MUH}} = 20.6 / \sqrt{\rho_{\Pi}}.$$
 (6.28)

Диаметр отверстий барботажного листа принимается 5—8 мм, а число отверстий

$$N = \Omega_{\Pi} / f_0, \tag{6.29}$$

где $\Omega_{\Pi} = G_{\Pi} v_{\Pi} / w_{\text{мин}}$ — площадь живого сечения для прохода пара в барботажном листе, м²; f_{0} — площадь сечения одного отверстия, м².

В процессе барботажа эффект дегазации воды достигается за счет турбулентной диффузии и увлечения газовых пузырей потоком пара. Наибольший эффект дегазации имеет место при подогреве воды до температуры насыщения в барботажном слое и оптимальных значениях динамического напора пара в рабочем сечении листа. Опти-

мальными значениями можно считать: для кислорода $w_{\Pi}^2 \rho_{\Pi} =$

=
$$95\cdot 10^3$$
 кг · с/м, для свободной углекислоты $w_{_\Pi}^2\rho_{_\Pi}=115\cdot 10^3$ кг · с/м.

При этих значениях $w_{\Pi}^2 \rho_{\Pi}$ достигаются максимальные турбулизация слоя и площадь поверхности контакта фаз.

Для расчета массопередачи в барботажном слое используются критериальные уравнения типа

$$M = cLa^n, (6.30)$$

где $M = k/w_{\rm ж}$ — число Маргулиса (здесь k — коэффициент массопередачи); La = $w_{\rm \Pi}^2 \rho_{\rm \Pi} d_{\rm o} / \sigma$ — число Лапласа; c — коэффициент пропорциональности, различный для разных газов.

Количество удаляемого при барботаже газа

$$G_{\Gamma} = kF_{\text{бар}}\Delta C_{\text{cp}},\tag{6.31}$$

где $F_{\rm бар}$ — рабочая площадь барботажного листа, м; $\Delta C_{\rm cp}$ — средняя движущая сила процесса массопередачи, кг/м 3 .

Скорость течения жидкости по барботажному листу определяется из выражения

$$W_{_{\mathbf{K}}} = i/h_{_{\Pi\mathbf{UH}}},\tag{6.32}$$

где i — интенсивность потока жидкости, равная расходу ее, отнесенному к длине перелива, м 3 /(м·ч); $h_{\rm дин}$ — высота динамического слоя жидкости над листом, определяемая по формуле

$$h_{\text{дин}} = (0.8 - 0.12 w_{\Pi}^2 \rho_{\Pi}) / h_0, \tag{6.33}$$

здесь h_0 — высота переливного порога, м.

В диапазонах изменения числа La = $(1-40)\cdot 10^{-3}$ при определении десорбции кислорода и La = $(1,8-60)\cdot 10^{-3}$ при определении десорбции углекислоты при давлении, близком к атмосферному, $k_{\rm O_2}$

и k_{CO_2} могут быть найдены по формулам:

$$k_{\rm O_2} = 1{,}32w_{\rm x}La^{0{,}33};$$
 (6.34)

$$k_{\rm CO_2} = 0.805 w_{\rm m} La^{0.33}$$
 (6.35)

Тепловой баланс деаэрационных колонок с насадками не отличается от теплового баланса струйных колонок. Для колонки с насадкой важным является ее гидродинамическая устойчивость. Расчет гидродинамической устойчивости проводится для определения условий, при которых происходит захлебывание колонки (обращенное движение воды). Потеря устойчивости связана с достижением предельной скорости пара при данных плотности орошения и температуре воды перед колонкой.

Без учета сопротивления переносу массы в паровой фазе площадь поверхности и объем насадки находят по выражениям:

$$F = 1,2G_{\Gamma}/(\Delta C_{\rm cp}k_f); \tag{6.36}$$

$$V = 1.2G_{\Gamma}/(\Delta C_{\rm cp}k_{\rm v}),\tag{6.37}$$

где G_{Γ} — расход удаляемого газа; k_f и $k_{
m V}$ — поверхностный и объемный коэффициенты массопередачи в жидкой фазе; $\Delta C_{
m cp}$ — среднелогарифмический концентрационный напор.

Для расчета коэффициента массопередачи в деаэраторе с вертикальными листами высотой h рекомендуется следующая формула:

$$k_f = 9.24 \cdot 10^{-6} B(G_{\rm B}/p)^{0.7} h^{0.85},$$
 (6.38)

где B — коэффициент, учитывающий физические параметры воды при средней по длине температуре; p — периметр насадки, м.

Пример расчета деаэратора струйно-барботажного типа. Принятый тип деаэратора — ДП-1000. Исходные данные принимаем из расчета тепловой схемы блока К-300-240: давление в деаэраторе — 0,7 МПа; расход основного конденсата — 207,02 кг/с; расход дренажа ПВД — 49,762 кг/с; расход питательной воды — 267,26 кг/с. Из теплового баланса деаэратора находим, что расход греющего пара равен 2,717 кг/с.

В водораспределитель деаэратора поступают поток основного конденсата с расходом $G_{\text{о.к}}$ и поток воды из уплотнений насоса с расходом $G_{\text{у.н}}$ и энтальпией $h_{\text{у.н}}$. Суммарный расход воды, подающейся в водораспределитель, $G_1=G_{\text{о.к}}+G_{\text{у.н}}=207,02+9,31=216,33$ кг/с. Энтальпия воды в водораспределителе

$$h_1 = (G_{\text{у.H}} h_{\text{у.H}} + G_{\text{о.к}} h_{\text{о.к}})/G_1 = (9,31 \cdot 565,3 + 207,02 \cdot 668,3) / 216,33 = 663,87 кДж/кг.$$

Температура воды в водораспределителе $t_{\rm B1}=157,3\,$ °C. Горячие потоки (греющий пар и конденсат ПВД) поступают в нижнюю часть колонки деаэратора. При этом за счет теплоты перегрева греющего пара из потока конденсата ПВД образуется пар в количестве $G_{\rm II}'=5,884\,{\rm kr/c}$, которое определено из уравнений теплового и материального балансов.

Принимаем диаметр отверстий верхней тарелки $d_{\rm o}=0{,}005$ м, высоту подпора на тарелке $h=0{,}05$ м. Скорость истечения воды из отверстий тарелки

$$w_{\rm B} = \varphi \sqrt{2gh} = 0.97 \sqrt{2 \cdot 9.81 \cdot 0.05} = 0.961 \text{ m/c}.$$

Необходимое число отверстий в тарелке

$$N = 4D_1 v_{\rm B} / (\pi d_0^2 w_{\rm B}) = 4 \cdot 216,33 \cdot 0,001099 / (3,14 \cdot 0,005^2 \cdot 0,961) = 12603 \text{ mt.}$$

При шахматном размещении отверстий с шагом $S=1,5d_{\rm o}$ площадь тарелки, занятая отверстиями,

$$F_{\text{OTB}} = NS^2/2 = 12603 \cdot 0,0075^2/2 = 0,354 \text{ m}^2.$$

Принимаем наружный диаметр размещения отверстий в тарелке D_1 = 2 м, тогда внутренний диаметр

$$D_2 = \sqrt{D_1^2 - \frac{4F_{\text{OTB}}}{\pi}} = \sqrt{4 - \frac{4 \cdot 0.354}{3.14}} = 1.884 \text{ m.}$$

Площадь живого сечения для прохода пара по внутренней границе струйного отсека при длине струй $L=0.6~\mathrm{M}$

$$F_2 = \pi D_2 L(S - d_0)/S = 3.14 \cdot 1.884 \cdot 0.6 \cdot 0.5/1.5 = 1.184 \text{ m}^2.$$

Площадь живого сечения для прохода пара по внешней границе струйного отсека

$$F_1 = \pi D_1 L(S - d_0)/S = 3.14 \cdot 2 \cdot 0.6 \cdot 0.5/1.5 = 1.257 \text{ m}^2.$$

Скорость пара на входе в струйный отсек $w_1 = G'_{\Pi} v_{\Pi} / F_2 = 5,884 \cdot 0,2727/1,184 = 1,356 м/с.$

Скорость пара на выходе из струйного отсека $w_2 = G_{\rm Bып} v_{\rm n} / F_1 = 1,41 \times \times 0,2727/1,257 = 0,306$ м/с.

Здесь значение $G_{\mathrm{Bыn}}=1{,}41~\mathrm{кг/c}$ принято равным расходу пара на уплотнения и эжектор.

Средняя скорость пара в струйном отсеке $w_{\Pi} = (w_1 + w_2)/2 = (1,356 + 0,306)/2 = 0,831$ м/с.

Температура воды на выходе из струйного отсека, определяемая из выражения

$$\lg(t_s - t_{B1})/(t_s - t_{B2}) = A(L/d_0^{0.7})(w_{II}/w_{B})^{0.3}$$

при A = 0.5 для давления 0,7 МПа, равна $t_{\rm R2} = 164.45$ °C ($h_{\rm R2} = 690$ кДж/кг).

Количество пара, конденсирующегося в струйном отсеке,

$$G_{\text{конд}} = G_1(h_{\text{B2}} - h_{\text{B1}})/(h_{\text{д}} - h_{\text{B2}}) = 216,33 \cdot (690 - 663,87)/(2762,9 - 690) = 2,812$$
 кг/с.

Концентрация кислорода в потоке воды, поступающем в водораспределительное устройство, $C_{\mathrm{O}_2}^{\mathrm{nex}}=100$ мкг/кг. Концентрация кислорода в потоке воды, подающемся на барботажную тарелку, определяемая из выражения

$$\lg(\mathbf{C}_{\mathrm{O}_2}^{\mathrm{HCX}}/C_{\mathrm{O}_2}) = B(L/d_{\mathrm{o}}^{0,7})(w_{\mathrm{II}}/w_{\mathrm{B}})^{0,3}(D_1/D_{\mathrm{KOHJ}})^{0,5}$$

при $B=32\cdot 10^{-4}$ для давления 0,7 МПа, $\mathrm{C}_{\mathrm{O}_2}=21,\!48$ мкг/кг.

Расход пара, поступающего на барботажную тарелку, равен расходу пара, подающегося в деаэратор:

$$G_{\Pi,\text{fap}} = G_{\Pi} = 2,717 \text{ kg/c}.$$

Расход воды, поступающей на барботажную тарелку,

$$G_{\mathrm{B.бар}} = D_1 + G_{\mathrm{конд}} + G_{\mathrm{B}} = 216,33 + 2,812 + 46,595 = 265,65$$
 кг/с.

Ширина порога перелива для барботажной тарелки b=2 м при диаметре колонки $D_{\rm K}=2,4$ м. Расход воды через 1 м ширины перелива $q=G_{\rm B.бар}$ / b=132,825 кг/(м · c).

Минимально допустимая скорость пара в отверстиях тарелки

$$W_{\text{MHH}} = \frac{20.6}{\sqrt{\rho_{\text{T}}}} = \frac{20.6}{\sqrt{3.665}} = 10.8 \text{ m/c}.$$

Из конструктивных соображений принимаем ширину и длину барботажной области равной ширине водослива. Диаметр пароперепускного патрубка гидрозатвора $d_{\rm вых}$ принимаем равным 0,45 м. Тогда площадь барботажной области (площадь тарелки, занятая отверстиями)

$$F_{\text{Gap}} = bl_{\text{Gap}} - 0.785 d_{\text{BMX}}^2 = 2 \cdot 2 - 0.785 \cdot 0.45^2 = 3.841 \text{ m}^2.$$

Приведенная скорость пара при барботаже

$$w_{\Pi} = G_{\Pi.\text{Gap}} v_{\Pi} / F_{\text{Gap}} = 2,717 \cdot 0,2727/3,841 = 0,193 \text{ m/c}.$$

Высота динамического слоя жидкости на тарелке

$$h_{\text{дин}} = (0.8 - 0.12 \rho_{\Pi} w_{\Pi}^2) / h_0 = (0.8 - 0.12 \cdot 3.667 \cdot 0.193^2) / 0.3 = 0.232 \text{ M}.$$

В соответствии с нормами ПТЭ принимаем концентрацию кислорода в деарированной воде $C_{\mathrm{O}_2}^{\mathrm{BMX}}=10$ мкг/кг. Тогда количество кислорода, подлежащего удалению при барботаже,

$$G_{\mathrm{O}_2} = G_{\mathrm{B.6ap}} \; (C_{\mathrm{O}_2} - C_{\mathrm{O}_2}^{\mathrm{Bbix}}) = 265{,}65(21{,}48-10) = 3049{,}662 \; \mathrm{mkr/c}.$$

Скорость течения воды на барботажном листе $w_{\rm ж}=q/(h_{\rm дин}\rho_{\rm B})=132,825/(0,232\times \times 902,36)=0,634$ м/с.

Коэффициент массопередачи на барботажной тарелке

$$k_{\mathrm{O}_2} = \frac{1,32}{3600} \cdot 10^6 w_{\mathrm{sc}} \mathrm{La}^{0,33} = 367 \cdot 0,634 (3,667 \cdot 0,193^2 \cdot 0,005/0,0454)^{0,33} = 0.005 \cdot 0.0$$

= 58,166 kg/(
$$\text{m}^2 \cdot \text{c}$$
).

Среднелогарифмический концентрационный напор

$$\Delta C_{\rm cp} = \frac{C_{\rm O_2} - C_{\rm O_2}^{\rm BbIX}}{\ln(C_{\rm O_2}/C_{\rm O_2}^{\rm BbIX})} = (21,48 - 10)/\ln(21,48/10) = 15,031 \ {\rm mkg/kg}.$$

Необходимая площадь барботажной тарелки

$$F_{\text{dap}} = G_{\text{O}_2} / (k_{\text{O}_2} \Delta C_{\text{cp}}) = 3049,662/(58,166 \cdot 15,031) = 3,487 \text{ m}^2.$$

Полученное значение $F_{\rm бар}$ хорошо согласуется с принятыми конструктивными характеристиками барботажной тарелки, при которых достигается требуемая степень деаэрации воды.

6.4. Химические методы связывания кислорода и диоксида углерода

Применение десорбционных методов позволяет удалять газ до известного предела, недостаточного в ряде случаев по условиям использования воды. Кроме того, не всегда имеются возможность и

необходимость включения в схемы сложных аппаратов для газоудаления. Поэтому на многих ТЭС используются для обработки питательной и добавочной воды химические методы связывания O_2 и CO_2 с образованием веществ, являющихся безопасными в коррозионном отношении.

Строгое нормирование кислородосодержания при использовании восстановительных водных режимов в контуре ТЭС с барабанными котлами определило необходимость применения не только физических методов дегазации, но и химических методов дообескислороживания, основанных на окислительно-восстановительных процессах с использованием кислорода и специальных восстановителей. К числу таких восстановителей относятся сульфит натрия Na_2SO_3 и гидразин-гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$.

Обработка воды сульфитом натрия основана на реакции окисления сульфита растворенным в воде кислородом:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4.$$
 (6.39)

Реакция (6.39) протекает достаточно быстро при температуре воды не менее 80 °C и рН \leq 8. При сульфитировании воды ее солесодержание увеличивается в количестве 10—12 мг/дм³ на 1 мг/дм³ растворенного кислорода. При температуре выше 275 °C (давление насыщения 6 МПа) сульфит натрия разлагается, поэтому он может быть использован только для обескислороживания воды котлов среднего давления (3—6 МПа), испарителей и подпиточной воды тепловой сети. Раствор сульфита натрия с концентрацией 3—6 % готовят в баке, защищенном от контакта с атмосферой, и затем с помощью дозатора вводят в обрабатываемую воду с избытком 2—3 г/м³ против стехиометрического количества.

Для барабанных котлов высоких и сверхвысоких давлений применяется дообескислороживание воды гидразином в форме гидразингидрата, который энергично взаимодействует с кислородом, окисляясь в итоге до воды и азота, т.е. не повышая солесодержания воды:

$$N_2H_4 \cdot H_2O + O_2 \rightarrow 3 H_2O + N_2.$$
 (6.40)

Скорость реакции (6.40) зависит от температуры, pH среды, избытка гидразина в соответствии с законом действия масс, а также от присутствия катализаторов. При $t < 30\,^{\circ}\text{C}$ гидразин практически не взаимодействует с O_2 , но при $t = 105\,^{\circ}\text{C}$, pH = 9—9,5 и избытке гидразина около $0{,}02\,^{\circ}\text{Mг/дм}^3$ время практически полного связывания кислорода составляет несколько секунд.

Гидразин вводится в воду в виде 0,1—0,5 %-ного раствора с избытком против стехиометрического количества с учетом того, что часть его расходуется на восстановление высших оксидов железа и меди из отложений на трубках, например,

$$6Fe_2O_3 + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 4Fe_3O_4,$$
 (6.41)

$$2CuO + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 2Cu.$$
 (6.42)

В котловой воде и в паре избыток гидразина разлагается с образованием аммиака:

$$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2.$$
 (6.43)

При организации гидразинной обработки воды следует учитывать, что гидразин является высокотоксичным веществом, при концентрации выше 40 % он горюч, поэтому при работе с гидразином на ТЭС должны предусматриваться специальные строгие меры безопасности.

Для предотвращения углекислотной коррозии оборудования конденсатно-питательного тракта ТЭС с барабанными котлами применяется способ связывания свободной углекислоты путем ввода в конденсат турбин или питательную воду щелочного реагента — водного раствора аммиака. Основной задачей такой обработки является повышение рН воды и конденсата на участках пароводяного тракта, что надежно обеспечивает защиту оборудования от коррозии с водородной деполяризацией.

Дозировка аммиака определяется его количеством, необходимым для связывания диоксида углерода в гидрокарбонат аммония. Небольшой избыток NH₃ сверх этого количества образует уже карбонат аммония и повышает рН воды до значений выше 8,5:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3;$$
 (6.44)

$$NH_4HCO_3 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2CO_3.$$
 (6.45)

Из приведенных уравнений следует, что для связывания 1 мг/дм 3 СО $_2$ достаточно 0,26 мг/дм 3 аммиака.

Аммиак обычно вводится в обрабатываемую воду в виде 1-5%-ного раствора NH_4OH с помощью насосов-дозаторов, автоматизированных по расходу воды.

При концентрации свободной углекислоты в воде или паре выше 8 мг/дм³ применение аммиака обычно недопустимо, так как в присутствии кислорода, всегда содержащегося в конденсате турбин

за счет присоса воздуха, при содержании аммиака в теплоносителе выше 2-3 мг/дм 3 может протекать аммиачная коррозия медных сплавов (латуни), применяющихся для изготовления оборудования конденсатно-питательного тракта.

Контрольные вопросы и задания к гл. 6

- 1. С какими целями организуется очистка воды от растворенных газов?
- 2. Напишите зависимость, связывающую растворимость газа в воде с его параметрами, и проанализируйте условия, приводящие к уменьшению растворимости газа в воде.
 - 3. Какие принципы очистки воды от растворенных газов Вам известны?
- 4. Как изменится концентрация CO_2 , если в декарбонизатор подать природную воду из поверхностного источника?
- 5. Что произойдет, если в декарбонизатор подавать вместо воздуха такие газы, как N_2 , O_2 , CO_2 ?
 - 6. Какие типы деаэраторов Вам известны?
- 7. Почему эффект удаления O_2 в деаэраторах выше, чем эффект удаления CO_2 и NH_3 ?
 - 8. Охарактеризуйте значение выпара для работы деаэрационных установок.
- 9. Какие реагенты используются для химического связывания растворенных в воде O_2 и CO_2 ?
- 10. В чем состоит различие в использовании сульфита натрия и гидразина для химического обескислороживания?
- 11. Какие причины могут ограничивать реализацию процесса аминирования?

ОБРАБОТКА ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЫ

7.1. Системы охлаждения и стабильность охлаждающей воды

Основная часть природной воды, потребляемой ТЭС и АЭС, используется в системах охлаждения для конденсации пара. Расходы охлаждающей воды достаточно велики (60 - 100 кг на конденсацию 1 кг пара), например, ее расход для конденсаторов одной турбины К-800-240 составляет около 36 м³/с, или 108 тыс. м³/ч, а для ГРЭС мощностью 2400 МВт — 325 тыс. м³/ч.

Основные требования к качеству охлаждающей воды сводятся к тому, чтобы она имела температуру, обеспечивающую требуемую глубину вакуума в конденсаторе, не вызывала при нагреве образования в системе охлаждения минеральных отложений и биологических обрастаний, а также коррозии оборудования и трубопроводов. Естественно, что при столь больших расходах воды, охлаждающей конденсаторы, масло- и газоохладители, неправомерно ставить вопрос о ее тщательной очистке с удалением всех примесей, склонных к образованию отложений и коррозионному воздействию на материалы охлаждающей системы.

Для охлаждения конденсаторов используются *прямоточные* системы при наличии водотоков с большим дебитом воды или *оборотные* системы двух типов:

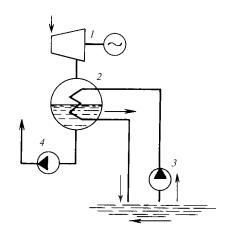
- 1) с прудами-охладителями;
- 2) с градирнями или брызгальными бассейнами.

При прямоточной системе вода для технических нужд забирается непосредственно из естественного источника и после использования сбрасывается в тот же источник ниже по течению (рис. 7.1), что приводит к повышению температуры водотока. Система оборотного охлаждения с прудами-охладителями реализуется при сооружении плотины на малых и средних реках. При этом площади поверхностей искусственных водоемов и соответственно мест затопления получа-

Рис. 7.1. Схема прямоточного охлаждения конденсаторов:

турбина;
 турбина;
 конденсатор;
 конденсатный насос

ются значительными. Наибольшее распространение (до 70 %) получили системы оборотного охлаждения (СОО) с градирнями, в которых один и тот же объем воды используется многократно и требуется лишь небольшой добавок воды для восполнения потерь в охлаждающих устройствах. В градирнях или брызгаль-



ных бассейнах температура оборотной воды снижается за счет испарения части подогретой в конденсаторе воды и конвективного теплообмена при контакте с воздухом, затем вода вновь подается в теплообменники — конденсаторы (рис. 7.2). В градирнях часть оборотной (охлаждающей) воды теряется за счет капельного уноса ($P_{\rm yh}=0.05$ —3,5 %) и испарения ($P_{\rm ucn}=1$ —1,5 %). Испаряемая влага является чистой водой, поэтому за счет испарения солесодержание воды в оборотной системе повышается. Регулирование солесодержания осуществляется методом водообмена с помощью продувки системы $P_{\rm прод}$. Отмеченные потери компенсируются добавлением в систему технической воды:

$$P_{\text{доб}} = P_{\text{исп}} + P_{\text{ун}} + P_{\text{прод}}. \tag{7.1}$$

Для солей, не образующих труднорастворимых соединений при нагреве воды в системе охлаждения, баланс масс в установившемся режиме записывается в виде

$$C_{\text{доб}}P_{\text{доб}} = C_{\text{цирк}}(P_{\text{ун}} + P_{\text{прод}}) = C_{\text{цирк}}(P_{\text{доб}} - P_{\text{исп}}),$$
 (7.2)

где $C_{\text{доб}}$, $C_{\text{цирк}}$ — концентрации солей (ионизированных примесей) в добавочной и циркуляционной водах.

Из (7.2) следует, что отношение $C_{\text{цирк}}/C_{\text{доб}}$, называемое коэффициентом концентрирования $k_{\text{к}}$, определяется значением потерь циркуляционной воды с продувкой и капельным уносом (табл. 7.1). Также $k_{\text{к}}$ называют коэффициентом упаривания.

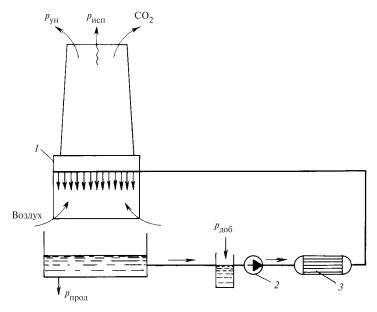


Рис. 7.2. Схема оборотного охлаждения конденсатора с градирней:

I — градирня; 2 — циркуляционный насос; 3 — конденсатор; $P_{\rm исп},\,P_{\rm ун}$ — потери воды в градирне на испарение и унос; $P_{\rm прод}$ — продувка оборотной воды; $P_{\rm доб}$ — добавка в систему свежей воды

Таблица 7.1 Зависимость коэффициента концентрирования от продувки системы оборотного охлаждения

Продувка, %	Градирни с каплеуловителями	Градирни без каплеуловителей
0	41,0	4,00
0,5	3,68	2,50
1,0	2,42	2,00
2,0	1,73	1,60
4,0	1,37	1,33
6,0	1,30	1,28

Сокращение значения продувки приводит к повышению кратности концентрирования и, следовательно, к значительному росту солесодержания циркуляционной воды. При $P_{\rm пp}=0$ значение $k_{\rm k}$ определяется потерями воды в системе за счет капельного уноса.

Наряду с концентрированием легкорастворимых солей в системах оборотного охлаждения увеличиваются в той же кратности концентрации солей жесткости и гидрокарбонатов. С ростом температуры воды в СОО интенсифицируется гидролиз HCO_3^- , что характеризуется уравнением вида

$$2HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O.$$
 (7.3)

Сдвигу вправо реакции (7.3), т.е. распаду ионов HCO_3^- и образо-

ванию ${\rm CO}_3^{2-}$, способствует также потеря появляющегося при гидролизе диоксида углерода в градирне (аналогично процессу в декарбонизаторе). Эти факторы приводят к возможности выделения на теплообменной поверхности отложений ${\rm CaCO}_3$, т.е. к потере *стабильности* охлаждающей воды (см. гл. 1), в тех случаях, когда произведение активностей взаимодействующих компонентов превысит ${\rm \Pi P}_{{\rm CaCO}_3}$. Сульфат кальция обладает сравнительно большой раство-

римостью при t=20—40 °C (около 1800 мг/дм³), поэтому редко встречается в составе низкотемпературных отложений.

Так как теплопроводность кальциевых отложений на порядок меньше теплопроводности металла конденсаторных трубок, с ростом толщины накипи на них повышается температура конденсации пара и снижается вакуум в конденсаторе. Ухудшение вакуума на 1 % требует увеличения расхода пара на 1,4 % для поддержания номинальной мощности энергоустановки. Таким образом, отложения в СОО приводят к значительному пережогу топлива при выработке электроэнергии.

Несмотря на отмеченный факт, а также на то, что в СОО с градирнями температура охлаждающей воды на входе в конденсаторы выше, чем в прямоточных системах охлаждения или в оборотных системах с водохранилищами, применение градирен позволяет резко снизить сброс подогретой воды в водотоки и водоемы, предотвращая их «тепловое» отравление. Кроме того, эти оборотные системы единственно приемлемы в условиях ограниченного дебита воды.

Для предотвращения образований минеральных отложений в конденсаторах в оборотных системах применяют:

- 1) продувку системы;
- 2) стабилизационную обработку циркуляционной воды различными реагентами;
- 3) физическую обработку воды в магнитном или акустическом поле.

Для предотвращения *биологических* обрастаний в системах охлаждения, которые являются идеальной средой для роста живых организмов, так как снабжаются кислородом, теплом, светом, а также в целях удаления сформировавшихся отложений применяются очистка конденсаторных трубок резиновыми шариками и обработка волы сильными окислителями.

Повсеместно используемым методом снижения минерализации охлаждающей воды является продувка СОО, т.е. отвод части циркулирующей воды с заменой ее свежей. При продувке происходит общее понижение концентраций всех примесей, в том числе, кроме ионов Ca^{2+} и HCO_3^- , ионов Cl^- и SO_4^{2-} , что способствует ослаблению процессов коррозии в оборотной системе. Вывод солей из оборотной системы осуществляется за счет организованной продувки и потерь при капельном уносе из градирни. Так как основным назначением продувки является поддержание карбонатной жесткости циркуляционной воды ниже предельно допустимой $\mathcal{K}_{\mathrm{K. \ пред}}$, значение требуемой продувки можно определить из модифицированных уравнений (7.1) и (7.2):

$$\mathcal{K}_{K, \text{прел}}(P_{\text{VH}} + P_{\text{прол}}) = \mathcal{K}_{K, \text{доб}}(P_{\text{исп}} + P_{\text{VH}} + P_{\text{прол}}),$$
 (7.4)

откуда

$$P_{\text{прод}} = \frac{P_{\text{исп}} \mathcal{K}_{\text{к.доб}}}{\mathcal{K}_{\text{к.пред}} - \mathcal{K}_{\text{к.доб}}} - P_{\text{ун}}, \tag{7.5}$$

где $\mathcal{K}_{\text{к. доб}}$ — карбонатная жесткость воды, добавляемой для восполнения потерь в COO, мг-экв/дм³.

Значения $\mathcal{K}_{\kappa.\ npeq}$ обычно определяются опытным путем для конкретных условий работы СОО. На основе обобщения опытных данных для добавочных природных вод с окисляемостью до 25 мгО $_2$ /дм 3

потери воды с кансывым упосом			
Тип охлаждающих устройств	Рун, %		
Брызгальные бассейны производительностью более 400 м ³ /ч	1,5—2,5		
Открытие градирни с решетками, жалюзи	1,0—3,0		
Башенные градирни с площадью орошения, м ² :			
до 150	0,5—1,0 0,5		
более 150	0,5		
более 150 (с каплеуловителями)	0,05		
Вентиляторные градирни с каплеуловителями	0,2—0,3		

Таблица 7.2 Потери воды с капельным уносом

в интервале температур от 30 до 60 °C Г.Е. Крушелем была предложена формула

$$2.8\mathcal{K}_{\text{к.пред}} = 8 + \frac{OK}{3} - \frac{t - 40}{5.5 - \frac{OK}{7}} - \frac{2.8\mathcal{K}_{\text{HK}}}{6 - \frac{OK}{7} + \left(\frac{t - 40}{10}\right)^3},\tag{7.6}$$

где OK — окисляемость воды, мг O_2 /дм³; \mathcal{K}_{HK} — некарбонатная жесткость воды, мг-экв/дм³; t — максимальная температура воды в системе, °C (при t < 40 °C в уравнение подставляют t = 40 °C).

Потери воды на испарение в градирнях, %, определяются в виде

$$P_{\text{MCII}} = 0.16x\Delta t,\tag{7.7}$$

где x — доля теплоты, отдаваемой охлаждающей водой за счет ее испарения в градирне (летом — 1,0, зимой — 0,5, весной и осенью — 0,75); Δt — снижение температуры в градирне.

Потери воды в результате уноса капель колеблются от 0.25—0.5 до 1.5—3.5 % в зависимости от скорости ветра и типа градирни, а также зависят от наличия и эффективности работы брызгоуловителей в градирнях (табл. 7.2).

Пример 7.1. Определите размер продувки системы оборотного охлаждения, стабилизирующей циркуляционную воду, и расход добавочной воды при следующих условиях ее работы: $\mathcal{H}_0 = 3.0 \text{ мг-экв/дм}^3$; $\mathcal{H}_K = 2.2 \text{ мг-экв/дм}^3$; $OK = 16 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$; t = 42 °C; $\Delta t = 12 \text{ °C}$; $P_{\text{VH}} = 0.5 \text{ %}$.

Решение:

1) находим $\mathcal{K}_{\kappa, \text{ прел}}$ по (7.6):

$$2,8\mathcal{K}_{\text{к.пред}} = 8 + \frac{16}{3} - \frac{42 - 40}{5,5 - \frac{16}{7}} - \frac{2,8(3,0 - 2,2)}{6 - \frac{16}{7} + \left(\frac{42 - 40}{10}\right)^3} = 11,2 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$\mathcal{K}_{\text{к.пред}} = \frac{11,2}{2.8} = 4,0 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

2) определяем $P_{\rm исп}$ для осенне-весеннего периода [см. (7.7)]:

$$P_{\text{исп}} = 0.16 \cdot 0.75 \cdot 12 = 1.44 \%;$$

3) вычисляем $P_{\text{прол}}$ по (7.5):

$$P_{\text{прод}} = \frac{1,44 \cdot 2,2}{4,0-2,2} - 0,5 = 1,26 \%;$$

4) рассчитываем $P_{\text{поб}}$ для осенне-весеннего периода [см. (7.1)]:

$$P_{\pi 05} = 1,44 + 0.5 + 1.26 = 3.20 \%;$$

5) в летний период при x = 1,0

$$P_{\text{исп}} = 0.16 \cdot 1.0 \cdot 12 = 1.92 \%,$$

$$P_{\text{прод}} = \frac{1,92 \cdot 2,2}{4.0 - 2,2} - 0,5 = 1,85 \%,$$

$$P_{\text{доб}} = P_{\text{исп}} + P_{\text{VH}} + P_{\text{прод}} = 1,92 + 0,5 + 1,85 = 4,27 \%.$$

Отметим, что чем меньше разность $\mathcal{K}_{\text{к. пред}}$ – $\mathcal{K}_{\text{к. доб}}$, тем больше должно быть значение продувки. Обычно для добавочной воды с $\mathcal{K}_{\text{к}} > 2,0$ мг-экв/дм³ стабилизацию циркуляционной воды проводят комплексным методом, совмещающим продувку и обработку циркуляционной воды химическими реагентами, к последней относят подкисление, фосфатирование, рекарбонизацию дымовыми газами.

7.2. Предотвращение образования минеральных отложений

 ${\it Подкисление}$ циркуляционной воды проводится в целях частичного снижения ${\it Ж}_{\rm K}$ до значения, равного или несколько ниже ${\it Ж}_{\rm K.~пред}$, с использованием ${\it H}_2{\it SO}_4$ в качестве наиболее дешевого и доступного реагента. Введенная в воду кислота разлагает гидрокарбонат кальция по реакции

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$
 (7.8)

В дополнение к разрушению потенциального накипеобразователя $Ca(HCO_3)_2$ при подкислении выделяется CO_2 , который стабилизирует оставшуюся часть гидрокарбоната кальция ($\mathcal{K}_{\text{к.ост}}$). Последний служит буфером, предохраняющим систему от перекисления воды и соответственно от интенсификации коррозии. Значение $\mathcal{K}_{\text{к.ост}}$ находится из соотношения

$$\mathcal{K}_{\text{к.ост}} = \mathcal{K}_{\text{к.пред}} \frac{P_{\text{ун}} + P_{\text{прод}}}{P_{\text{исп}} + P_{\text{ун}} + P_{\text{прод}}}.$$
 (7.9)

Расход технической серной кислоты σ_{κ} , г/ч, на обработку охлаждающей воды подсчитывается по найденному значению $\mathcal{K}_{\kappa, oct}$ в виде

$$\sigma_{\kappa} = \frac{49Q_{\text{цирк}}P_{\text{доб}}}{100K} (\mathcal{K}_{\kappa,\text{доб}} - \mathcal{K}_{\kappa,\text{oct}}), \qquad (7.10)$$

где $Q_{\text{цирк}}$ — расход охлаждающей воды в системе, м³/ч; $P_{\text{доб}}$ — добавка в систему охлаждающей воды, %; K — содержание $\mathrm{H_2SO_4}$ в техническом продукте, доли единицы.

Рекомендуется выбирать такой режим подкисления, при котором значение $\mathcal{K}_{\text{к.ост}}$ было бы не ниже 1,0 мг-экв/дм³. При вводе концентрированной кислоты (рис. 7.3) необходимо обеспечить хорошее перемешивание ее с водой.

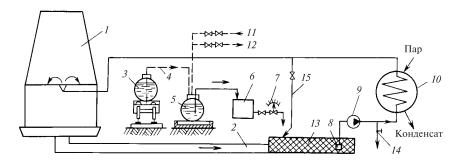


Рис. 7.3. Схема подкисления циркуляционной воды:

I — градирня; 2 — канал; 3 — железнодорожная цистерна; 4 — сифонный слив; 5 — приемный резервуар для кислоты; 6 — расходный бак; 7 — дозирующий кран; 8 — приемный клапан; 9 — циркуляционный насос; 10 — конденсатор; 11 — сжатый воздух; 12 — к вакуумному устройству; 13 — кислотоупорное покрытие канала и приемного колодца; 14 — кран для отбора проб; 15 — циркуляционная вода для ускорения разбавления и перемешивания воды с кислотой

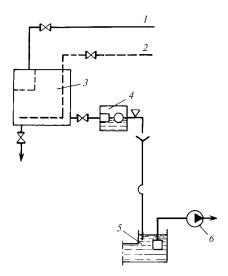
Процесс подкисления нежелателен при большой щелочности добавочной воды, так как при этом значительно повышается концентрация сульфатов в охлаждающей воде и возрастает опасность образования отложений ${\rm CaSO}_4$ в трубках конденсаторов и усиления сульфатной коррозии материалов COO.

Фосфатирование охлаждающей воды в СОО производится в це-

лях торможения процесса образования твердой фазы $CaCO_3$, фосфаты замедляют ее дальнейший рост, увеличивают допустимую степень пересыщения раствора и тем самым стабилизируют воду. При использовании гексаметафосфата натрия $(NaPO_3)_6$ с избыточной концентрацией 1—2 мг/дм 3 в пересчете на PO_4^{3-} стабильный безнакипный режим оборотной системы сохраняется до значений $\mathcal{K}_{\kappa.пред}=5$ —5,5 мг-экв/дм 3 , а при применении оксиэтилидендифосфоновой кислоты $C_2H_8O_7P_2$ (ОЭДФК) при тех же концентрациях —

до $\mathcal{K}_{\kappa,\text{пред}} = 7,5$ мг-экв/дм³. С течением времени стабилизирующие свойства фосфатов теряются за счет их гидролиза, поэтому требуется их непрерывное дозирование (рис. 7.4).

Из других органических фосфатов, используемых для обработки охлаждающей воды, отметим следующие реагенты: ингибитор отложений минеральных солей (ИОМС), представляющий собой натриевую соль аминометиленфосфоновой кислоты, и ингибитор ПАФ-13А



(линейный полимер с функциональной группой $CH_2PO(OH)_2$).

Как и ОЭДФК, ингибиторы ИОМС и ПАФ-13А обладают «пороговым» эффектом, способным препятствовать росту кристаллов труднорастворимых солей за счет адсорбции на микрозародышах кристаллизующейся соли, обеспечивая

Рис. 7.4. Схема фосфатирования циркуляционной воды:

1 — умягченная вода для разбавления; 2 — пар; 3 — бак для растворения гексаметафосфата натрия; 4 — промежуточная емкость; 5 — приемный колодец; 6 — циркуляционный насос

стабильность перенасыщенного раствора. Одновременно фосфорорганические ингибиторы обеспечивают постепенное разрушение структуры карбонатных отложений и их удаление. Дозы ИОМС и ПАФ-13А выбираются индивидуально в зависимости от качества охлаждающей воды и режима работы системы охлаждения.

При высокой карбонатной жесткости добавочной воды ($\mathcal{K}_{\kappa. \, доб}$ > 4 мг-экв/дм³) целесообразно обрабатывать охлаждающую воду комбинированным способом — совместно подкислением и фосфатированием. Кислота предназначается для снижения карбонатной жесткости до значения, стабилизируемого фосфатами, что позволяет сократить расход кислоты и обеспечить безнакипный режим работы системы охлаждения.

Предотвращения процесса гидролиза гидрокарбонатов с образованием иона CO_3^{2-} можно добиться методом восполнения десорбированного в градирне CO_2 до равновесного значения его в охлаждающей воде. Так как стабилизация воды в этом случае происходит в результате насыщения ее углекислым газом, процесс называется *рекарбонизацией* воды. В качестве источника CO_2 на ТЭС используют продукты сгорания топлива. Отметим, что при рекарбонизации не происходит заметного увеличения солесодержания воды, что упрощает сброс продувочной воды COO в естественные водоемы.

Продукты сгорания топлива содержат ${\rm CO_2},\,{\rm SO_2},\,{\rm a}$ зот и кислород. Диоксид серы хорошо растворяется в воде и реагирует с гидрокарбонатами с образованием ${\rm CO_2}$:

$$HCO_3^- + SO_2 \to HSO_3^- + CO_2;$$
 (7.11)

$$2HSO_3^- + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+.$$
 (7.12)

Как видно, при этом количество сульфатов в воде возрастает при эквивалентном снижении карбонатной жесткости (подобно процессу подкисления) и увеличении ее некарбонатной части.

Основной технологической операцией при введении ${\rm CO_2}$ в циркуляционную воду является организация его растворения, составляющего 40—60 % в известных технических устройствах. При обороте воды в градирне происходит непрерывный «отдув» ${\rm CO_2}$, поэтому требуется непрерывный ввод дымовых газов в циркуляционную воду. Продукты сгорания отбираются за дымососом и очищаются от золы в сухих мультициклонах. Наиболее рациональной среди раз-

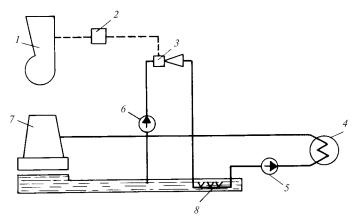


Рис. 7.5. Схема рекарбонизации охлаждающей воды дымовыми газами:

1 — дымосос; 2 — золоуловитель; 3 — водоструйный эжектор; 4 — конденсатор; 5 — циркуляционный насос; 6 — насос подачи воды к эжектору; 7 — градирня; 8 — барботажное устройство

личных систем насыщения воды газом является схема с использованием эжектора (рис. 7.5), который обеспечивает хорошее перемешивание дымовых газов с обрабатываемой водой. После эжектора водогазовая смесь поступает через барботажное устройство в приемный колодец циркуляционных насосов.

Необходимый расход дымовых газов при нормальных условиях, ${\rm m}^3/{\rm q}$, может быть определен по формуле

$$G_{\Gamma} = \frac{5,1\Delta C_{\text{CO}_2} Q_{\text{цирк}}}{\beta C_{\text{CO}_2}},\tag{7.13}$$

где ΔC_{CO_2} — необходимое увеличение концентрации CO_2 в охлаж-

дающей воде, мг/дм 3 ; β — степень использования углекислоты, %; C_{CO_2} — концентрация углекислоты в дымовых газах, %.

Содержание в дымовых газах SO_2 уменьшает расход потребного CO_2 , так как 31 г SO_2 снижает карбонатную жесткость 1 м³ воды на 1 г-экв.

Магнитная обработка воды производится в аппаратах, в которых поток охлаждающей воды пересекает силовые линии магнит-

ного поля, напряженностью до $10^5~\mathrm{A/m}$, создаваемое электромагнитной катушкой или постоянными магнитами. Экспериментально установлено, что при наложении магнитного поля на нестабильную по карбонату кальция воду, содержащую ферромагнитные примеси $(Fe_3O_4, \gamma Fe_2O_3)$, происходит снижение интенсивности образования отложений на теплопередающих поверхностях и повышается количество выпадающего шлама. Одна из теорий механизма магнитной обработки воды объясняет это явление накоплением ферромагнитных оксидов железа в зазоре магнитного аппарата (магнитное фильтрование). Удерживаемый магнитным полем слой оксидов железа частично снимает пересыщение воды (контактная стабилизация) и ведет к образованию затравочных кристаллов, снижающих накипеобразование за счет конкурирующей реакции выпадения шлама в толще воды. Накопленный промышленный опыт эксплуатации магнитных аппаратов для стабилизационной обработки охлаждающей воды, а также для интенсификации процессов водообработки на ряде ТЭС противоречив, что не позволяет рекомендовать эту технологию для широкого использования без предварительного получения результатов на экспериментальных установках.

Удаление отложений из конденсаторных трубок производится во время ремонта оборудования с помощью химических очисток или с применением шомполированных труб с шарошками или со шлангами, по которым вода под давлением до 75 МПа подводится к специальным насадкам, имеющим отверстия для выхода воды в таких направлениях, чтобы обеспечивалось как снятие отложений, так и движение насадок по конденсаторной трубке.

7.3. Предотвращение биологических обрастаний

Повышение температуры воды в системах охлаждения, наличие питательных веществ и кислорода являются причинами интенсивного развития в охлаждающей воде бактерий, грибков и водорослей различных видов. При окисляемости воды выше $10-15~{\rm MrO_2/дm}^3$ биологические образования в форме слизистых отложений формируются на поверхностях СОО наиболее интенсивно.

Для борьбы с биообрастаниями, приводящими к ухудшению вакуума в конденсаторах и интенсификации коррозионных процессов, применяют обработку охлаждающей воды такими *сильными окислителями*, как хлор и его производные, а также медьсодержащими солями. Механизм бактерицидного действия молекулярного хлора и его производных заключается в окислении ферментов клетки с последующим отмиранием микроорганизмов. При растворении хлора

в воде протекает его гидролиз с образованием хлорноватистой и хлорводородной (соляной) кислот:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl.$$
 (7.14)

Слабая хлорноватистая кислота диссоциирует в растворах с образованием гипохлорит-иона:

$$HCIO \rightleftharpoons H^+ + CIO^-.$$
 (7.15)

Стандартные окислительные потенциалы HClO и ClO $^-$ составляют соответственно 1,63 и 0,40 В, поэтому хлорирование воды желательно проводить в условиях, при которых HClO находится главным образом в молекулярной форме, т.е. при pH < 7. Необходимое количество хлора для бактерицидной обработки воды устанавливается опытным путем с учетом заданной концентрации остаточного свободного хлора, равной 0,1—0,2 мг/дм 3 . Хлор вводят в обрабатываемую воду в виде приготовленной хлорной воды с помощью водоструйного эжектора. Дозирование ведется с перерывами, так как бактерии могут адаптироваться к изменению обстановки при постоянной подаче хлора, продолжительностью 40—60 мин 1—3 раза в сутки.

Для борьбы с твердыми ракушечными обрастаниями в системах хлорирование охлаждающей воды недостаточно эффективно. В этих случаях применяют медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с дозой ионов меди около 1-2 мг/дм³. Ионы меди, взаимодействуя с цитоплазмой клеток, приводят к их гибели.

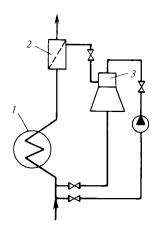
Положительные результаты в борьбе с ракушечными обрастаниями дает применение *катодной защиты* путем подвешивания на изоляторах по оси трубопровода стального стержня — анода диаметром 30—40 мм, к которому подведен постоянный ток. Плотность тока на катоде (трубопроводе) в летний период должна составлять 0,4—0,6 $A/м^2$, а в зимний период — 0,16—0,25 $A/м^2$.

При обработке воды сильнодействующими неорганическими веществами необходимо помнить об их взаимодействии с флорой и фауной природных водоемов и водотоков при сбросе или продувке воды охлаждающих систем. В частности, поэтому не рекомендуется применять CuSO_4 в прямоточных охлаждающих системах. Этот метод пригоден только для оборотных систем при условии строгого контроля над сбрасываемой водой. Концентрация меди в сбросной воде не должна превышать $0.01~\text{мг/дм}^3$, а свободный хлор должен полностью отсутствовать.

Рис. 7.6. Схема очистки конденсаторов резиновыми шариками:

1 — конденсатор; 2 — уловитель шариков с сеткой; 3 — эжектор

Для удаления мягких илистых биологических отложений — обрастаний в конденсаторных трубках может применяться очистка этих трубок «на ходу» монолитными резиновыми шариками плотностью 1 г/см³ с диаметром, равным внутреннему диаметру конденсаторных трубок. Схема установки приведена на рис. 7.6. Число циркулирующих шариков, загружаемых во входную камеру, составляет 10 % числа трубок в



конденсаторе. Шарики захватываются потоком воды, проходят с ним по трубкам и счищают отложения. В выходной камере конденсатора шарики задерживаются сетками и эжекторами вновь транспортируются во входную камеру. Система включается автоматически при включении в работу насоса с периодичностью, определяемой степенью загрязнения трубок и качеством охлаждающей воды.

Контрольные вопросы и задания к гл. 7

- 1. В чем состоит принципиальное различие прямоточных и оборотных (с градирнями) систем по качеству охлаждающей конденсаторы воды?
- 2. Перечислите составляющие, входящие в материальный баланс СОО с градирнями.
- 3. Какие факторы влияют на предельно допустимую карбонатную жесткость охлаждающей воды в СОО?
- 4. Какие эффекты стабилизации охлаждающей воды наблюдаются при ее подкислении?
- 5. Какие компоненты дымовых газов обеспечивают стабилизацию охлаждающей воды при их использовании?
- 6. К каким негативным результатам приводят биообрастания конденсаторов?
 - 7. Какие реагенты применяют для борьбы с биологическими отложениями?
 - 8. Поясните особенности технологии хлорирования охлаждающей воды.
- 9. Как соотносится обработка охлаждающей воды с защитой водных бассейнов от вредных примесей?
- 10. Какие, кроме реагентных, методы борьбы с отложениями и обрастаниями Вам известны?
- 11. Перечислите возможные приемы удаления сформировавшихся в конденсаторе отложений.

СТОКИ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

8.1. Общие положения

Эксплуатация ТЭС сопряжена с использованием природной воды и образованием жидких отходов, часть из которых после переработки направляется в цикл повторно, но основное количество потребляемой воды выводится в виде стоков, к которым относятся:

- 1) сбросные воды систем охлаждения;
- 2) шламовые, регенерационные и промывочные воды водоподготовительных установок и конденсатоочисток;
 - 3) сточные воды систем гидрозолоудаления (ГЗУ);
 - 4) воды, загрязненные нефтепродуктами;
- 5) отработанные растворы после химической очистки станционного оборудования и его консервации;
- 6) воды от обмывки конвективных поверхностей ТЭС, сжигающих мазут;
 - 7) воды от гидравлической уборки помещений;
 - 8) дождевые и талые воды с территории энергообъекта;
 - 9) сточные воды систем водопонижения.

Составы и количества перечисленных стоков различны. Они зависят от типа и мощности основного оборудования ТЭС, вида используемого топлива, качества исходной воды, способов водоподготовки, совершенства приемов эксплуатации и др. Попадая в водотоки и водоемы, примеси сточных вод могут менять солевой состав, концентрацию кислорода, значение рН, температуру, содержание ГДП и другие показатели воды, затрудняющие процессы самоочищения водоемов и влияющие на жизнеспособность водной фауны и флоры.

Как отмечалось в § 1.1, для минимизации влияния примесей сбросных вод на качество поверхностных природных вод для каждого выпуска сточных вод установлены нормативы предельно допустимых сбросов вредных веществ, исходя из условий не превышения

Дополнительные нормативы ПДК вредных химических веществ, мг/дм						
Показатель	пдк	Показатель	пдк			
Бензол	0,01	Поверхностно-активные вещества, анионоактивные	0,5			
Ванадий	0,1	Пероксид водорода	0,1			
Каптакс	5,0	Пиперидин	0,06			
Метанол	3,0	Сероводород	0,003			
Метилмеркаптан	0,0002	Сероуглерод	1,0			
Молибден	0,25	Толуол	0,5			
Морфолин	0,04	Фреон 12	10,0			
Натрий	200	Фреон 253	0,1			
Нитриты	3,0	Четыреххлористый углерод	0,006			

предельно допустимых концентраций вредных веществ в контрольном створе водоема.

Для питьевой воды установлены ПДК по сотням вредных химических веществ (САНПиН 2.1.4.559-96), попадающих в воду за счет геохимических процессов, а также характерных для стоков, образующихся в процессах обработки воды и поступающих в источники водоснабжения в результате производственно-хозяйственной деятельности человека. В дополнение к данным табл. 1.1 в табл. 8.1 приводятся ПДК вредных веществ, которые также могут содержаться в стоках энергетических установок.

Для водоемов рыбохозяйственного значения приведенные данные могут быть более жесткими, например, ПДК по нефтепродуктам для таких водоемов должно равняться $0.05~{\rm Mf/дm}^3$.

Перечисленные типы сточных вод ТЭС подразделяются на две группы. К первой группе относятся стоки СОО, ВПУ и ГЗУ действующих ТЭС, характеризующиеся либо большими объемами, либо повышенной концентрацией вредных веществ, которые могут влиять на качество воды водных объектов. Поэтому эти стоки в обязательном порядке подлежат контролю (табл. 8.2).

Остальные шесть типов сбросных вод ТЭС необходимо использовать повторно после очистки в пределах ТЭС или по договоренности на других предприятиях, либо допускается их закачка в подземные пласты и т.п.

Медь

Примерный перечень контролируемых показателей качества сточных вод ТЭС						
Показатель	Система — источник сброса					
Показатель	СОО с градирнями	ВПУ	ГЗУ			
Взвешенные вещества	+	+	+			
Водородный показатель рН	+	+	+			
Биологическое потребление кислорода	_	_	+			
Солесодержание	+	+	+			
X лориды 1	+	+	+			
Сульфаты	+	+	+			
Нефтепродукты	+	+	+			
Кальций	_	_	+			
Железо 1	_	+	+			
Алюминий ¹	_	+	+			

Таблица 8.2 Примерный перечень контролируемых показателей качества сточных вод ТЭС

В качестве меры для экономии водопотребления на ТЭС, ограничения сброса сточных вод и защиты тем самым от загрязнения, засоления и истощения всех водных объектов в 1998 г. законодательно введена плата за забор и сброс воды, хранение и вывоз твердых отходов.

8.2. Сточные воды систем охлаждения

Сточные воды прямоточных систем охлаждения, сбрасываемые после конденсаторов турбин, газо-, воздухо-, маслоохладителей и других теплообменных аппаратов, только нагревающие воду природных источников, но не загрязняющие ее химическими или механическими примесями, не требуют очистки. Температура сбрасываемой воды в таких системах обычно превышает температуру водоисточника на 8—10 °C, вызывая его тепловое «загрязнение». При расчете сбросов подогретой воды необходимо учитывать, что расчетная летняя температура водных объектов питьевого и культурного назначений не должна повышаться более чем на 3 °C, зимняя — более чем на 5 °C.

¹ Контролируется в зависимости от применяемого реагента.

Для обеспечения требуемого уровня температуры воды применяют:

- 1) глубинные водозаборы и поверхностные выпуски;
- 2) брызгальные устройства над акваторией отводящих каналов;
- 3) увеличение кратности охлаждения конденсаторов в зимний период;
 - 4) эжектирующие водовыпуски.

В СОО с градирнями продувочные воды являются не только подогретыми, но и характеризуются повышенным солесодержанием. Коэффициент концентрирования в таких системах подсчитывается как

$$k_{\rm K} = 1 + \frac{Q_{\rm ucn}}{Q_{\rm npoq} + Q_{\rm yh}},\tag{8.1}$$

где $Q_{\rm исп}, Q_{\rm прод}, Q_{\rm ун}$ — количества соответственно испаряющейся воды, продувочной воды и капельного уноса.

Исходя из (8.1), сокращение величин продувки и капельного уноса приводят к увеличению $k_{\rm K}$ и росту солесодержания в системе охлаждения (см. табл. 7.1). При использовании маломинерализованных добавочных вод в СОО ее продувочные воды могут быть востребованы в других водоиспользующих системах ТЭС. Так, нормативными документами рекомендуется направлять продувку СОО для использования в ВПУ в том случае, если коэффициент концентрирования в градирнях не превышает 1,5 при солесодержании исходной воды менее 500 мг/дм 3 и не превышает 1,2 при солесодержании более 500 мг/дм 3 .

Примером комбинированной работы СОО и ВПУ ТЭЦ, рассчитанной на приготовление большого количества подпиточной воды для закрытой системы теплоснабжения, может служить схема, приведенная на рис. 8.1. Согласно схеме, например, в режиме наибольшей зимней нагрузки максимальное значение подпитки теплосети (ПТС) определяет максимальную продувку СОО и соответственно снижение коэффициента концентрирования (задвижка 6 закрыта, задвижки 7, 8 открыты). В летний период при уменьшении расхода воды на подпитку теплосети освобождающаяся мощность ВПУ ПТС используется для умягчения части подпиточной воды СОО (задвижка 6 открыта), что снижает опасность нарушения водно-химического режима системы охлаждения.

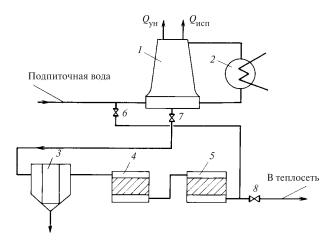


Рис. 8.1. Комбинированная схема работы СОО и ВПУ ТЭЦ с закрытой системой теплоснабжения:

I — градирня; 2 — конденсатор; 3 — осветлитель; 4 — осветлительный фильтр; 5 — Na-катионитный фильтр; 6—8 — задвижки

8.3. Сточные воды водоподготовительных установок

Эксплуатация ВПУ связана с потреблением больших количеств извести, коагулянта, регенерантов (${\rm H_2SO_4}$, NaOH, NaCl). Стоки предочистки содержат шлам различного состава, определяемого ее типом. Основная часть регенерирующих веществ переходит в сточные регенерационные воды и является потенциальным источником загрязнения природных водных объектов (табл. 8.3). Количественные характеристики сбросных вод ВПУ определяются при проведении технологических расчетов.

Сброс вод, содержащих такие загрязнения, даже после взаимной нейтрализации кислых и щелочных стоков обессоливающих установок (рис. 8.2) разрешается в таких редких случаях, когда естественный водоем имеет мощный дебит, способный разбавлять вредные химические вещества до значений их ПДК.

Совершенствование экономичных и экологичных схем ВПУ в настоящее время ведется в следующих направлениях:

- 1) применение противоточных фильтров в схемах ВПУ (см. гл. 4);
- 2) использование мембранных технологий (см. гл. 5);
- 3) изменение внутренних взаимосвязей различных узлов технологических схем и применение оборудования, позволяющего сни-

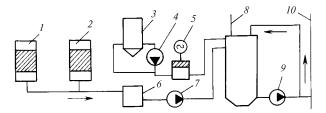


Рис. 8.2. Схема нейтрализации сточных вод обессоливающих установок:

1 — Н-катионитные фильтры; 2 — анионитные фильтры; 3 — мешалка известкового молока; 4, 7 — перекачивающие насосы; 5 — насос-дозатор; 6 — промежуточный бак для сбора регенерационных вод; 8 — бак-нейтрализатор; 9 — насос перемешивания и сброса; 10 — охлаждающая или природная вода

. Таблица 8.3 Характеристики основных солевых стоков ионитных ВПУ

	Общая жесткость, мг-экв/дм ³	Концентрация, г/дм ³		
Схема обработки воды		Солесодер- жание	Хлориды	Сульфаты
Na-катионирование	58—160	9,9—14,6	6,0—8,1	Исходная
Н-катионирование с «го- лодной» регенерацией	40—64	3,3—4,7	Исходная	1,75—3,0
Химическое обессоливание по схеме «цепочки»	15,6—19,0	3,2—4,5	0,1—0,4	1,8—2,2

зить расходы реагентов и воды на собственные нужды, извлекать из сточных вод ценные компоненты, т.е. создавать малоотходные схемы ВПУ.

В качестве примера, связанного с изменением внутренних взаимосвязей в традиционных технологических схемах, рассмотрим принципиальную схему Na-катионирования с частичной утилизацией сточных вод (рис. 8.3). Водопроводная вода умягчается на Na-катионитных фильтрах, деаэрируется и направляется на подпитку теплосети. Промывочные воды фильтров собираются в баке 6, осветляются в фильтре 7 и поступают в бак 8, служащий также для сбора маломинерализованной части отмывочных вод фильтров. Из бака 8 вода направляется для взрыхления рабочих фильтров, а ее избыток смешивается с исходной водой. Основная часть регенерационных сточных вод 10 собирается в баке-кристаллизаторе 11 и подвергается содово-известковой обработке для снижения концентраций ионов

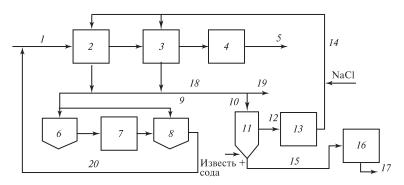


Рис. 8.3. Принципиальная схема Na-катионирования с частичной утилизацией сточных вод:

I — исходная вода; 2, 3 — Nа-катионитные фильтры; 4 — деаэратор; 5 — умягченная вода в теплосеть; 6, 8 — баки; 7, 13 — осветлительные фильтры; 9 — отмывочные воды; 10, 18 — регенерационные сточные воды; 11 — кристаллизатор; 12 — осветленный раствор; 14 — регенерационный раствор; 15 — осадок; 16 — вакуумфильтр; 17 — обезвоженный осадок; 19 — сброс в канализацию; 20 — осветленные сточные воды

Ca²⁺ и Mg²⁺. Осветленный раствор пропускается через механический фильтр, доукрепляется NaCl и используется повторно для регенерации катионитных фильтров. Шлам 15 из кристаллизатора подается для обезвоживания на вакуум-фильтр и затем утилизируется. Внедрение приведенной схемы позволило на 60 % сократить сброс в канализацию минеральных солей. К недостаткам рассмотренной технологии следует отнести ее сложность, необходимость использования дополнительных реагентов и оборудования.

8.4. Воды систем гидрозолоудаления

На ТЭС, сжигающих твердое топливо, зола и шлак обычно удаляются водой на золоотвалы. Расход воды на транспортировку золы и шлака составляет 15—40 м³/т. За счет растворения примесей транспортная вода насыщается ими в концентрации до нескольких тысяч миллиграмм на кубический дециметр, ее рН может меняться от сильнокислого до сильнощелочного. Состав и степень загрязненности вод систем ГЗУ должны приниматься на основе фактических данных химического контроля. Для поддержания солевого баланса и предотвращения интенсивного образования отложений в пульпопро-

водах, насосах, в линиях осветленной воды часть оборотной воды сбрасывают в водоемы и заменяют свежей. Однако сбросные воды систем ГЗУ могут содержать токсичные элементы — мышьяк, ванадий, фтор и другие, поэтому по современной классификации они относятся к токсичным стокам. В этой связи оборотные системы на новых и реконструируемых ТЭС должны быть бессточными с возможностью использования воды из оборотных систем для производственных нужд ТЭС с возвратом их в систему ГЗУ. При создании оборотных систем ГЗУ без продувок целесообразно исключить сброс в них ливневых вод, продувочных вод градирен, минерализованных сточных вод ВПУ. При дефицитном водном балансе допустимо сохранить подачу в систему ГЗУ продувочной воды осветлителей и сточных вод от химических очисток оборудования.

Применение оборотных систем ГЗУ не является единственным решением проблемы загрязнения окружающей среды. В ряде зарубежных стран применяют сухие методы складирования золы и шлака с последующей их переработкой в механически прочные и химически инертные гранулы.

8.5. Стоки, загрязненные нефтепродуктами

Мазутное хозяйство, маслосистемы котлотурбинного цеха и электротехнического оборудования, гаражи являются источниками попадания нефтепродуктов в сточные воды ТЭС. Обычно такие воды содержат мазут, смазочные и изоляционные масла, бензин в суммарной концентрации от 30 до 200 мг/дм 3 (среднее расчетное значение 100 мг/дм 3), а их количество достигает нескольких десятков кубический метров в час в зависимости от типа используемого топлива и установленной мощности ТЭС.

Недостаточно очищенные нефтесодержащие сточные воды, попадая в водоемы, образуют пленку на поверхности воды, ухудшая условия аэрации, а тяжелые нефтепродукты, оседая на дно, губительно действуют на водную флору и фауну. Поэтому на нефтепродукты установлены очень жесткие ПДК (см. табл. 1.1), так как они являются слабо окисляющимися веществами. Согласно действующим нормативам нефтесодержащие стоки ТЭС должны очищаться и повторно использоваться в качестве исходных вод для ВПУ, СОО и других систем, а уловленные нефтепродукты — сжигаться в котлах.

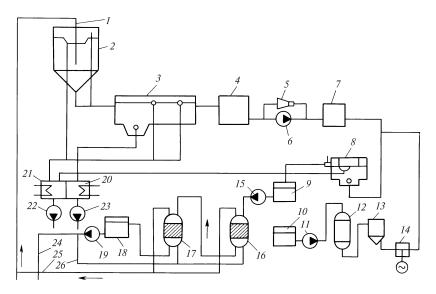


Рис. 8.4. Схема очистки вод, загрязненных нефтепродуктами:

1 — трубопровод замазученных и замасленных вод; 2 — приемный бак-отстойник; 3 — нефтеловушка; 4 — промежуточный резервуар; 5 — эжектор насыщения воды воздухом; 6 — насос; 7 — напорный бак; 8 — флотатор; 9 — промежуточный резервуар; 10 — ячейка коагулянта; 11 — насос для перекачки коагулянта; 12 — осветлительный фильтр коагулянта; 13 — бак-мерник коагулянта; 14 — насос-дозатор коагулянта; 15 — насос для подачи воды на фильтр; 16 — двухслойный осветлительный фильтр; 17 — фильтр с загрузкой активированного угля; 18 — резервуар очищенной воды; 19 — насос очищенной воды; 20 — емкость для сбора осадка; 21 — емкость для сбора уловленных нефтепродуктов; 22 — насос для подачи уловленных нефтепродуктов на сжигание; 23 — насос для подачи осадка в накопители; 24 — трубопровод очищенной воды на повторное использование; 25 — трубопровод сбора промывочных вод фильтров; 26 — трубопровод промывки фильтрующих материалов

Очистка вод от нефтепродуктов осуществляется комплексным сочетанием методов (рис. 8.4), позволяющим обеспечить остаточное нефтесодержание на уровне 0.5—1.0 мг/дм³.

Среди многочисленных элементов комплексной схемы очистки от нефтепродуктов ранее не были рассмотрены принципы действия нефтеловушек и флотаторов. В основу *нефтеловушки* (рис. 8.5) положен принцип отстаивания, реализуемый за счет разности плотностей воды и нефтепродуктов. Сточная вода подается в приемную камеру и, пройдя под полупогруженной перегородкой, попадает в от-

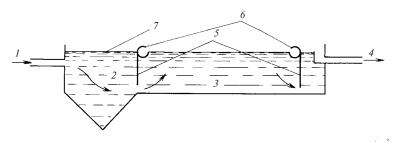


Рис. 8.5. Схема нефтеловушки:

1 — сточная вода; 2 — приемная камера; 3 — отстойная зона; 4 — очищенная вода; 5 — вертикальные полупогруженные перегородки; 6 — нефтесборные щелевые трубы; 7 — пленка всплывших нефтепродуктов

стойную камеру, где и происходит процесс разделения эмульсии. Очищенная вода, пройдя под второй полупогруженной перегородкой, выводится из нефтеловушки, а частицы нефтепродуктов, всплывающие на поверхность воды, образуют пленку, которая перемещается специальным движущимся скребковым устройством к нефтесборным щелевым трубам. При отстаивании всплытие капель нефтепродуктов происходит медленно — со скоростью порядка долей миллиметра в секунду.

Флотационная очистка воды заключается в образовании комплексов, состоящих из частиц нефтепродуктов и пузырьков воздуха, которыми предварительно насыщают обрабатываемую воду, реализуя принцип напорной флотации. При этом скорость всплытия комплекса превышает на два-три порядка скорость всплытия капли масла. При напорной флотации (рис. 8.6) воздух растворяется в воде под избыточным давлением до 0,5 МПа, для чего он подается в трубопровод перед насосом (обычно с помощью эжектора), а затем водовоздушная смесь в течение 8—10 мин находится в специальной напорной емкости, откуда направляется во флотатор. Во флотаторе происходит снижение давления, образование пузырьков воздуха и собственно флотационный процесс разделения воды и примеси. На ТЭС используются горизонтальные многокамерные и радиальные флотаторы, в которые для повышения эффективности очистки может вводиться раствор коагулянта.

При небольших концентрациях нефтепродуктов, составляющих около 10—20 мг/дм³, в комплексной схеме очистки могут отсутствовать некоторые элементы, например, крупногабаритные нефтеловушка и флотатор. На сайте www.vpu.ru в Mathcad-документе

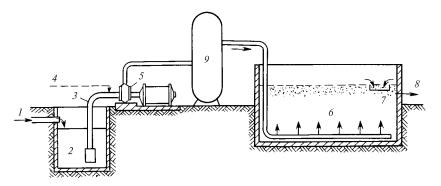


Рис. 8.6. Схема установки для напорной флотации:

I — вход воды; 2 — приемный резервуар; 3 — всасывающая труба; 4 — воздухопровод; 5 — насос; 6 — флотационная камера; 7 — пеносборник; 8 — отвод очищенной воды; 9 — напорная емкость

Calc_Oil_Water.mcd запрограммированы методики расчета нефтеловушки и флотатора.

8.6. Стоки от химических очисток и консервации оборудования

Химическая очистка котлов и другого теплоэнергетического оборудования производится с помощью растворов неорганических (соляная, серная) и органических (лимонная, щавелевая, фталиевая и др.) кислот, содержащих различные ингибиторы, а также комплексонов (трилон Б и др.), композий на основе комплексонов и с применением поверхностно-активных веществ (октадециламин и др.), используемых в концентрациях 1—50 г/дм³. При пассивации и консервации оборудования могут быть использованы аммиак, гидразин, октадециламин, трилон Б и др. Отработанные растворы помимо основных веществ содержат также соли и оксиды железа, меди, цинка, ионы кальция, магния и другие компоненты. Из этого перечня видно, что состав сбросных растворов весьма сложный, они содержат вредные химические вещества, что не допускает их сброса в природные водоемы. Технология очистки вод такого типа предусматривает их реагентную нейтрализацию, использование окислителей, бассейнаотстойника для осаждения оксидов и гидроксидов тяжелых метал-

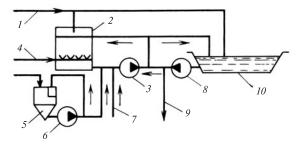


Рис. 8.7. Принципиальная схема нейтрализации и обезвреживания вод от химических очисток оборудования:

1 — сброс отработанных растворов; 2 — бак-нейтрализатор; 3 — насос рециркуляции; 4 — подача сжатого воздуха; 5 — мешалка; 6 — насос для подачи окислителя; 7 — ввод реагентов; 8 — насос для перекачки; 9 — сброс обезвреженных и нейтрализованных вод; 10 — накопитель-отстойник отработанных вод

лов (рис. 8.7). Заканчивается обезвреживание стоков биохимическим разрушением остаточных органических соединений.

В последние годы успешно реализована попытка отказа от применения химических реагентов при очистках и консервации теплоэнергетического оборудования путем использования пароводокислородного метода очистки и пассивации.

8.7. Обмывочные воды регенеративных воздухоподогревателей мазутных котлов

При сжигании в котлах сернистых мазутов на хвостовых поверхностях нагрева оседает зола, содержащая сульфаты ванадия, железа, никеля и меди. При обмывке регенеративных воздухоподогревателей (РВП) эти соединения переходят в раствор, в составе которого имеется также свободная серная кислота с концентрацией около 0,5 %. Для нейтрализации обмывочных вод РВП и извлечения ванадийсодержащего шлама разработана технология, схема и оборудование которой приведены на рис. 8.8. В баке-нейтрализаторе 6 собранные воды подвергаются последовательной двухстадийной нейтрализации.

На первой стадии нейтрализации обмывочных вод используется щелочь для создания рН = 4,5—5,5. При таком рН ванадий в виде пятивалентного оксида и гидроксид трехвалентного железа выпадают в осадок, а ионы меди и никеля остаются в растворе. Раствор с осадком V_2O_5 отфильтровывается на фильтр-прессе. Фильтрат возвраща-

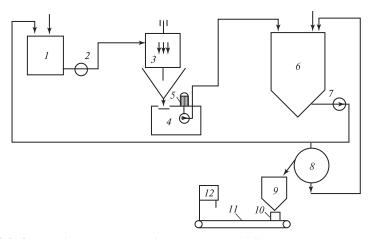


Рис. 8.8. Схема обезвреживания обмывочных вод РВП:

1 — бак для сбора очищенных обмывочных вод; 2, 7 — насосы; 3 — РВП или конвективные поверхности нагрева котла; 4 — подземный бак для сбора обмывочных вод; 5 — погружной насос; 6 — бак-нейтрализатор; 8 — фильтр-пресс; 9 — бункернакопитель осадка; 10 — мешок со шламом; 11 — конвейер; 12 — мешкозашивочная машина

ется в бак-нейтрализатор для проведения второй стадии нейтрализации, а обезвоженный осадок из фильтра 8 попадает в бункер-накопитель, затем в мешок на конвейере, далее мешок зашивается и отгружается на металлургические заводы для извлечения ценного ванадиевого сырья. Использование традиционного нейтрализующего вещества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на первый стадии привело бы к тому, что ванадиевый осадок, содержащийся в небольших количествах, был бы сильно загрязнен гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что затруднило бы выделение ванадия при переработке шлама на металлургических предприятиях.

На второй стадии нейтрализации в бак добавляют известковое молоко и значение рН повышают до 9,5—10. На этом этапе нейтрализации в осадок выпадают гидроксиды никеля, меди, двухвалентного железа и сульфат кальция, это осадок отделяется от раствора при фильтровании. Осветленная вода повторно используется для обмывки конвективных поверхностей нагрева, причем повышенное значение рН обмывочной воды способствует уменьшению коррозии тракта. Маловодный шлам после фильтра подвергается утилизации.

8.8. Поверхностные сточные воды

Качественный состав поверхностных стоков электростанций определяется интенсивностью и количеством выпадающих дождей, частотой мойки дорожных покрытий и поливочных работ, способами уборки снега. Поверхностный сток может содержать почти все компоненты, находящиеся в производственных сточных водах, однако основными загрязняющими примесями являются ГДП с размером частиц до 40 мкм, песок с размером частиц от 0,1 до 3 мм и нефтепродукты.

В целях уменьшения выноса загрязняющих веществ с поверхностными стоками необходимо иметь самостоятельную систему сбора и отведения таких стоков, которая не имела бы связи с другими системами водоотведения до очистки поверхностного стока. Кроме того, необходимо предусматривать организационные мероприятия, связанные с упорядочением складирования и хранения нефтепродуктов и других реагентов; установкой бордюров, исключающих смыв грунта во время ливневых дождей; регулярной уборкой территории и ремонтом дорожных покрытий и т.п. В качестве систем очистки поверхностных стоков на ТЭС могут быть использованы отстойники с устройствами удаления осадка, дополненные фильтрами с загрузкой антрацита или активированного угля. Очищенная вода может подаваться в СОО или на другие технологические нужды вместо природной. К сожалению, схемы сбора, очистки и использования поверхностных стоков реализованы лишь на нескольких ТЭС, хотя утилизация таких стоков в масштабах отрасли может дать экономию десятков миллионов кубических метров свежей воды в год.

Контрольные вопросы и задания к гл. 8

- 1. Перечислите типы сточных вод, которые могут возникать при эксплуатации ТЭС.
 - 2. Дайте определение ПДК вредных веществ.
 - 3. Перечислите основные показатели сточных вод, подлежащие контролю.
 - 4. Чем опасны воды прямоточных систем охлаждения?
- 5. Приведите и проанализируйте зависимость, связывающую коэффициент концентрирования в СОО с расходами испаряющейся и продувочной вод.
- 6. Что определяет повышенную минерализацию сточных вод ионитных ВПУ?
- 7. В каких направлениях ведется совершенствование экологичных и экономичных схем ВПУ?

- 8. Какой основной принцип должен реализовываться при создании экологичных схем ГЗУ?
- 9. Перечислите основные элементы, входящие в полную комплексную схему очистки вод от нефтепродуктов.
- 10. Какие основные технологические процессы включаются в схему обезвреживания сточных вод от химических очисток?
- 11. Какие преимущества имеет схема двухстадийной нейтрализации обмывочных вод РВП?
- 12. Какие основные примеси содержат поверхностные стоки площадки ТЭС?

ТЕРМИЧЕСКАЯ ВОДОПОДГОТОВКА

9.1. Общие положения

В основе термической подготовки воды положен принцип концентрации примесей в процессе парообразования. Добавочной водой при этом является конденсат получаемого пара. Аппараты, в которых происходит процесс парообразования с концентрацией примесей, называются испарителями (рис. 9.1). Парообразование с концентрацией примесей может происходить в трубной системе (греющей секции) или в объеме при вскипании воды за счет снижения (мгновенного) ее давления. В первом случае испарители называют поверхностного типа, во втором — мгновенного вскипания. Испарители поверхностного типа достаточно широко распространены на тепловых электростанциях и применяются для получения добавочной воды цикла и отпуска пара промышленным потребителям. В таких испарителях используется химически обработанная (умягченная) и деаэрированная питательная вода, чтобы предотвратить образование отложений на поверхностях нагрева. Умягчение воды перед поступлением ее в испаритель поверхностного типа производится обычно методом двухступенчатого Na-катионирования с предварительным известкованием и коагуляцией или методом Н-Na-катионирования. Для нагрева воды и получения пара из питательной воды в испаритель подводится пар одного из отборов турбины (первичный пар). Получаемый в испарителе пар называют вторичным. При использовании испарителя для получения добавочной воды цикла вторичный пар отводится в теплообменник (конденсатор испарителя), где он конденсируется и затем поступает в цикл. При работе испарителя на ТЭЦ для отпуска пара промышленным потребителям вторичный пар отводится на потребление. Поддержание заданной концентрации примесей в упариваемой питательной воде осуществляется за счет продувки.

В питательную воду испарителей мгновенного вскипания могут добавляться мелкодисперсные примеси природного мела или строи-

тельного гипса. Последние играют роль затравки для осаждения примесей из воды при кипении ее в объеме. Образование вторичного пара в такого типа испарителях происходит при поступлении в объем воды, температура которой выше температуры насыщения, соответствующей давлению в этом объеме. Вторичный пар из объема, в котором происходит расширение воды с его образованием, подается в конденсатор (конденсатор испарителя), где конденсируется. Опытно-промышленная установка такого типа долгое время работала на Марыйской ГРЭС (Туркмения) и показала высокую эффективность. В США испарительная установка мгновенного вскипания работает для подготовки добавочной воды в схеме блока мощностью 1125 МВт.

Испарители поверхностного типа могут быть *одно-* или *многоступенчатыми*. В многоступенчатых испарителях поверхностного типа конденсация вторичного пара предыдущего испарителя происходит на поверхности (в греющей секции) последующего испарителя, т.е. вторичный пар предыдущего испарителя является греющим для последующего. За счет этого увеличивается количество получаемого вторичного пара на единицу расхода греющего пара.

В многоступенчатых испарителях мгновенного вскипания неиспарившаяся в объеме первой ступени вода поступает в объем второй ступени и т.д. При этом давление в объемах расширения последовательно снижается.

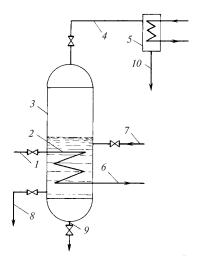
Многоступенчатые испарительные установки с испарителями поверхностного типа нашли применение на ТЭЦ для отпуска пара промышленным потребителям. При этом в цикле ТЭЦ полностью сохраняется рабочее тело и восполняются

внутренние потери пара и конденсата.

Многоступенчатые испарительные установки с испарителями мгновенного вскипания используются для опреснения морской воды. Первая 43-ступенчатая установка

Рис. 9.1. Схема простейшей испарительной установки:

1 — подвод первичного пара; 2 — греющая секция; 3 — корпус испарителя; 4 — отвод вторичного пара; 5 — конденсатор; 6 — отвод конденсата; 7 — подвод питательной воды; 8 — продувка; 9 — опорожнение; 10 — отвод дистиллята



такого типа была реализована в г. Шевченко (Казахстан) для получения пресной воды из воды Каспийского моря.

На АЭС испарительные установки могут применяться не только для подготовки добавочной воды, но и в системе спецводоочистки для очистки продувочной воды первого контура, радиоактивных вод бассейнов выдержки твэлов, сбросных вод, а также вод санпропускника. Во всех этих случаях в испарительных установках вода освобождается от растворенных в ней радиоактивных твердых веществ. На одноконтурных АЭС испарители используются для генерации пара, который применяется для уплотнения турбины и как рабочее тело эжекторных установок.

Для очистки радиоактивных промывочных вод, вод бассейнов выдержки и прочих активных сбросных вод применяют одноступенчатые испарительные установки. Для очистки продувочных вод первого контура используют обычно многоступенчатые испарительные установки.

В последние годы испарители начинают получать применение для очистки сточных вод тепловых электростанций, концентрируя имеющиеся в них примеси до состояния, при котором они могут быть использованы в народном хозяйстве.

9.2. Включение испарителей в тепловую схему электростанций. Определение производительности испарительных установок

Испаритель и конденсатор, в котором конденсируется полученный в испарителе пар, образуют испарительную установку. В испарительной установке происходит дистилляция исходной добавочной воды — переход ее в пар и последующая конденсация получаемого пара. Конденсат испаряемой воды является дистиллятом, свободным от солей жесткости, растворимых солей, щелочей, кремниевой кислоты и др.

Испарение добавочной воды происходит за счет тепла конденсирующегося греющего пара одного из отборов турбины. Конденсация получаемого в испарителе вторичного пара происходит за счет охлаждения его водой, а в конденсационных турбоустановках — конденсатом турбины. Включение испарительной установки в тепловую схему конденсационного блока показано на рис. 9.2.

При такой схеме включения испарителя и его конденсатора тепло греющего пара, отбираемого из турбины, используется для подогрева основного конденсата турбины и возвращается с питательной водой

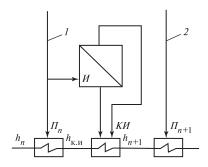


Рис. 9.2. Включение испарительной установки в тепловую схему конденсационного блока:

I, 2 — подвод пара из отборов турбины; H — испаритель; Π_n, Π_{n+1} — регенеративные подогреватели; KH — конденсатор испарителя

в котел. Следовательно, испарительную установку, включенную по такой схеме, можно рассматривать как элемент регенеративной системы

турбоустановки. Действительно, когда испаритель не включен в работу, подогрев основного конденсата турбины от энтальпии h_{n+1} до энтальпии h_n происходит в регенеративном подогревателе Π_n паром, поступающим по линии 1 из отбора турбины. Когда испаритель работает, подогрев основного конденсата ведется последовательно в конденсаторе испарителя $K\! H$ и подогревателе Π_n в том же диапазоне энтальпий. При этом общее количество отборного пара остается неизменным. Неизменной остается и тепловая экономичность турбоустановки. Такое включение испарительной установки в тепловую схему турбоустановки называют без потерь потенциала. В тепловой схеме конденсационной турбоустановки испарители и конденсаторы испарителей размещаются в системе регенеративного подогрева низкого давления, т.е. между подогревателями, установленными на линии подогрева основного конденсата до деаэратора. Для таких условий температурный перепад, который может быть использован в испарителе, не превышает разности температур насыщения пара, поступающего в смежные отборы. Обычно этот перепад не превышает 15—20 °С. При постоянном пропуске основного конденсата через конденсатор испарителя его конденсирующая способность будет определяться диапазоном подогрева основного конденсата, который тем больше, чем меньше температурный напор в испарителе.

Количество теплоты, передаваемой от греющего пара в испарителе, можно записать в виде

$$Q_{\rm M} = D_{\rm \Pi.B} (h''_{\rm BT} - h_{\rm \Pi.B}) + D_{\rm \Pi p} (h'_{\rm BT} - h_{\rm \Pi.B}), \tag{9.1}$$

где $D_{\text{п.в}}$ — количество питательной воды испарителя, кг/с; $D_{\text{пр}}$ — количество продувочной воды испарителя, кг/с; $h''_{\text{вт}}$, $h'_{\text{вт}}$ и $h_{\text{п.в}}$ — энтальпии соответственно вторичного пара, его конденсата и питательной воды, поступающей в испаритель, кДж /кг.

Эта теплота полностью передается основному конденсату в конденсаторе испарителя, нагревая его от $h_{\kappa.и1}$ до $h_{\kappa.u2}$, т.е.

$$Q_{K,H} = G_{0,K}(h_{K,H2} - h_{K,H1}), \tag{9.2}$$

где $G_{\text{о к}}$ — количество основного конденсата, проходящего через конденсатор испарителя, кг/с.

Количество теплоты, определяемое по (9.1), может быть также найдено по уравнению теплопередачи испарителя:

$$Q_{\mathbf{H}} = k_{\mathbf{H}} \Delta t_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}}, \tag{9.3}$$

где $k_{_{\mathrm{H}}}$ — коэффициент теплопередачи в испарителе, $\mathrm{Br/(m}^2\cdot\mathrm{K)};$ $\Delta t_{\rm u}$ — температурный напор в испарителе, К; $F_{\rm u}$ — площадь поверхности греющей секции испарителя, м².

Значение температурного напора в испарителе равно разности температур насыщения греющего и вторичного пара: $\Delta t_{\rm u} = t_{\rm rp} - t_{\rm gr}$

Уравнение теплопередачи для конденсатора испарителя имеет вид

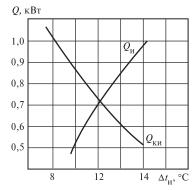
$$Q_{K,H} = k_{K,H} \Delta t_{K,H} F_{K,H}, \tag{9.4}$$

где значение температурного напора определяется как среднелогарифмическое.

При заданных параметрах греющего пара, т.е. при принятом месте включения испарительной установки в тепловую схему, известных расходе и энтальпии основного конденсата на входе в конденсатор испарителя совместное решение уравнений (9.1)—(9.4) позволяет рассчитать производительность установки и параметры вторичного пара.

Иллюстрацией совместного решения указанных выше уравнений является графическое решение, приведенное на рис. 9.3. Здесь для произвольно выбираемых значений температурного напора в испарителе $\Delta t_{\rm u}$, принятых значений коэффициентов теплопередачи в испарителе и конденсаторе испарителя, а также площадей их поверхностей нагрева определяются величины Q_{μ} и $Q_{\kappa\mu}$. Значение

Рис. 9.3. Пример графического решения уравнений теплового баланса при определении температурного напора в испарителе



 $\Delta t_{\rm u}$, при котором достигается равенство Q, соответствует тепловому балансу в испарительной установке. При этом производительность установки может быть найдена по уравнению (9.1).

При выполнении расчетов значения коэффициентов теплопередачи в испарителе и конденсаторе испарителя принимаются с последующим уточнением по данным промышленных испытаний в следующих пределах: $k_{\rm H} = 2200$ —2500 BT/(м² · K); $k_{\rm K} = 3000$ —3200 BT/(м² · K).

Обычно при проектировании тепловой схемы турбоустановки предполагаемые потери пара и конденсата в цикле известны и необходимо правильно выбрать место включения испарительной установки и определить необходимые площади поверхностей нагрева испарителя и конденсатора испарителя.

При включении установки в регенеративные отборы параметры греющего пара, а также количество и температура основного конденсата на входе в конденсатор испарителя будут различны. Различными будут производительность установки и затраты на ее сооружение. Наиболее экономичной работа установки будет при значении температурного напора в испарителе, которое соответствует минимальным затратам на получение добавочной воды, т.е. при $\Delta t_{\rm u} = (\Delta t_{\rm u})_{\rm out}$

При оптимальном значении температурного напора площади поверхностей нагрева испарителя $F_{\rm H}$ и конденсатора испарителя $F_{\rm K.H}$ определяются по выражениям:

$$F_{\rm M} = D_{\rm M}(h_{\rm RT}'' - h_{\rm II,B} + p(h_{\rm RT}'' - h_{\rm II,B}))/(k_{\rm M}\Delta t_{\rm M}); \tag{9.5}$$

$$\boldsymbol{F}_{\text{K.H}} = (G_{\text{O.K}} c_p / k_{\text{K.H}}) \ln(h' - h_{\text{K.H}1}) / [(h'_{\text{BT}} - h_{\text{K.H}1} -$$

$$-(D_{\rm H}/G_{\rm O.K})(h''_{\rm BT}-h'_{\rm BT})]. (9.6)$$

Анализ тепловых схем конденсационных турбоустановок показывает, что во всех случаях необходимое количество добавочной воды может быть получено от испарительных установок (одной или двух), включенных в регенеративную систему низкого давления. Включение испарителей в тепловую схему блока K-200-130 показано на рис. 9.4. На блоке имеются две испарительные установки, одна из них подключена к пятому отбору, другая — к шестому. Испарители U_1 и U_2 имеют свои конденсаторы KU_1 и KU_2 , включенные в систему регенеративного подогрева питательной воды. Умягченная питательная вода испарителей предварительно деаэрируется в деаэраторе при давлении 0,117 МПа.

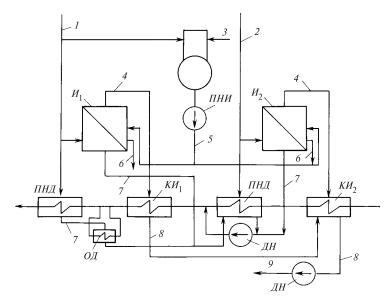


Рис. 9.4. Включение испарителей в тепловую схему блока К-200-130:

 $1,\,2$ — пар соответственно пятого и шестого отборов турбины; 3 — подвод химобработанной (умягченной) воды; 4 — вторичный пар; 5 — питательная вода испарителей; 6 — продувка; 7 — отвод конденсата греющего пара; 8 — отвод дистиллята; 9 — отвод дистиллята к деаэратору; \mathcal{I} — деаэратор; \mathcal{I}_1 и \mathcal{I}_2 — испарители; $\mathcal{K}\mathcal{I}_1$ и $\mathcal{K}\mathcal{I}_2$ — конденсаторы испарителей; $\mathcal{I}\mathcal{H}\mathcal{I}$ — питательный насос испарителей; $\mathcal{I}\mathcal{H}\mathcal{I}$ — подогреватели низкого давления; $\mathcal{I}\mathcal{H}$ — дренажные насосы; $\mathcal{O}\mathcal{I}$ — охладитель дренажа

Для теплофикационных турбоустановок при отпуске тепла потребителям поток основного конденсата до ввода конденсата из сетевых подогревателей весьма невелик и не может обеспечить конденсацию требуемого количества вторичного пара испарителя. Для таких турбоустановок рациональным местом включения испарительной установки является такое, при котором через конденсатор испарителя проходит максимальное количество основного конденсата. В то же время для ТЭЦ с отпуском тепла потребителям возможно получение значительно большего, чем требуется для восполнения внутренних потерь пара и конденсата, количества добавочной воды. Это достигается при включении испарительной установки в систему подогрева сетевой воды (рис. 9.5). При такой схеме включения грею-

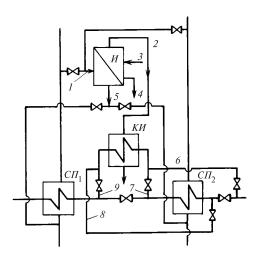


Рис. 9.5. Схема включения испарительной установки в систему подогрева сетевой воды теплофикационной турбины:

1 — подвод греющего пара к испарителю; 2 — отвод вторичного пара; 3 — подвод питательной воды; 4 — продувка; 5 — отвод конденсата греющего пара; 6, 8 — подвод сетевой воды к KU и отвод ее при подключении испарителя к нижнему регулируемому отбору пара; 7, 9 — то же при подключении испарителя к верхнему регулируемому отбору пара; $C\Pi_1$ и $C\Pi_2$ — соответственно верхний и нижний сетевые подогреватели

щим паром испарителя является часть пара, направляемого в сетевой подогреватель, а конденсация вторичного пара происходит при охлаждении его потоком сетевой воды. Нетрудно заметить, что приведенная на рис. 9.5 схема не отличается от схемы, представленной на рис. 9.2. Однако поток сетевой воды существенно превышает расход основного конденсата в системе регенеративного подогрева. Расход пара регулируемого отбора также значительно превышает количество отборного пара в регенеративный подогреватель. В этих условиях производительность испарительной установки будет существенно выше производительности рассмотренной ранее установки, включенной в регенеративный отбор. При этом площади поверхностей испарителя и конденсатора испарителя, несомненно, должны быть существенно большими по сравнению с применяемыми в конденсационных турбоустановках.

На рис. 9.6 приведена схема многоступенчатой испарительной установки с испарителями поверхностного типа. К испарителю первой ступени установки подводится пар регулируемого отбора турбины. Образующийся в испарителе первой ступени вторичный пар является греющим для испарителя второй ступени; вторичный пар этой ступени является греющим для испарителя третьей ступени и т.д. Часть вторичного пара каждой ступени используется для подогрева питательной воды установки. Вторичный пар испарителя последней ступени поступает в конденсатор испарителя, где конденсируется

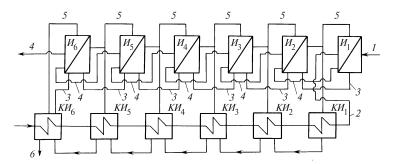


Рис. 9.6. Схема многоступенчатой испарительной установки:

I — подвод греющего пара; 2 — подвод питательной воды; 3 — отвод конденсата греющего пара; 4 — продувка; 5 — вторичный пар; 6 — отвод дистиллята; KU_1 — KU_6 — конденсаторы испарителей; U_1 — U_6 — испарители

потоком поступающей на установку питательной воды (для шестиступенчатой испарительной установки этого потока оказывается вполне достаточно для конденсации вторичного пара последней ступени, т.е. установка полностью замыкается по питательной воде и получаемому вторичному пару).

Для первой ступени такой установки количество передаваемой теплоты определяется по (9.1). Количество вторичного пара, образующегося из 1 кг греющего пара в первой ступени,

$$\alpha_1 = D_1/D_{\rm rp}$$
.

Количество вторичного пара, образующегося во второй ступени из 1 кг вторичного пара первой ступени,

$$\alpha_2 = \alpha_1 D_2 / D_1.$$

Количество пара, образующегося в *n*-й ступени,

$$\alpha_n = \alpha_{n-1} D_n / D_{n-1}.$$

Для условий, когда весь вторичный пар каждой ступени используется в качестве греющего пара последующей ступени, а вторичный пар последней ступени конденсируется в конденсаторе, общая производительность установки

$$D = D_{rp} \Sigma \alpha_i$$
.

Для установок, работающих по схеме, приведенной на рис. 9.6, когда часть вторичного пара испарителей используется для подогрева питательной воды,

$$D = D_{\text{rp}} \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i - \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{\Delta D_i}{\alpha_i \sum_{j=i+1}^{j=n} \alpha_j},$$

где ΔD_i — количество вторичного пара отдельных ступеней, отводимого для подогрева питательной воды.

Обычно при проектировании производительность установки задается. Значение продувки принимается (в пределах 2 % паропроизводительности). Параметры греющего пара также обычно задаются. Параметры вторичного пара последней ступени либо задаются потребителем (для паропреобразовательной установки), либо определяются по условиям конденсации в конденсаторе.

При принятых условиях температурный напор в каждом испарителе определяется путем деления суммарного напора на число ступеней и уточняется с учетом потерь давления. Далее находятся параметры вторичного пара в каждой ступени и по уравнениям теплового баланса подогревателей питательной воды определяется количество поступающего в них пара.

Включение испарителя мгновенного вскипания в тепловую схему турбоустановки показано на рис. 9.7. Часть отборного пара, направляемого в регенеративный подогреватель, поступает в основной подогреватель испарительной установки, где нагревает исходную воду. Подогретая исходная вода подается в испаритель-расширитель, давление в котором ниже давления насыщения подогретой воды. Разница температур приводит к вскипанию части воды. Образовавшийся пар отводится в конденсатор испарителя, где конденсируется потоком основного конденсата турбоустановки. Неиспарившаяся в испарителе-расширителе вода частично сбрасывается в виде продувки,

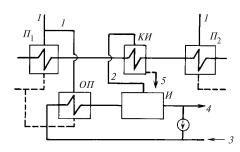


Рис. 9.7. Включение испарителя мгновенного вскипания в тепловую схему турбоустановки:

 $\Pi_1,\ \Pi_2$ — регенеративные подогреватели; $O\Pi$ — основной подогреватель; U — испаритель-расширитель; KU — конденсатор испарителя; I — подвод пара из отборов турбины; 2 — отвод вторичного пара; 3 — подвод исходной воды; 4 — продувка; 5 — отвод дистиллята

а большая ее часть вновь поступает в основной подогреватель вместе с подводимой исходной водой.

Параметры вторичного пара, получаемого в испарителе-расширителе, определяются при равенстве количества теплоты $Q_{\text{о.п}}$, передаваемой в основном подогревателе, и количества теплоты $Q_{\text{о.к}}$, передаваемого основному конденсату в конденсаторе испарителя. Значения $Q_{\text{о.п}}$ и $Q_{\text{о.к}}$ рассчитываются по следующим выражениям:

$$Q_{0,\Pi} = G_{\Pi,R}(h_0 - h_{RX}), \tag{9.7}$$

где $G_{\text{ц.в}}$ — расход воды через основной подогреватель, кг/с; h_0 , $h_{\text{вх}}$ — энтальпии воды после основного подогревателя и на входе в него, кДж/кг;

$$Q_{\text{o,K}} = G_{\text{o,K}}(h_{\text{o,K2}} - h_{\text{o,K1}}). \tag{9.8}$$

Значение $G_{\text{ц,в}}$ определяется как сумма потока исходной воды, поступающей на установку, $G_{\text{исх}}$ и расхода неиспарившейся в испарителе-расширителе воды за вычетом продувки $G_{\text{p}} = G_{\text{ц,в}} - D_{\text{u}}(1+P)$. Здесь P — продувка в долях от производительности установки D_{u} .

Энтальпия воды на входе в основной подогреватель находится по уравнению смешения потоков:

$$h_{\rm BX} = (G_{\rm p} h'_{\rm BT} + G_{\rm MCX} h_{\rm MCX}) / G_{\rm II,B}, \tag{9.9}$$

где h_{ucx} — энтальпия исходной воды, кДж/кг.

Температуры воды на выходах из основного подогревателя и из конденсатора испарителя легко определяются при принятых значениях недогревов ($\upsilon_{\text{0.п}}$ и $\upsilon_{\text{к.и}}$) в них, т.е. $t_0 = t'_{\text{гр}} - \upsilon_{\text{0.п}}$ и $t_{\text{0.к2}} = t'_{\text{вт}} - \upsilon_{\text{к.и}}$. Таким образом, совместное решение (9.7) и (9.8) при принятом значении расхода циркулирующей воды $G_{\text{ц.в}}$ и выбранном месте включения испарительной установки позволяет определить расчетные параметры вторичного пара испарительной установки и ее производительность.

Принципиальная схема многоступенчатой установки с испарителями мгновенного вскипания приведена на рис. 9.8.

Исходная вода после фильтрации, охладителя дистиллята и конденсатора поступает в змеевики камер последних ступеней вскипания, где подогревается образующимся в них паром. Подогретая вода подается в деаэратор, где деаэрируется и вновь поступает в змеевики конденсаторов, установленных в камерах вскипания. Из последней камеры вода направляется в головной подогреватель, где подогрева-

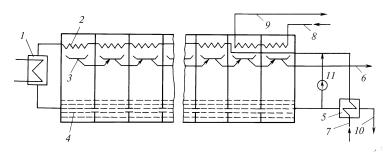


Рис. 9.8. Схема многоступенчатой установки с испарителями мгновенного вскипания:

1 — основной подогреватель; 2 — конденсатор; 3 — сборник дистиллята; 4 — камера испарения; 5 — охладитель продувки; 6 — отвод дистиллята; 7 — подвод исходной воды; 8, 9 — подвод и отвод охлаждающей воды; 10 — продувка; 11 — рециркуляция

ется паром из отбора турбины до t_0 . Подогретая вода поступает в первую ступень установки, а затем в последующие ступени, где происходит ее испарение. Из последней ступени одна часть воды в виде продувки сбрасывается в осветлитель, а другая направляется в контур циркуляции (для повышения кратности упаривания в установках предусматривается несколько контуров циркуляции при сохранении в допустимых пределах кратности циркуляции в ступенях с наиболее высокой температурой воды). Для предотвращения отложений солей в камерах вскипания и в контуре подогрева воды в исходную воду добавляются затравочные кристаллы (мелкодисперсный мел или гипс).

В многоступенчатых испарительных установках мгновенного вскипания разность между энтальпиями воды на входе в ступень и выходе из нее $h_{\rm cr}$ принимается одинаковой для всех ступеней. Тогда

$$D_{\rm H} = (1 - (1 - h_{\rm cT}/r_{\rm cp})^n)G_{\rm II,B}, \tag{9.10}$$

где n — число ступеней; $r_{\rm cp}$ — средняя по ступеням теплота парообразования, кДж/ кг; $G_{\rm II,B}$ — расход циркулирующей воды, кг/с.

9.3. Конструкции испарителей

На рис. 9.9 показана типовая конструкция испарителя поверхностного типа. Основными элементами конструкции являются корпус, греющая секция, водораспределительные устройства, паропромывочные устройства и жалюзийный сепаратор.

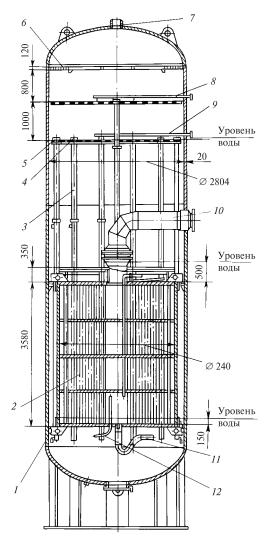
Рис. 9.9. Конструкция испарителя поверхностного типа:

1 — корпус; 2 — греющая секция; 3 — опускная труба; 4 — дырчатый паропромывочный лист; 5 — перелив; 6 — жалюзийный сепаратор; 7 — отвод вторичного пара; 8 — подвод конденсата на паропромывочный лист; 9 — подвод питательной воды; 10 — подвод греющего пара; 11 — отвод конденсата греющего пара; 12 — отвод неконденсирующихся газов

Греющая секция представляет собой цилиндрическую обечайку, закрытую сверху и снизу трубными досками, в которые вварены (или завальцованы) стальные трубки.

При работе испарителя греющий пар поступает в межтрубное пространство греющей секции, где он конденсируется на наружных поверхностях трубок. Конденсат пара стекает по трубкам на нижнюю трубную доску греющей секции и отводится из нее.

Питательная вода (химически очищенная и деаэрированная) поступает в водораспределительное



устройство над дырчатым паропромывочным листом, откуда по опускным трубам сливается в нижнюю часть корпуса и заполняет трубки греющей секции и корпус до высоты, несколько превышающей высоту установки греющей секции. При передаче тепла от конденсирующегося пара через стенки трубок греющей секции находящая-

ся в трубках вода нагревается до образования пароводяной смеси, которая поднимается вверх, а на ее место в трубки поступает вода из пространства между корпусом испарителя и корпусом греющей секции. Движение воды и пароводяной смеси обусловлено разностью их плотностей. Другими словами, в контуре трубки греющей секции — пространство между греющей секцией и корпусом происходит естественная циркуляция воды и пароводяной смеси. На выходе из трубок греющей секции пароводяная смесь разделяется на пар и воду. Вода через щель между корпусом испарителя и корпусом греющей секции сливается в нижнюю часть корпуса и смешивается с водой, поступающей из опускных труб. Пар, выходящий из трубок греющей секции, проходит через слой воды над ней и направляется в объем между слоем воды над греющей секцией и паропромывочным дырчатым листом. Здесь происходит гравитационная сепарация пара (крупные капли воды, уносимые паром, падают вниз). Далее пар проходит через отверстия дырчатого листа и слой воды над ним. При этом происходит промывка пара, в процессе которой капли влаги, уносимые паром, переходят в слой промывочной воды. В жалюзийном сепараторе происходит удаление оставшейся в паре влаги за счет центробежных сил и сил гравитации. После жалюзийного сепаратора пар отводится из испарителя в конденсатор, откуда в виде конденсата поступает в деаэратор как добавочная вода цикла.

В процессе конденсации греющего пара в греющей секции происходит образование углекислоты, наличие которой ухудшает условия теплообмена и вызывает коррозию трубок греющей секции. Отвод неконденсирующихся газов из корпуса греющей секции производится по специальному трубопроводу в паровой объем испарителя, откуда они вместе с вторичным паром поступают в конденсатор испарителя. Из конденсатора испарителя неконденсирующиеся газы отводятся в конденсатор турбины.

Поддержание заданной концентрации примесей в воде, из которой образуется вторичный пар, обеспечивается непрерывной или периодической продувкой, выполняемой из нижней части корпуса испарителя.

Одним из важных факторов, определяющих эффективную работу испарителя, является поддержание постоянного заданного уровня слоя воды над греющей секцией. Сложность поддержания и регулирования этого уровня вызвана тем, что в этом слое имеет место интенсивный барботаж воды выходящим из трубок греющей секции паром и получение достоверного весового уровня в качестве импульса

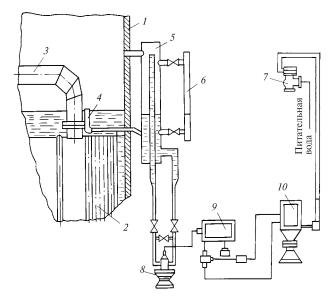


Рис. 9.10. Схема регулирования уровня в испарителе:

1 — корпус испарителя; 2 — греющая секция; 3 — подвод греющего пара; 4 — импульсная трубка; 5 — уравнительный сосуд; 6 — водомерное стекло; 7 — регулирующий клапан; 8 — датчик; 9 — регулятор; 10 — колонка дистанционного управления

для регулятора подачи питательной воды является весьма затрудненным. Для испарителей с высотой греющей секции, не превышающей 3 м, оказалось возможным применение схемы регулирования, приведенной на рис. 9.10. Импульсом уровня слоя в этой схеме является высота столба жидкости в относительно спокойной зоне, свободной от парообразующих трубок греющей секции. Паровой объем уравнительного сосуда соединяется с паровым объемом испарителя до паропромывочного дырчатого листа. Регулятор уровня воздействует на клапан подачи воды на паропромывочный дырчатый лист. Регулирование уровня конденсата греющего пара в греющей секции производится регулятором уровня с воздействием на клапан, установленный на трубопроводе отвода конденсата из испарителя.

Испарители поверхностного типа обозначаются буквой И с указанием площади поверхности греющей секции и числа паропромывочных дырчатых листов, например, И-350-2 или И-600-1.

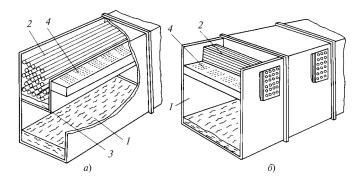


Рис. 9.11. Конструкции камер многоступенчатых испарительных установок:

a — с продольным расположением конденсаторов; δ — с поперечным расположением конденсаторов; I — камера испарения; 2 — трубки конденсатора; 3 — сборник дистиллята; 4 — сепаратор

Конструкции камер многоступенчатых испарительных установок мгновенного вскипания показаны на рис. 9.11. Пучки трубок конденсаторов могут располагаться горизонтально в верхней части камер испарения или вертикально в середине. При горизонтальном расположении трубные пучки конденсаторов могут занимать продольное или поперечное положение. Во всех случаях испаряющаяся в камерах вода перетекает самотеком из одной камеры в другую, а конденсат вторичного пара — самотеком из конденсатосборника одной камеры в конденсатосборник другой.

Конструкция испарителя, применяемого для восстановления продувочной воды первого контура АЭС, показана на рис. 9.12. Поверхность нагрева этих аппаратов вынесена в отдельный корпус. Питательной водой этих аппаратов является продувочная вода реактора. Греющий пар поступает в корпус с греющей секцией, где конденсируется на наружных поверхностях пучка вертикальных трубок. Пароводяной поток, выходящий из трубок, направляется в сепаратор. Отделившаяся в сепараторе за счет гравитационных сил жидкость смешивается с поступающей в испаритель питательной водой и подается вновь в трубки греющей секции. Вторичный пар проходит последовательно жалюзийный сепаратор и паропромывочные устройства и отводится из корпуса испарителя. Так как питательная вода испарителя имеет высокую радиоактивность, то промывка вторичного пара производится только в слое конденсата. Обычно испарительные установки, служащие для очистки продувочных вод первого контура АЭС,

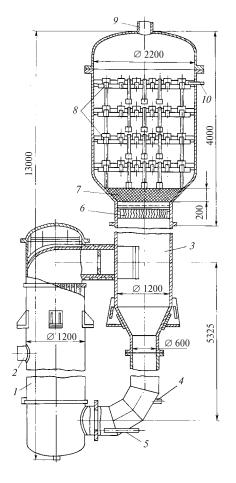
Рис. 9.12. Конструкция испарителя для восстановления продувочных вод первого контура:

Корпус греющей секции;
 Подвод греющего пара;
 Труба-сепаратор;
 Продувка;
 Подвод продувка;
 Подвод продувочной (питательной) воды;
 жалюзийный сепаратор;
 орошаемая набивка;
 паропромывочные устройства;
 подвод конденсата

выполняются многоступенчатыми. Греющим паром первой ступени служит пар, полученный в расширителе продувки. Продувочная вода последней ступени сбрасывается в доупариватель, а затем направляется в хранилище жидких отходов.

9.4. Очистка пара в испарителях и паропреобразователях

Загрязнение пара, выходящего из трубок греющей секции или образующегося при мгновенном вскипании в объеме, обусловлено выносом капель воды, из которой он генерируется. Количество уносимой паром



влаги принято характеризовать с помощью коэффициента уноса ю, который называют также влажностью пара — количество жидкости, уносимое 1 кг пара. Коэффициент уноса может быть определен по содержанию нелетучих примесей в конденсате пара. Тогда если содержание примесей в каплях уносимой влаги и воде, из которой образуется пар, одинаково, то ю может быть определено по выражению

$$\omega = C_{_{\mathrm{I}}}/C_{_{\mathrm{K}}},\tag{9.11}$$

где $C_{\rm д}$, $C_{\rm k}$ — содержания примесей в конденсате пара (дистилляте) и воде, из которой образуется пар (концентрате).

Унос капельной влаги при барботаже пара через слой жидкости обусловлен несколькими факторами: молекулярным уносом; разрушением пузырьков пара на поверхности раздела фаз (на поверхности зеркала испарения); дроблением жидкости струями пара; пенистым перебросом и размывом паром двухфазного слоя.

В диапазоне давлений, в котором работают испарители и паропреобразователи, молекулярный унос на несколько порядков ниже капельного уноса за счет разрушения пузырьков и дробления жидкости и им можно пренебречь. Размыв паром двухфазного слоя и полный унос всей массы жидкости (эрлифт) наступает при весьма высоких скоростях пара и более характерен для тонких двухфазных слоев (у испарителей к таким слоям можно отнести барботажные слои над дырчатыми паропромывочными листами).

При наличии в жидкости поверхностно-активных веществ или мелкодисперсных твердых частиц время разрушения пузырьков пара на поверхности зеркала испарения увеличивается и над слоем воды появляется слой пены, которая частично заполняет паровое пространство. Склонность водяного слоя к образованию пены зависит от присутствия в воде солей и поверхностно-активных веществ, влияющих на поверхностное натяжение и вязкость воды. Разрушение пены вызывает загрязнение пара каплями жидкости. При этом в паровое пространство могут выноситься хлопья пены, концентрация примесей в которых равна, а иногда и больше их концентрации в жидкости. В ряде случаев, в частности, при резком снижении давления в паровом объеме, может происходить пенный переброс в паровое пространство и резкое ухудшение качества пара. Образование пены над зеркалом испарения связывают с содержанием примесей в воде, из которой образуется пар. Интенсивное пенообразование наступает при содержании примесей в концентрате от 5000 до 10 000 мг/дм 3 (по некоторым данным до 15 000 мг/дм³). При более высоком содержании примесей влияние пенистого переброса не наблюдается.

Главным фактором, определяющим гидродинамику двухфазного слоя, от которой зависит унос капельной влаги, является скорость пара.

Для диапазона давлений, в котором работают испарители и паропреобразователи, влажность пара на некотором расстоянии H от зеркала испарения может быть определена по выражению

$$\omega = Bw^{2,76}/H^{2,3},\tag{9.12}$$

где w — скорость пара в паровом пространстве, м/c; B — коэффициент, учитывающий физические параметры пара и воды.

Значения коэффициента B в зависимости от давления вторичного пара приведены на рис. 9.13.

Количество примесей в паровом пространстве перед дырчатым паропромывочным листом $C_{\Pi 1}$, обусловленных влажностью пара, можно определить в виде

$$C_{\Pi 1} = \omega C_{\kappa}. \tag{9.13}$$

В процессе осуществления промывки на паропромывочном листе устанавливается устойчивый двухфазный динамический слой. Проходящий через отверстия листа пар препятствует протеканию через них жидкости. При этом уровень жидкости на листе определяется высотой перелива ее в опускные трубы. Поддержание устойчивого слоя жидкости над дырчатым листом возможно лишь при его гидродинамической стабильности, которая обеспечивается динамическим воздействием парового потока при скорости пара выше критической $w_{\rm kp}$.

Значение $w_{\rm kp}$ может быть определено из баланса сил, действующих на паропромывочном листе:

$$w_{\rm kp} = \sqrt{\frac{2g\rho'}{\zeta_{\rm OTR}\rho''}} \sqrt[4]{h(1-\varphi) + \frac{2\sigma}{R\rho'g}},$$
 (9.14)

где h — высота слоя воды над листом, м; R — радиус отверстий листа, м; $\zeta_{\text{отв}}$ — коэффициент сопротивления при прохождении пара через отверстия дырчатого листа, определяемый по графику, приведенному на рис. 9.14; ρ' , ρ'' — плотности пара и воды при давлении на-

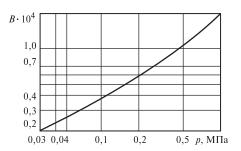
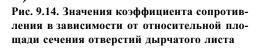
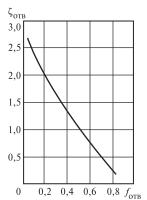


Рис. 9.13. Значения коэффициента B в зависимости от давления вторичного пара





сыщения вторичного пара, кг/м³; σ — коэффициент поверхностного натяжения воды при давлении насыщения вторичного пара, Н/м.

Среднее объемное паросодержание промывочного слоя ф может быть определено по зависимости

$$\varphi^2(1-\varphi) = w_0^2/(gh), \tag{9.15}$$

где w_0 — скорость пара в паровом объеме испарителя, м/с.

В процессе контакта пара с промывочной водой (при соблюдении условия $w_0 > w_{\rm Kp}$) часть примесей пара переходит в промывочную воду. Количество примесей, проходящих «транзитом» через слой промывочной воды, оценивается коэффициентом проскока β . Общее количество примесей в паре после паропромывочного листа можно оценить как сумму количества примесей, выносимых с проскоком, и количества примесей, выносимых из слоя промывочной воды капельной влагой. Последнее может быть определено из выражения (9.13) при подстановке в него влажности пара, обусловленной капельным уносом из слоя промывочной воды, $\omega_{\rm пр}$ и содержания примесей в промывочной воде $C_{\rm пр.в}$. Величина $C_{\rm пр.в}$ равна сумме количеств примесей, поступающих с питательной водой на паропромывочный лист, и примесей пара, задержанных барботажным слоем, т.е.

$$C_{\text{пр.B}} = C_{\text{п.B}} + (1 - \beta)C_{\text{п1}}.$$
 (9.16)

Значения ω и $\omega_{\rm np}$ не столь резко отличаются друг от друга, а значение $C_{\rm k}$ существенно больше значения $C_{\rm np.B}$. В этих условиях основное влияние на загрязнение пара, прошедшего паропромывочное устройство, оказывает проскок капельной влаги.

При гидродинамической стабильности работы паропромывочного листа, когда на нем устойчиво поддерживается барботажный слой, значения β остаются практически неизменными и равными 0,1—0,15.

Суммарное количество примесей в паре, прошедшем промывку, $C_{\mathrm{n}2}$ может быть определено как

$$C_{\rm n2} = \beta C_{\rm n1} + \omega C_{\rm np.B}.$$
 (9.17)

При одной ступени промывки пар с содержанием примесей $C_{\rm n2}$ поступает в жалюзийный сепаратор, конструкции пластин которого приведены на рис. 9.15.

В жалюзийном сепараторе за счет гравитационных и центробежных сил, действующих на капли влаги, происходит осушка пара. Эф-

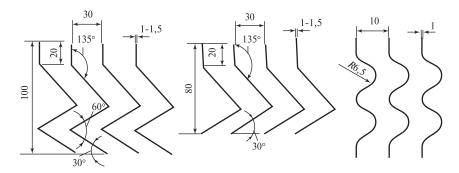


Рис. 9.15. Конфигурации пластин жалюзийного сепаратора

фективность отделения капель влаги от пара в жалюзийном сепараторе оценивается величиной $\eta_{\rm ж}$, равной 0,8—0,85. Тогда содержание примесей в паре, покидающем испаритель, определяется по выражению

$$C_{\pi} = C_{\pi 2} (1 - \eta_{\kappa}). \tag{9.18}$$

При двух ступенях промывки пара, вторая промывка осуществляется в слое основного конденсата турбины. При этом количество конденсата, подаваемого на дырчатый паропромывочный лист, составляет не более 4 % производительности испарителя. Механизм работы второго паропромывочного листа не отличается от описанного выше. Коэффициент проскока влаги через двухфазный слой для второго листа β_2 имеет те же значения (0,1—0,15). Тогда содержание примесей в паре перед поступлением его в жалюзийный сепаратор $C_{\rm n3}$ рассчитывается по формуле

$$C_{\Pi 3} = \beta_2 C_{\Pi 2} + \omega C_{\Pi D, B2}, \tag{9.19}$$

где $C_{\rm np. B2}$ — содержание примесей в промывочной воде на втором паропромывочном листе.

Значение $C_{\rm np, B2}$ находится из уравнения баланса солей в промывочном слое. Пренебрегая количеством примесей в конденсате, подаваемом на промывку, получаем

$$C_{\text{IID,B2}} = C_{\text{II}2}(1 - \beta_2)D_{\text{II}}/D_{\kappa}$$

Содержание примесей в паре, отводимом из испарителя, в этом случае будет иметь вид

$$C_{\pi} = C_{\pi 3}(1 - \eta_{sc}).$$
 (9.20)

Применение двух промывок пара позволяет получать от испарителей дистиллят с содержанием примесей не более 50 мкг/дм 3 .

Пример расчета качества пара, получаемого от испарителя. Испаритель имеет две ступени промывки, производительность его 20 т/ч, давление вторичного пара 0,12 МПа, солесодержание питательной воды 1000 мг/дм³, внутренний диаметр корпуса d=3 м.

Примем продувку испарителя равной 2 %. Тогда содержание примесей в концентрате

$$C_{\rm K} = C_{\rm II,B}/0.02 + C_{\rm II,B} = 1000/0.02 + 1000 \approx 50\ 000\ {\rm MF/дm}^3.$$

Без учета конденсации части пара в промывочной воде на дырчатых листах скорость его в паровом объеме

$$w_0 = D_u/(3600\rho'' \cdot 0.785 \cdot d^2) = 20\ 000/(3600 \cdot 0.7 \cdot 0.785 \cdot 3^2) = 1,126\ \text{m/c}.$$

Влажность пара в паровом пространстве при высоте его от истинного уровня, равной 0,8 м,

$$\omega = B w_0^{2,76} / H^{2,3} = 0.63 \cdot 10^{-4} \cdot 1.126^{2,76} / 0.8^{2,3} = 0.103 \cdot 10^{-3}.$$

Содержание примесей в паре перед первым паропромывочным листом

$$C_{\Pi 1} = \omega C_{\kappa} = 0.103 \cdot 10^{-3} \cdot 50\ 000 = 5.2\ \text{MF/дм}^3.$$

Скорость пара в отверстиях дырчатого паропромывочного листа при диаметре отверстий 6 мм и живом сечении отверстий 0,075

$$w_{\text{OTB}} = D_{\text{H}}/(3600 \rho'' \cdot 0.075 \cdot 0.785 d^2) = 20\ 000/(3600 \cdot 0.7 \cdot 0.075 \cdot 0.785 \cdot 3^2) = 15\ \text{m/c}.$$

Скорость пара в отверстиях листа, соответствующая устойчивому поддержанию двухфазного промывочного слоя,

$$w_{\rm kp} = \sqrt{\frac{2g\rho'}{\zeta_{\rm OTB}\rho''}} \, \sqrt[4]{h(1-\varphi) + \frac{2\sigma}{R\rho'g}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 9.81 \cdot 954.6}{2.6 \cdot 0.7}} \times$$

$$\times \sqrt[4]{0,065(1-0,731) + \frac{2 \cdot 5.8 \cdot 10^{-2}}{0,003 \cdot 954,6 \cdot 9.81}} = 14.9 \text{ m/c}.$$

Здесь $\varphi = 0,731$ определено из уравнения $\varphi^2(1 - \varphi) = 1,126^2/(9,81 \cdot 0,065)$.

Содержание примесей в промывочной воде на первом паропромывочном листе

$$C_{\text{пр.в1}} = C_{\text{п.в}} + (1 - \beta_1)C_{\text{п1}} = 1000 + (1 - 0.15) \cdot 5.2 = 1004,4 \text{ мг/дм}^3.$$

Содержание примесей в паре перед вторым паропромывочном листом

$$C_{\Pi 2} = \beta_1 C_{\Pi 1} + \omega C_{\Pi D, B1} = 0.15 \cdot 5.2 + 0.103 \cdot 10^{-3} \cdot 1004.4 = 0.884 \text{ MF/дм}^3.$$

Содержание примесей в промывочной воде на втором паропромывочном листе

$$C_{_{\Pi D.B2}} = (1-\beta_2)C_{_{\Pi 2}}D_{_{
m H}}/D_{_{
m K}} = (1-0.15) \cdot 0.884/0.04 = 18,775 \ {
m M} {
m \Gamma}/{
m Z} {
m M}^3.$$

Содержание примесей в паре на входе в жалюзийный сепаратор

$$C_{\Pi 3} = \beta_2 C_{\Pi 2} + \omega C_{\Pi 1, B2} = 0.15 \cdot 0.884 + 0.103 \cdot 10^{-3} \cdot 18,775 = 0.203 \text{ мг/дм}^3.$$

Содержание примесей в паре после жалюзийного сепаратора (в дистилляте)

$$C_{\pi} = C_{\Pi 3} (1 - \eta_{\pi}) = 0.203(1 - 0.8) = 0.041 \text{ MF/дм}^3.$$

В приведенном примере приняты наиболее низкие значения β и $\eta_{\rm ж}$. Реально $\eta_{\rm ж}=0.8$ —0.85, а $\beta=0.10$ —0.15. В этих условиях содержание примесей в дистилляте будет более низким.

9.5. Тепловой расчет испарителей

Задачей теплового расчета является определение геометрических характеристик испарителя и площади поверхности греющей секции для обеспечения заданной производительности (конструкторский расчет) или определение коэффициента теплопередачи при известных площади поверхности греющей секции и геометрических характеристиках (поверочный расчет). В обоих случаях производительность испарителя задана и равна максимально возможной при выбранном месте включения испарительной установки в тепловую схему блока. Как было показано выше, производительность испарительной установки находится при принятых значениях площади поверхности нагрева греющей секции и коэффициента теплопередачи в ней. Таким образом, результатом теплового расчета должно быть уточнение принятого значения коэффициента теплопередачи и определение необходимого типоразмера испарителя.

Теплоотдача от греющего пара к трубкам греющей секции проходит при изменении агрегатного состояния пара (конденсации) на поверхности трубок. Определяющим критерием теплообмена при этом является число Рейнольдса Re_{пл} для пленки движущегося по стенкам трубок конденсата греющего пара:

$$Re_{\Pi\Pi} = qH/(vr\rho'), \tag{9.21}$$

где q — плотность теплового потока на внешней поверхности трубок, Вт/м 2 ; H — высота активной части трубок, м; ν — кинематическая вязкость, м 2 /с.

Коэффициент теплоотдачи от конденсирующегося пара к поверхности трубок вычисляется при этом в зависимости от значений Re_{nn} :

при
$$Re_{\Pi\Pi} \le 100$$

$$\alpha_1 = 1.01\lambda (q/v^2)^{1/3} Re^{-1/3};$$
 (9.22)

при Re_{пл} > 100

$$\alpha_1 = \lambda (q/v^2)(0.16 \text{Pr}^{1/3} \text{Re})/(\text{Re} - 100 + 63.2 \text{Pr}^{1/3}),$$
 (9.23)

где λ — теплопроводность жидкости; Pr — число Прандтля.

При определении коэффициента теплоотдачи от внутренней поверхности трубок следует учитывать, что внутри трубок имеет место движение воды и пароводяной смеси (в нижней части трубок на экономайзерном участке — вода, в верхней части трубок — пароводяная смесь). Скорость движения потока внутри трубок равна скорости циркуляции в контуре трубки греющей секции — опускная щель между корпусом испарителя и корпусом греющей секции. Схема циркуляционного контура показана на рис. 9.16. При нагреве воды, заполняющей трубки греющей секции, в них образуется пароводяная

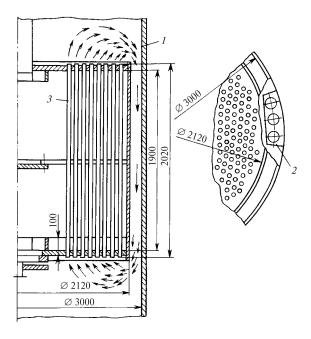


Рис. 9.16. Схема циркуляционного контура испарителя:

1 — корпус; 2 — опускные трубы; 3 — трубки греющей секции

смесь. При выходе из трубок пар, барботируя через слой воды над греющей секцией, направляется в паровое пространство, а неиспарившаяся вода при поддержании постоянным уровень над греющей сливается через щель между корпусом и корпусом греющей секции. В нижней части испарителя эта вода смешивается с питательной водой, поступающей по опускным трубам, и входит в трубки греющей секции. В нижней части трубок происходит подогрев воды до начала парообразования (экономайзерный участок). Высота этого участка зависит от теплового потока через трубки и давления в точке закипания воды. С учетом изложенного, расчету теплоотдачи от стенок трубок к кипящей воде предшествует расчет скорости циркуляции. Определение скорости циркуляции $w_{\rm II}$ проводится путем сопоставления движущего напора, возникающего за счет разницы в значениях плотности среды в опускных и подъемных участках, и гидравлических потерь на всех участках контура циркуляции.

Интенсивность теплообмена при кипении в условиях вынужденного движения в существенной мере зависит от структуры течения парожидкостной смеси, которая характеризуется режимными факторами.

Область режимных факторов, в которой механизм переноса, обусловленный процессом парообразования, не влияет на интенсивность теплообмена при кипении, определяется условием

$$q/(r\rho''w_{\rm II})(\rho''/\rho')^{1,45}(r/(c_pT_{\rm H}))^{0,33} \le 0,4 \cdot 10^{-5}.$$
 (9.24)

При соблюдении этого условия коэффициент теплоотдачи к кипящей воде определяется по формуле конвективного теплообмена при турбулентном движении однофазной среды:

$$Nu_{KM\Pi} = Nu_{\delta,KM\Pi} = 0,023Re^{0.8}Pr^{0.37},$$
 (9.25)

где $Nu_{\text{кип}}$, $Nu_{\text{б.кип}}$ — числа Нуссельта в процессе теплоотдачи при кипении жидкости и в отсутствие кипения.

При несоблюдении (9.24) интенсивность теплообмена при кипении в условиях вынужденного движения может быть определена по формуле

$$Nu_{KH\Pi}/Nu_{\delta,KH\Pi} = 6150[(q/(r\rho''w_{II})(\rho''/\rho')^{1,45}(r/(c_pT_H))^{0,33}]^{0,7}.$$
 (9.26)

По полученным из выражений (9.26) и (9.22) или (9.23) значениям коэффициентов теплоотдачи определяется коэффициент теплопередачи в греющей секции испарителя. Площадь поверхности нагрева испарителя находится по (9.3) при известных значениях $Q_{\rm u}$ и $\Delta t_{\rm u}$.

9.6. Малосточные технологии на ТЭС с термической водоподготовкой

Как было показано выше, питательной водой испарителей поверхностного типа является вода, прошедшая обработку в осветлителе, механическую очистку и умягчение в Na-катионитных установках. При этом возникает необходимость в использовании реагентов для регенерации катионитных установок и в последующей очистке сточных вод системы регенерации и отмывки фильтров. Все это существенно повышает стоимость получаемого дистиллята и ухудшает экологическое состояние ТЭС. В то же время, как показывают работы, проводимые под руководством проф. А. С. Седлова, система подготовки питательной воды испарителей может быть существенно изменена за счет использования продувочной воды испарителей для регенерации Na- катионитных фильтров. Схема установки с использованием продувочных вод показана на рис. 9.17. Исходная вода проходит последовательно обработку в осветлителе 1, механическую очистку в фильтрах 3 и поступает в двухступенчатую Na-ка-

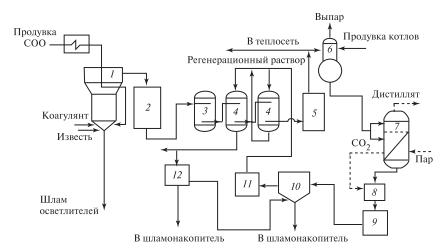


Рис. 9.17. Принципиальная схема использования продувочной воды испарителей для регенерации Na-катионитных фильтров:

I — осветлитель; 2 — бак осветленной воды; 3 — механический фильтр; 4 — Nа-катионитные фильтры; 5 — бак химочищенной воды; 6 — деаэратор; 7 — испаритель; 8 — декарбонизатор; 9 — бак для сбора продувочной воды; 10 — бак-реактор; 11 — бак регенерационного раствора; 12 — бак для сточных вод регенерации

тионитную установку 4. После очистки от солей жесткости вода из расходного бака 5 направляется в деаэратор, где смешивается с продувочной водой котлов. Из деаэратора умягченная вода поступает в испарительную установку 7 (в первой опытно-промышленной установке применен пятиступенчатый испаритель). Дистиллят испарительной установки используется для восполнения потерь пара и конденсата в цикле электростанции, а продувочная вода испарителей, проходя декарбонизатор 8, поступает в бак сбора продувочной воды 9 и затем в реактор 10. В реакторе продувочная вода смешивается с частью отработанного регенерационного раствора катионитных фильтров и после отделения осадка поступает в бак раствора 11. Полученная в баке 11 смесь используется для регенерации Na-катионитных фильтров.

Реализация приведенной на рис 9.17 схемы стала возможной только после разработки технологии приготовления регенерационного раствора. Это обусловлено необходимостью снижения концентрации карбонат- и гидрат-ионов, а также кремнекислых и органических соеди-

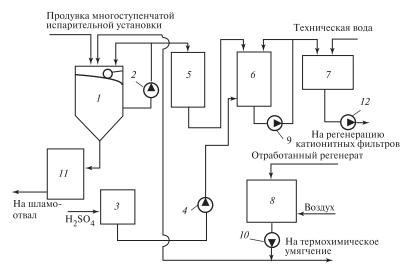


Рис. 9.18. Схема переработки продувочных вод испарителей в регенерационный раствор:

I — бак-реактор; 2 — насос для перемешивания раствора; 3 — бак-мерник раствора серной кислоты; 4 — насос-дозатор; 5 — осветлительный фильтр; 6 — бак для концентрированного раствора; 7 — бак для регенерационного раствора; 8 — бак для сточных вод; 9, 10, 12 — насосы; 11 — шламосборник

нений в продувочной воде испарителей до уровня, при котором она может использоваться для регенерации Na-катионитных фильтров.

Принципиальная схема переработки продувочных вод испарителей в регенерационный раствор приведена на рис. 9.18.

Продувочная вода испарителей с концентрацией примесей 60— $100 \, г/дм^3$ поступает в бак-реактор 1. Туда же в расчетном количестве подаются сточные воды после регенерации Na-катионитных фильтров с содержанием солей жесткости более $30 \, \text{мг-экв/дм}^3$. В реакторе с помощью насоса $2 \, \text{проводятся}$ интенсивное перемешивание раствора и выделение шлама. Полученный в реакторе раствор проходит осветление в фильтре $5 \, \text{и}$ поступает в бак сбора концентрированного раствора $6 \, \text{при}$ необходимости корректировки раствора в этот же бак может подаваться серная кислота. Расчетное количество раствора, взятое из бака $6 \, \text{к}$ разбавляется технической водой до заданной концентрации в баке $7 \, \text{u}$ насосом $12 \, \text{подается}$ на регенерацию Na-катионитных фильтров.

Технология использования продувочных вод позволяет утилизировать до 40 % сточных регенерационных вод системы водоподготовки и существенно снизить стоимость получаемого дистиллята.

Контрольные вопросы и задания к гл. 9

- 1. Каково назначение испарительных установок на ТЭС?
- 2. Поясните принцип работы испарителей мгновенного вскипания.
- 3. За счет чего происходит загрязнение солями вторичного пара?
- 4. Поясните процесс промывки пара в слое воды.
- 5. Какие методы предварительной обработки воды используются для предотвращения отложений в испарителях?
- 6. За счет чего достигается эффективность применения на ТЭС малосточной технологии?

РЕШЕНИЕ НА КОМПЬЮТЕРЕ ЗАДАЧ ВОДОПОДГОТОВКИ

10.1. Общие положения

Ученый, инженер или студент может считать, что он полностью изучил тот или иной процесс, аппарат или технологию только после того, как *рассчитает* их — построит математическую модель и реализует ее. В настоящее время такой расчет (реализация математической модели) немыслим без привлечения средств вычислительной техники.

Поэтому авторы сочли возможным и даже необходимым выделить вопросы, связанные с компьютерными расчетами процессов водоподготовки, в отдельную главу. Если расчеты в настоящее время немыслимы без компьютера, то сам компьютер немыслим (будет неполноценен) без глобальной компьютерной сети Интернет. Исходя из изложенного, данная глава книги построена как некая аннотация электронной версии книги, хранящейся в Интернет на сайте с адресом www.vpu.ru. Все компьютерные программы, описанные в книге, можно «скачать» с данного сайта, поэтому авторы не стали приводить в книге тексты программ. Решения многих задач даны в главах книги, где описаны соответствующие процессы, аппараты и технологии, а также даны имена соответствующих файлов с расчетными методиками. Здесь рассмотрим пакет компьютерных программ для расчета процессов водоподготовки [16, 22] в средах математической программы Mathcad (www.mathcad.com, www.mathcad.ru [18—21]) и табличного процессора Excel (www.microsoft.com, www.excel.com). Описанные программы, как уже было отмечено, лежат по Интернетадресам: www.vpu.ru и http://twt.mpei.ac.ru/ochkov/VPU Book New/ Mathcad.html.

Mathcad — это зарегистрированная торговая марка фирмы MathSoft Education and Engineering, Inc., представляющая собой сокращение английской фразы: Mathematical Computer Aided Design — математи-

ческое проектирование [система автоматизированного проектирования (САПР)] с помощью компьютера.

Пакет Mathcad создавался как некое программное средство, альтернативное традиционным языкам программирования. Многие специалисты в конкретных областях науки и техники (физика, химия, биология, машиностроение и др.), а также студенты технических вузов не могли эффективно использовать компьютер из-за трудностей в освоении языков программирования. Пакет Mathcad позволяет решать широкий круг научных, инженерно-технических и учебных задач без обращения к традиционному программированию.

В настоящее время ситуация изменилась в том плане, что многие студенты, приступая к изучению своей будущей профильной специальности, как правило, довольно хорошо знают один из языков программирования и готовы решать задачи с помощью уже изученных программных средств. В этой ситуации пакет Mathcad становится как бы лишним, но у него есть еще ряд свойств, позволяющих ему не только «выжить», но и завоевать новых поклонников даже среди асов программирования.

Дело в том, что пакет Mathcad позволяет в несколько раз (на порядок) ускорить процесс постановки и решения задачи. Такой рывок наблюдался, когда переходили от работы в машинных кодах к работе с языками программирования высокого уровня (fortran, Pascal, BASIC и др.). При работе в среде Mathcad между специалистом и компьютером не возникает лишнего звена в лице программиста.

Пакет Mathcad легок в изучении, что выгодно отличает его от других программ компьютерной математики. (Maple, MatLab, Mathematica и др.). Для работы с ним не требуется специальных навыков программирования, а значит, ускоряется постановка и решение задачи. Рабочий лист (Mathcad-документ) легко компоновать — не составит труда поместить рядом с математическими формулами или программой поясняющий текст, рисунок, анимационный клип. Если на какое-то время прекратить пользоваться пакетом, то впоследствии можно легко вернуться к работе с ним. В других же программах компьютерной математики часто используется сложный синтаксис, который быстро забывается, если не работать с ним постоянно. При этом пакет Mathcad позволяет решать широкий круг научных, инженерных и учебных задач, обладает мощными графическими средствами, с помощью которых можно наглядно представить результаты расчетов. Кроме того, эта среда является относительно доступным инструментом, в целом наиболее «демократичным» из всех известных математических программных пакетов.

Работа в среде Mathcad — это третья (и пока высшая) ступень в использовании вычислительной техники при решении физико-математических, инженерно-технических, а также учебных задач. Две предыдущие ступени — это работа с машинными кодами (например, с ассемблером) и с языками программирования (BASIC, Pascal, C, fortran и др.).

10.2. Особенности Mathcad

1. Интерфейс пользователя в среде Mathcad опирается на операторы ввода и вывода значений переменных и выражений.

В среде Mathcad имеются три оператора ввода:

- $A \leftarrow \blacksquare$ для значения локальной переменной, область видимости которой ограничена местом ее ввода и концом вычислительной процедуры, отмеченной вертикальной чертой, фиксирующей начало и конец программного блока;
- A: = — для значения полуглобальной переменной, область видимости которой — часть Mathcad-документа, расположенная правее и ниже места ввода переменной;
- $A \equiv \blacksquare$ для значения глобальной переменной, область видимости которой весь Mathcad-документ.

Начиная с версии Mathcad 2001, стал возможным ввод в Mathcadдокументы также и стандартных элементов интерфейса (рис. 10.1): «галочек», радиоточек, кнопок, слайдеров, текстовых полей и списков.

В среде Mathcad 11 эти элементы выделены в новую панель инструментов Controls (рис. 10.1). Некоторые из этих элементов можно видеть на рис. 10.2, где показан Mathcad-документ, по которому рассчитывается проектная производительность ВПУ исходя из типа электростанции, числа блоков и их типа, типа котла и вида используемого топлива.

Этот и последующие Mathcad-документы, как уже было отмечено выше, хранятся в Интернет-версии книги по адресу: www.vpu.ru или http://twt.mpei.ac.ru/ochkov/VPU Book New/index.html.

Кроме того, в Mathcad-документе возможны ссылки на другой Mathcad-документ (на соответствующий Mathcad-файл на диске — файл с расширением mcd), переменные и пользовательские функции которого становятся видимыми в текущем Mathcad-документе. Нужную функцию, например функцию, возвращающую ионное произведение воды, необязательно вставлять в каждый рабочий документ, где она используется. Достаточно сделать ссылку на соответствую-

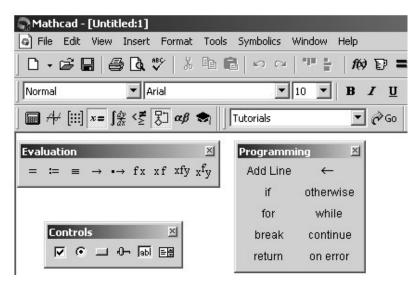


Рис. 10.1. Окна элементов интерфейса Mathcad

щий файл на диске (на файл Chem_const.mcd, о котором будет сказано ниже).

В среде Mathcad имеются два оператора вывода:

А = ■■ — для численного значения переменной или выражения: на месте первого операнда (в первом поле) появляется числовая константа, а на месте второго — соответствующая единица измерения, если константа размерная; пользователь вправе менять единицу измерения по умолчанию на любую другую, определенную к данному моменту;

 $A \rightarrow \blacksquare$ — для преобразования символьного выражения.

Эти два оператора указывают на то, что в среде Mathcad задачи можно решать не только численно (приближенно — как это реализовано с применением языков программирования и электронных таблиц), но и аналитически (символьно). Оператор преобразования символьного (аналитического) выражения может дополняться ключевыми словами, указывающими характер преобразования. На рис. 10.3 показано решение с помощью оператора \rightarrow задачи по выводу формулы для расчета концентрации углекислоты $[H_2CO_3]$

в зависимости от концентрации ионов водорода $[H^+]$ и констант диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням K_1 и K_2 .

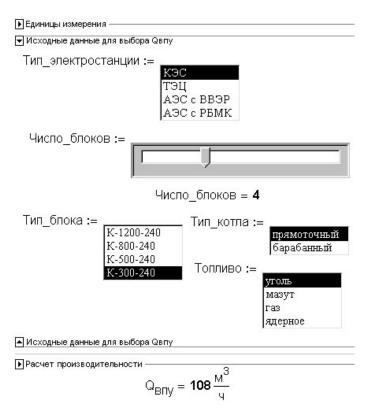


Рис. 10.2. Расчет в среде Mathcad проектной производительности водоподготовительной установки

В исходном уравнении $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 1$, фиксирующем неизменность суммарной концентрации производных углекислоты (эта сумма принимается за единицу), ведется замена переменных (substitute), а само преобразованное уравнение решается относительно переменной $[H_2CO_3]$. Этот прием (аналитическое преобразование выражения) использован и при выводе формул для расчета концентраций форм фосфорной и борной кислот, вставленных в Mathcad-документы сайта книги.

Переменные в среде Mathcad могут хранить скалярное, векторное и матричное значения. Скаляром, а также элементом вектора или

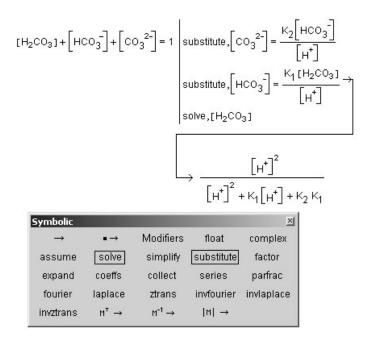


Рис. 10.3. Вывод в среде Mathcad формулы для расчета концентраций форм угольной кислоты в воде

матрицы (массива) может быть число (целое, вещественное или комплексное), текст (цепочка символов, обрамленная кавычками), а также новый вектор или матрица (механизм составных массивов). Так, в Mathcad-документе с именем Basa_Water.mcd, имеющемся на сайте книги, параметры водных источников хранятся в матрице, столбцы которой содержат названия водных источников и концентрации отдельных ионов, а строки — записи по отдельным источникам.

Переменные в среде Mathcad подразделяются на *пользовательские* и *встроенные* (предопределенные). Пользовательские имена переменных могут содержать пробелы, буквы латиницы, кириллицы и греческого алфавита (чего нет в традиционных языках программирования). Кроме того, в именах переменных допустимы нижние и верхние индексы, штрихи и прочие спецсимволы даже в качестве первого символа имени переменной или функции. Все это позволяет делать Mathcad-документ максимально «читабельным» — давать переменным и функциям те имена, которые закрепились за ними в процессе формирования той или иной научной дисциплины задолго

до появления компьютеров ([Ca⁺⁺_{исх}], например, если говорить о водоподготовке). Маthсаd — это единственная математическая программа, позволяющая иметь в качестве имен переменных названия химических соединений, что зафиксировано на рис. 10.3. Однако имеется одно ограничение — такое имя записывается в квадратные скобки. Они вводятся в расчет через аккорд Shift + Ctrl + j.

2. В работе с Маthсаd есть особенность, позволяющая называть его не просто математическим, а физико-математическим пакетом. Часто решая физическую задачу, пользователь делает ошибки не в формулах и не в счете, а в размерностях физических величин. Пакет Mathcad поддерживает основные системы физических величин (СИ, килограмм—метр—секунда, грамм—сантиметр—секунда и британскую систему единиц) и ведет контроль за соответствием размерностей.

Для работы с размерной величиной необходимо за числовой константой поставить знак умножения и ввести соответствующую встроенную или пользовательскую единицу измерения, например $\mathcal{M}_{\kappa}:=3,2$ мг-экв/л. Для работы с относительными величинами константы и единицы измерения связываются не знаком умножения, а пробелом постфиксного оператора ($t_{\rm Bx}:=18$ °C, например). В среде Mathcad решается проблема узаконенных (например, ммоль/л) и устаревших, но тем не менее широко используемых единиц измерения концентраций [мг-экв/л и др. (см. § 10.2)].

В среде Mathcad предусмотрено диалоговое окно «Ввод единицы измерения» (Insert Unit), определяющее физическую величину (Dimension), единицу (Unit) и систему единиц (System) (рис. 10.4).

Пользовательские единицы измерения вводятся в расчет связыванием их со встроенными: м:= m, мг-экв/л:= mole/m³ и др. В начале почти каждого Mathcad-доумента имеется область, раскрытая или свернутая в линию, в которой хранятся пользовательские единицы измерения, задействованные в расчете.

3. В пакет Mathcad интегрирован мощный математический аппарат, позволяющий численно и аналитически решать разнообразные задачи без вызова внешних процедур и без кодирования сложного алгоритма. В пакете имеются группы следующих встроенных функций:

Бесселя (Bessel);

комплексных чисел (Complex Numbers);

решения дифференциальных уравнений (обыкновенных и в частных производных) и их систем (задача Коши, краевая задача — Differential Equation Solving);

типа выражения (Expression Type);

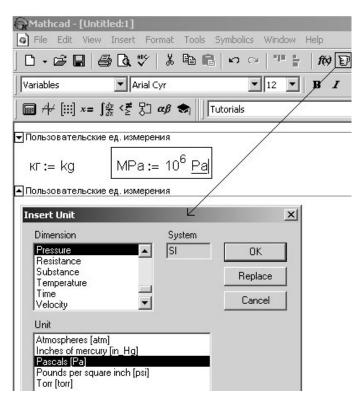


Рис. 10.4. Диалоговое окно «Ввод единицы измерения»

```
работы с файлами (File Access); преобразований Фурье (Fourier Transform); гиперболические (Hyperbolic); обработки образов (Image Processing); интерполяции и экстраполяции (Interpolation and Prediction); логарифмические и экспоненциальные (Log and Exponential); теории чисел и комбинаторики (Numbers Theory/Combinatorics); ступенек и условия (Piecewise Continuous); плотности вероятности (Probably Density); распределения вероятности (Probably Distribution); случайных чисел (Random Numbers); регрессии и сглаживания (Regression and Smoothing); обработки сигналов (Signal Processing);
```

решения алгебраических уравнений и систем, а также решения оптимизационных задач (Solving);

сортировки (Sorting);

статистические (Statistics);

работы с текстовой информацией (String);

тригонометрические (Trigonometric);

округления и работы с частью числа (Truncation and Round-Off); работы с векторами и матрицами (Vector and Matrix);

волнового преобразования (Wavelet Transform).

Для ввода встроенных функций существует диалоговое окно «Ввод функции» (Insert Function), показывающее группу (Function Category), имя (Function Name), синтаксис и краткую аннотацию функции (рис. 10.5).

В среде Mathcad предусмотрен также механизм ввода в расчет и последующего вызова функций пользователя. На рис. 10.6 показано, как в Mathcad-документ введена функция пользователя с именем K_w , возвращающая ионное произведение воды в зависимости от температуры водного раствора (Т — формальный параметр функции). На рисунке пользовательская функция проиллюстрирована графиком.

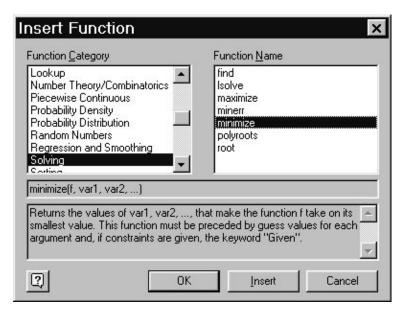


Рис. 10.5. Диалоговое окно «Ввод функции»

Ионное произведение воды как функция температуры [К - встроенная единица температуры (кельвин)]

$$K_{w}(T) := 10^{\left[-\frac{4780.13K}{T} - 0.019559 \cdot \left(\frac{T}{K}\right) + 7.856\right]}$$

$$K_W(25 \,^{\circ}C) = 9.814 \cdot 10^{-15}$$
 $K_W(300 \, \text{K}) = 1.134 \cdot 10^{-14}$

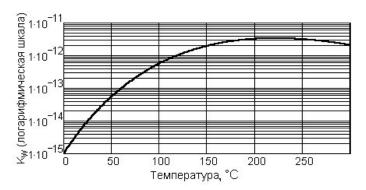


Рис. 10.6. Работа с пользовательской функцией

Кроме традиционных двух- и трехмерных графиков, фиксирующих функциональные и коррелирующие зависимости, в Mathcad-документе допустимы и чертежи (растровые и векторные) с разметкой на них рассчитанных параметров. Так, на рис. 10.7 показан результат проектирования ступени ионирования воды — выбора типоразмеров и числа ионообменных фильтров в одной из ступеней.

Пользовательские функции общего характера через механизм DLL можно сделать встроенными, чтобы они были в списке диалогового окна, показанного на рис. 10.8. Здесь представлено окно «Ввод функции» (Insert Function) с перечнем функций, возвращающих теплофизические параметры воды и водяного пара. Подключаются эти функции через обращение к сайту www.wsp.ru или http://twt.mpei.ac.ru/orlov/watersteampro.

Кроме математических функций в Mathcad-документе можно работать с математическими операторами, которые вводятся нажатием соответствующих кнопок панелей инструментов (рис. 10.9).

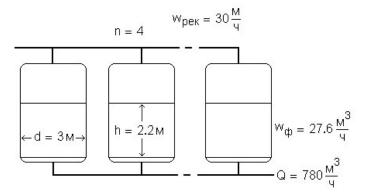


Рис. 10.7. Mathcad-документ с чертежом

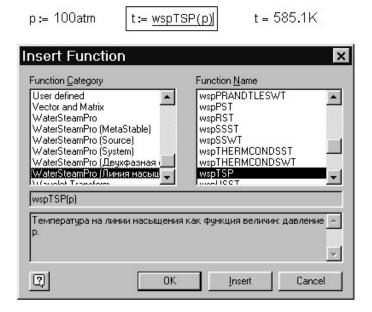


Рис. 10.8. Ввод пользовательской функции через диалоговое окно «Ввод функции»

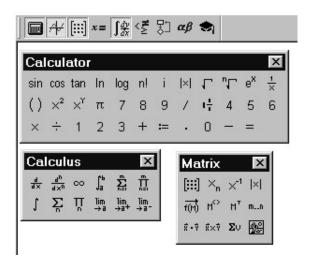


Рис. 10.9. Панели операторов Mathcad

Одна из причин популярности Mathcad заключается в том, что пользователь вправе вставлять в документы либо функцию, либо оператор в зависимости от того, к чему он привык, изучая математику в школе или вузе. Благодаря этому Mathcad-документ максимально похож на лист с математическими выкладками, написанными «от руки» или созданными в среде какого-либо текстового процессора (MS Word, Scientific Word, ChiWriter и др.).

- 4. Математические выражения в среде Mathcad записываются в общепринятой нотации: числитель находится вверху, а знаменатель внизу, пределы интегрирования также расположены на своих привычных местах. Казалось бы, это все мелочи, никак не влияющие на вычислительный процесс. Но!.. Программа должна быть понятной не только компьютеру, но и человеку. Пользователь, анализируя Mathcad-документ на экране дисплея или на бумаге принтера, видит, что данная величина записана в числителе и ее рост приводит к возрастанию всего выражения. А это очень важно при анализе математических моделей, форма и содержание которых едины.
- 5. В среде Mathcad процесс создания программы идет параллельно с ее отладкой и оптимизацией. Пользователь, введя в Mathcad-документ новое выражение, может не только сразу подсчитать, чему оно равно при определенных значениях переменных и в выбранной системе измерений, но и построить график (поверхность), беглый

взгляд на который может безошибочно показать, где кроется ошибка, если она была допущена при вводе формул или при создании самой математической модели. Отладочные фрагменты можно оставить в готовом документе для того, чтобы, например, еще раз убедить воображаемого или реального оппонента в правильности модели. Система Mathcad оборудована средствами анимации, что позволяет реализовать созданные модели не только в статике (числа, таблицы, графики), но и в динамике (анимационные клипы).

- 6. Пакет Mathcad дополнен справочником, где помещены основные математические и физико-химические формулы и константы, которые можно автоматически переносить в документ без опасения их искажения, что нередко при ручной работе. В центре ресурсов Mathcad можно, например, обратиться к периодической таблице химических элементов и перенести из нее в рабочий документ нужные данные относительные атомные массы и др. Можно приобрести электронные учебники для более глубокого освоения различных дисциплин: решение обыкновенных дифференциальных уравнений, статистика, термодинамика, теория управления, сопротивление материалов и др. Прежде чем решать возникшую проблему, пользователь может изучить электронный учебник и перенести из него в свой документ нужные фрагменты, отдельные формулы и константы.
- 7. В 2003 г. работающие с пакетом Mathcad получили возможность размещать свои разработки на так называемом Mathcad Application Server (MAS), поддерживающем технологию WebCalculation (on-line расчеты в Интернете). Она позволяет дистанционно считать с помощью Mathcad-документов и не ставить саму программу Mathcad на компьютер. Для этого достаточно обратиться к соответствующему расчетному сайту. Так на сайте www.vpu.ru/mas хранятся расчетные документы по энергетике и, в частности, по теме книги. Там же размещены инструкции по подготовке Mathcad-документов к их публикации в компьютерной сети глобальной (Интернет) или корпоративной (Интранет).

10.3. Проблема химических единиц измерения и ее решение в среде Mathcad

Приведем три рекомендации по использованию единиц концентрации в расчетах в среде Mathcad.

1. Переменные расчета должны хранить только молярные концентрации, которые при желании можно вывести на дисплей (на печать) и в эквивалентном (нормальном) пересчете. Такое же примерно правило имеет место и при работе с температурой: эта физическая величина может вводиться в расчет и выводиться на дисплей (на печать) в привычных единицах измерения (в градусах Цельсия

или Фаренгейта), но в расчете должна фигурировать только абсолютная температура (в кельвинах или градусах Ренкина). В молярности мы можем отметить некую абсолютность, а в нормальности (эквивалентности) — относительность, поскольку валентность многих химических элементов изменчива — она зависит от тех химических реакций, которые в данный момент рассматриваются. Железо, например, может быть двух- и трехвалентным. Можно, конечно, в расчете иметь две переменные, одна из которых хранит молярность, а другая нормальность раствора. Но это не совсем логично, мы ведь не храним в программе одну и ту же температуру в градусах Цельсия (например, 20) и в кельвинах (293.15), а имеем только одно значение и помним о том, что второе сдвинуто по отношению к первому на 273.15. Так, в Mathcad-документе с именем Hard_alc.mcd в области 4 переменной Ж_к (карбонатной жесткости воды) присваивается только половинное значение щелочности воды, так как переменные Жк и Щ хранят не нормальные (эквивалентные), а молярные значения концентраций.

- 2. В Mathcad-документе можно иметь две и более одноименные переменные для ввода в расчет или вывода на дисплей (на печать, но не для использования в формулах расчета, см. п. 1) значений концентраций в молярном или нормальном формате. В среде Mathcad такие переменные имеют разный стиль и их значения отличаются друг от друга в несколько раз (на значение химического эквивалента, см. область 1 в Mathcad-документе с именем Hard alc.mcd).
- 3. В компьютерном расчете можно иметь несколько разноименных переменных с разными единицами измерения — узаконенными, допущенными к временному использованию и даже устаревшими. Если скорость можно выразить в морских узлах или даже в верстах в час (чего, конечно, нет в СИ), то почему же нельзя концентрацию выразить в миллиграмм-эквивалент на литр. Раньше при ручных и при компьютерных расчетах без использования калькуляторов, языков программирования, электронных таблиц были вполне обоснованные опасения по поводу возможных погрешностей, появляющихся за счет разнобоя в единицах измерения. Теперь же (Mathcad и пр.) компьютер сам сделает нужные пересчеты, что резко повысит надежность расчетов при широчайшем плюрализме в выборе единиц измерения: результат можно вывести с использованием всевозможных единиц измерения, попросив читающего документ вычеркнуть ненужное. Так, в Mathcad-документе с именем Hardness Degree.mcd показан расчет значения жесткости в единицах, которые использо-

вались (а где-то еще и используются, например в Германии) в разных странах.

Более подробно об особенностях работы с единицами концентрации в среде Mathcad можно прочитать в статье «Проблема единиц концентрации и ее решение в среде Mathcad» по адресу:

http://twt.mpei.ac.ru/ochkov/Chem Units/Chem Units.html.

10.4. Общая характеристика пакета расчетных методик по водоподготовке в средах Mathcad и Excel

На рис. 10.10 показано содержание сайта www.vpu.ru, на котором хранится Интернет-версия данной книги.

Кроме текста самой книги, который непрерывно исправляется и дополняется, на сайте помещена и другая информация, которая будет полезна читателям. В частности, имеется трехмерный анимированный атлас водоподготовительного оборудования, открыт форум

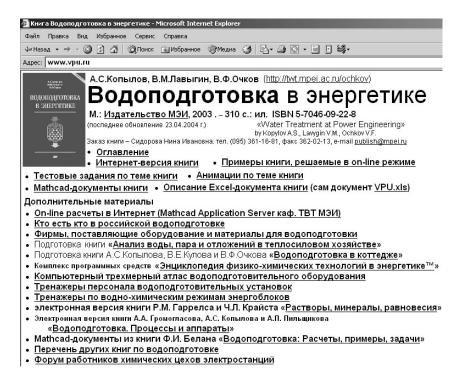


Рис. 10.10. Содержание сайта с Интренет-версией книги

работников химических цехов электростанций, на котором они смогут обсуждать не только содержание книги, но и другие проблемы, связанные с совершенствованием процесса водоподготовки, даны ссылки на сайты фирм, поставляющих оборудование, материалы и реагенты в химические цеха электростанций.

На рис. 10.11 показан список Mathcad-документов, которые могут быть «скачаны» с данного сайта. Для этого необходимо дважды «щелкнуть» по имени нужного файла. После этого файл тут же откроется в среде программы Mathcad, если она установлена на компьютере того, кто обращается к данному сайту, либо будет предложено сохранить данный файл на компьютере, с которого ведется запрос. Правее имени Mathcad-файла даны ссылки на рисунки (файлы с расширением *.gif) — «заморозки» соответствующих Mathcad-документов. Считать по ним нельзя (нет на компьютере пользователя программы Mathcad), но просмотреть документ можно.

Можно также «скачать» архив всех файлов сайта (файл с расширением zip), а затем раскрыть (разархивировать) его и работать с отдельными файлами. Так следует поступать, если компьютер читателя не подсоединен к сети Интернет и приходится «скачивать» программы в Интернет-кафе, например. Возможна также пересылка пакета программ по электронной (ochkov@twt.mpei.ac.ru) или обычной (111250, Россия, Москва, ул. Красноказарменная, 14, МЭИ, каф. ТВТ) почте.

Если на компьютере пользователя не установлена программа Mathcad, а ее установка сопряжена с некоторыми трудностями, то можно воспользоваться Mathcad Application Server'ом, позволяющим считать по Mathcad-документам дистанционно, через Интернет или Интранет. Соответствующие расчеты по водоподготовке в энергетике размещены на сайте www.vpu.ru/mas.

Программы на сайте разбиты на пять групп. Ниже дана краткая характеристика некоторых программ.

Общие вопросы. В программе Basa_Water.mcd хранится база данных по водным источникам России и стран СНГ (рекам, озерам, морям, водохранилищам). Данные по составу воды (см. табл. 1.9 на стр. 44—46) помещены в Excel-таблицу, которая внедрена в Math-cad-документ. Эти данные допустимо корректировать и дополнять. После выбора источника водоснабжения из предложенного списка средствами Mathcad будут рассчитаны и выданы на экран основные технологические показатели (размерные) качества воды с построенной средствами Excel круговой диаграммой по ионному составу.

Копылова А.С., Лавыгина В.М., Очкова В.Ф. «Водоподготовка» athcad-документы книги

(версия файлов для Mathcad 2001 и выше, если это особо не оговорено; последнее обновление 13 февраля 2003 г.)

Общие вопросы

- Проблема единиц измерения
- База данных по водным источникам (Basa_Water.mcd Basa Water.gif)
- Пересчет значения жесткости воды (Hardness Degree.mcd Hardness Degree.gif) Pacчет жесткости и щелочности воды (Hard Alc.mcd Hard Alc.gif)
- К,,, и другие константы как функции температуры (Chem_const.mcd)
- Pacveт концентраций форм фосфорной кислоты в воде и построение кривой титрования (Form_Fost.micd_Form_Fost.gif Анимационный клип) Расчет концентраций форм угольной кислоты в воде (Form_CO2.mcd Form_CO2.gif)
 - Расчет концентраций форм борной кислоты в воде и построение кривой титрования (Form Bor.mcd Form Bor.gif)
 - Построение кривой титрования буферного раствора (Buff. solution. mcd Buff. solution. gif. Анимационный клип)
- Концентрация водного раствора серной кислоты как функция плотности (С H2SO4.mcd Анимационный расчетный клип) Растворимость некоторых соединений как функция температуры (Solubility mcd Solubility.gif)
 - Концентрация водного раствора едкого натра как функция плотности (C_NaOH mcd) Выбор производительности водоподготовительной установки (Calc_G_VPU mcd)

Предочистка

- Расчет равновесных концентраций ионов в известкованной и коагулированной воде
- Pacver реальных концентраций ионов в известкованной и коагулированной воде (Calc IK Real.mcd) (метод последовательных приближений – Calc_IK_Ravnov_Posl_Pribl.mcd) Го же (программирование - Calc IK Ravnov Progr.mcd)
- Pacveт видов щелочности воды после предочистки при повышенных значениях pH (Alc. Pred. Och.mcd)
 - Pacчет осветлительного фильтра (вариант 1 Calc_Mech_Filtr_1.mcd) To we (Bapwaht 2 - Calc Mech Filtr 2.mcd)

Ионный обмен

- Анализ движения фронта фильтрования в ионитном фильтре (Front lonit.mcd Front lonit.gif Анимационный клип 1 Анимационный клип 2) Выбор фильтра из стандартного ряда по скорости пропуска воды (первая ступень ионирования – N_D_Filter_1 mcd - Анимационный клип)
 - Выбор фильтра из стандартного ряда по стоимости варианта (N D_H Filtr_Stoim.mcd) То же (вторая ступень ионирования — N_D_Filter_2.mcd)
 - Обменная емкость сульфоугля (Ep SU.mcd)
- Обменная емкость слабоосновного анионита АН-31 (Ер АН 31.mcd)
- Обменная емкость сильноосновного анионита AB-17 (Ep_AB_17.mcd)
- Расчет остаточной концентрации. SiO₃² после анионитных фильтров второй ступени обессоливания (Calc_SiO3.mcd)
 - Pacчет фильтров смешанного действия с выносной регенерацией (Calc_FSD.mcd) Расчет анионитных фильтров второй ступени обессоливания (Calc_A_2.mcd)

Экономика

Расчет реагентной составляющей себестоимости обессоленной воды (Reag Sost Sebest.mcd)

Экология

Расчет схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов (Calc_Oil_Water.mcd)

Архив документов (VPU.zip)

Рис. 10.11. Список Mathcad-документов по расчету процессов водоподготовки

По программам Hard_Alc.mcd и Hardness_Degree.mcd ведут расчет таких важнейших показателей качества воды, как *жеесткость* и *щелочность*, с выводом результатов в разных единицах измерения, включая и устаревшие градусы жесткости (немецкие, французские, английские и американские).

В программе Chem_Const.mcd хранятся функции пользователя, возвращающие значения $K_{\rm w}$ (см. рис. 10.6), констант диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням, произведений растворимости карбоната кальция (арагонита) и гидроксида магния в зависимости от температуры. Эти константы будут использованы в последующих расчетах.

По программе Form_CO2.mcd ведется расчет долей углекислоты, гидрокарбонат- и карбонат-ионов в воде в зависимости от значения рН (см. рис. 1.6 на стр. 29). Такие же зависимости строятся и для других соединений, добавляемых в пароводяной тракт электростанции, — фосфатов (Form Fosf) и боратов (Form Bor).

Программа Buff_solution.mcd позволяет построить кривую титрования буферного раствора (раствора с анионами слабой угольной кислоты) и проследить переходы — резкое снижение значения рН раствора по разным индикаторам (фенолфталеину и метилоранжу). По данной программе средствами анимации Mathcad строится анимационный клип Buff.solution.avi, иллюстрирующий свойство буфферности раствора угольной кислоты.

В Mathcad-документе Solubility.mcd сплайн-интерполяцией создаются функции пользователя, возвращающие значения *растворимостей* некоторых химических соединений, включая и те, которые применяются в практике водоподготовки.

Программа Calc_Q_VPU.mcd позволяет определить проектную производительность водоподготовительной установки тепловой электростанции. Интерфейс программы (ввод исходных данных) показан выше (см. рис. 10.2).

Два Mathcad-документа (C_H2SO4.mcd и C_NaOH.mcd) хранят функции, связывающие *плотности* и *концентрации* серной кислоты и едкого натра — основных реагентов, используемых для регенерации ионитных фильтров в схеме обессоливания.

Предочистка.

Два Mathcad-документа (Calc_IK_Ravnov_Posl_Pribl.mcd и Calc_IK_Ravnov_Progr.mcd) позволяют рассчитать равновесные концентрации ионов в воде после известкования и коагуляции. При этом решается система из восьми нелинейных алгебраических уравнений, полученные корни являются искомыми равновесными кон-

Расчет концентраций ионов в известкованной воде

Концентрации, не зависящие от значения рН:

$$[Na^+] := [Na^+]_{MCX}$$
 $[C\Gamma] := [C\Gamma]_{MCX}$ $[SO4^+] := [SO4^+]_{MCX} + \mathcal{A}_K$ $\mu := 0.001 \frac{MOЛЬ}{Л}$ $\frac{\Pi ped последнее приближение меняем вручную по последнему приближению$

Приближение к решению —

Последнее приближение
$$\mu_1 = 0.004198 \frac{\text{моль}}{\pi}$$

Отклонение от предыдущего приближения
$$\left| \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \right| = 319.804 \%$$

Рис. 10.12. Ручной перенос последнего приближения в предпоследнее при расчете процессов известкования и коагуляции

центрациями. В первый документ (Calc_IK_Ravnov_Posl_Pribl.mcd) заложен метод последовательных приближений с ручным переносом последнего из них в предпоследнее (рис. 10.12). Сами операторы в блоке последовательных приближений показаны на рис. 10.13.

Во втором документе (Calc_IK_Ravnov_Progr.mcd) последовательное приближение реализовано в программно созданной функции пользователя, возвращающей параметры известково-коагулированной воды в зависимости от заданного значения рН. Эта функция при ее параметрическом вызове позволяет построить графические зависимости рН известкованной воды и других ее параметров от дозы извести и/или температуры.

С помощью программы Calc_IK_Real.mcd можно рассчитать *реальные*, а не равновесные концентрации ионов в воде после известкования и коагуляции. Здесь учитывается не только недостижение равновесия в осветлителе, но и тот факт, что из него вымывается мелкий шлам карбоната кальция, присутствие которого искажает результаты анализа на жесткость и щелочность и повышает нагрузку на ионообменные фильтры.

В Mathcad-документах Calc_Mech_Filtr_1.mcd и Calc_Mech_Filtr_2.mcd представлены расчеты *механических фильтров*, удаляющих грубодисперсные примеси, выносимые из осветлителя.

Ионный обмен. В документ Front_ionit.mcd заложен алгоритм построения фронта фильтрования и выходной кривой ионитного фильтра в зависимости от характеристик ионообменного материала.

▼Приближение к решению

Коэффициент активности одновалентных ионов $f_1 := f(t, \mu, 1)$ Коэффициент активности двухвалентных ионов $f_2 := f(t, \mu, 2)$

$$a_{H+} := 10^{-pH}$$
 $[H+] := \frac{a_{H+}}{f_1}$

$$a_{OH-} := \frac{K_W(t)}{10^{-} pH}$$
 [OH-] := $\frac{a_{OH-}}{f_1}$

$$\mathsf{aMg}_{\mathsf{paBH}} \coloneqq \frac{\mathsf{\PiPMg}(\mathsf{OH})2(\mathsf{t})}{\mathsf{a_{\mathsf{OH}}}^2} \quad [\mathsf{Mg++}]_{\mathsf{paBH}} \coloneqq 2 \; \frac{\mathsf{aMg}_{\mathsf{paBH}}}{\mathsf{f}_2}$$

$$[Mg++] := if([Mg++]_{pabh} > [Mg++]_{ucx}, [Mg++]_{ucx}, [Mg++]_{pabh})$$

Решение уравнения электронейтральности по концентрации ионов ${\rm CO_3}^{2-}$:

Given

$$\begin{aligned} [\text{H+}] + 2 \frac{\text{\PiP}_{\text{CaCO3}}(t)}{f_2 f_2} + [\text{Mg++}]... &= [\text{OH-}] + [\text{CI-}] ... \\ &+ [\text{Na+}] \end{aligned} \\ &+ [\text{SO4=}] + \frac{a_{\text{H+}} f_2}{f_1 \text{ K}_2(t)} + [\text{CO3=}] \end{aligned}$$

[CO3=] := Find([CO3=]) [Ca++] :=
$$2 \frac{\Pi P_{CaCO3}(t)}{f_2 f_2 \frac{[CO3=]}{2}}$$
[HCO3-] := $\frac{a_{H+} f_2 \frac{[CO3=]}{2}}{f_1 K_2(t)}$

Ионная сила известкованной воды:

$$\mu_1 := \frac{1}{2} \left[2 \left(\left[\text{Ca++} \right] + \left[\text{Mg++} \right] + \left[\text{SO4=} \right] + \left[\text{CO3=} \right] \right) \right] \dots \\
+ \left[\text{CI-} \right] + \left[\text{Na+} \right] + \left[\text{HCO3-} \right] + \left[\text{H+} \right] + \left[\text{OH-} \right]$$

Приближение к решению

Рис. 10.13. Операторы в блоке приближений при расчете процессов известкования и коагуляции

Решается дифференциальное уравнение в частных производных методом характеристик [21]. Программа генерирует анимационные клипы, иллюстрирующие процесс заострения или размывания фронта фильтрования в зависимости от вида изотермы адсорбции фильтрующего материала (см. клипы 1 и 2 на сайте www.vpu.ru).

Две программы (N D Filter 1.mcd и N D Filter 2.mcd) позволяют выбрать фильтры первой и второй ступеней ионирования из стандартного ряда. Исходными данными для расчета являются производительность ступени и рекомендованная скорость фильтрования. Выбранное сочетание диаметра стандартного фильтра и их числа обеспечивает реальную скорость фильтрования, близкую к рекомендованной (см. рис. 10.7).

Подобный расчет (проектирование) ведется и по программе N D H Filtr Stoim.mcd, но здесь параметром выбора является не близость реальной скорости фильтрования к рекомендуемой, а минимум стоимости группы фильтров, в которую входят стоимости самих фильтров, запорной арматуры и ионообменного материала. Скорость же фильтрования (при всех включенных и при одном отключенном на регенерацию фильтрах) является ограничением. Расчет (проектирование) ведется методом перебора: меняются диаметр стандартного фильтра и их число, отбрасываются варианты, не проходящие по скорости, а в оставшемся множестве выбирается элемент с минимальной стоимостью.

Три программы (Ep_SU.mcd, Ep_AH_31.mcd и Ep_AB_17.mcd) содержат функции, возвращающие рабочие обменные емкости ионитов (сульфоуголя, слабоосновного анионита АН-31 и сильноосновного анионита АВ-17) в зависимости от условий регенерации и качества подаваемой на фильтры воды. В функции заложен алгоритм трехмерной сплайн-интерполяции табличных данных, полученных в результате обработки графических зависимостей.

сплайн-интерполяция Двухмерная заложена программу Calc SiO3.mcd с функцией, возвращающей остаточную концентрацию кремнекислоты в воде, выходящей из анионитного фильтра второй ступени. Эта концентрация зависит от условий регенерации фильтра — от удельного расхода едкого натра.

Mathcad-документ Calc A2.mcd содержит расчет технологических параметров анионитного фильтра второй ступени, некоторые характеристики которого задаются (рабочая обменная емкость и остаточная концентрация примесей в фильтрате) двумя предыдущими документами Ep_AB_17.mcd и Calc SiO3.mcd. Рассчитываются продолжительность фильтроцикла (взрыхление, пропуск регенерационного раствора и отмывка), расходы реагента, воды на собственные нужды и др.

Аналогичный, но более сложный расчет заложен в Mathcad-документ Calc_FSD.mcd, по которому определяются основные технологические параметры фильтра смешанного действия с выносной регенерацией, входящего в состав блочной обессоливающей установки по очистке конденсата турбины.

Экономика. Mathcad-документ с именем Reag_Sost_Sebest.mcd позволяет рассчитать реагентную составляющую себестоимости обессоленной воды в зависимости от производительности водоподготовительной установки и цены основных реагентов — коагулянта, извести, серной кислоты и едкого натра. Расчет ведется с использованием единиц стоимости, которые связываются с единицей измерения физической величины, не задействованной в данном расчете (рис. 10.14).

Рис. 10.14. Расчет реагентной составляющей себестоимости химочищенной воды



Рис. 10.15. Структура книги в среде Excel для расчета водоподготовительной установки

Экология. Mathcad-документ с именем Calc Oil Water.mcd coдержит расчетные формулы и поясняющие рисунки для проектирования установки по очистке замазученных сточных вод электростанции. Расчеты проводятся для нефтеловушки и напорного флотатора.

На рис. 10.15 показана структура электронной книги в среде Ехсе! для расчета водоподготовительной установки, включающей предочистку (известкование и коагуляцию) и двухступенчатое обессоливание. Саму книгу можно «скачать», «щелкнув» по строке VPU.xls, отображенной на рис. 10.10.

Структура Excel-книги продублирована также на сайте, изображенном на рис. 10.16.

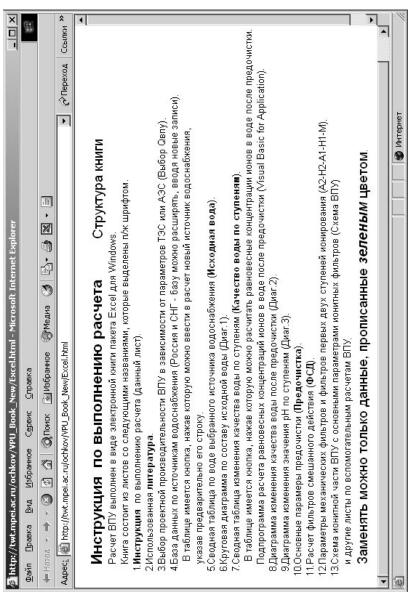


Рис. 10.16. Содержание сайта с описанием Ехсеl-книги для расчета водоподготовительной установки

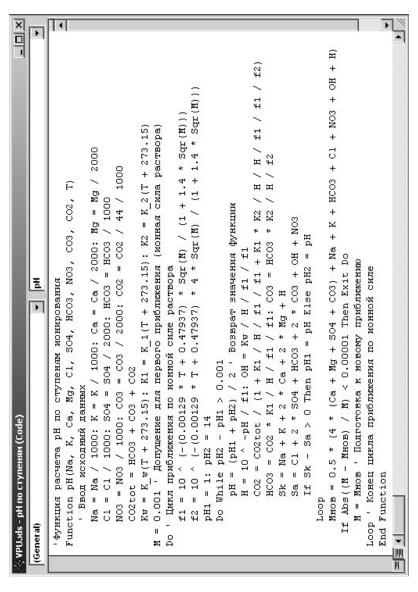


Рис. 10.17. VBA-функция в среде Excel с оценкой изменения значения pH по ступеням водоподготовки

Электронная таблица Excel является некой «предшественницей» пакета Mathcad. Если в среде Mathcad расчетные формулы располагаются на рабочем листе свободно, то в среде Excel — в ячейках, находящихся на пересечении строк и столбцов. Для расчета в среде Excel знак «=» ставится до формулы, а в среде Mathcad — после нее. Пользователь Excel расширяет набор инструментов, применяя язык программирования Visual Basic for Application (VBA) (рис. 10.17), а пользователь Mathcad — собственный встроенный язык программирования. Но главное отличие документа Mathcad от Excel состоит в том, что первый почти полностью повторяет документ, написанный «вручную», тем не менее Excel остается распространенным компьютерным инструментом для решения задач.

Расчет водоподготовительной установки в среде Excel состоит из 17 рабочих листов (электронных таблиц), трех диаграмм и шести модулей, два из которых — процедуры, вызываемые по событию, и четыре — функции, вызываемые по имени (см. рис. 10.15 и 10.16).

На рис. 10.17 в качестве примера показана функция, написанная на языке VBA и встроенная в расчет, с помощью которой ведется оценка значения рН воды по ступеням ионирования.

Контрольные вопросы и задания к гл. 10

- 1. Какие операторы символьных преобразований были использованы при выводе формулы для расчета концентрации карбонат-ионов?
- 2. Выведите формулу для определения концентрации карбонат-ионов, используя не операторы, а команды символьных преобразований из меню Symbolic.
- 3. Какие функции Mathcad могут быть применены для решения уравнения электронейтральности воды?
- 4. Как при расчете цены химочищенной воды могут быть введены единицы стоимости?
- 5. Каким образом при выборе фильтра из стандартного ряда программным методом в векторе могут быть возвращены переменные, хранящие разные физические величины?
- 6. Как следует поступить, если встроенная функция Mathcad (например, функция, возвращающая коэффициенты для сплайн-интерполяции) не принимает размерные аргументы?
- 7. Какие дополнительные элементы (Controls) интерфейса могут быть использованы для создания Mathcad-документа?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Выписка из «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей», 2003 г.

4.8.33. Качество обессоленной воды для подпитки прямоточных котлов должно удовлетворять следующим нормам, не более:

Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	0,2
Содержание кремниевой кислоты, мкг/дм ³	
Содержание соединений натрия, мкг/дм ³	
Удельная электрическая проводимость, мкСм/см	

Качество обессоленной воды для подпитки котлов с естественной циркуляцией давлением 140 кгс/см 2 (13,8 МПа) должно удовлетворять следующим нормам, не более:

Общая жесткость, мкг-экв/дм3	1
Содержание кремниевой кислоты, мкг/дм ³	100
Содержание соединений натрия, мкг/дм ³	80
Удельная электрическая проводимость, мкСм/см.	2,0

В отдельных случаях нормы качества обессоленной воды могут быть скорректированы энергосистемой в зависимости от местных условий (качества исходной воды, схемы водоподготовительной установки, типа используемых ионитов, доли обессоленной воды в балансе питательной) при условии соблюдения норм качества питательной воды.

Качество добавочной воды для подпитки барабанных котлов давлением 100 кгс/см² (9,8 МПа) и ниже, а также качество внутристанционных составляющих питательной воды прямоточных и барабанных котлов (конденсаты регенеративных, сетевых и других подогревателей, вод дренажных баков, баков нижних точек, баков запаса конденсата и других потоков) должно быть таким, чтобы обеспечивалось соблюдение норм качества питательной воды. При загрязненности внутристанционных составляющих питательной воды, вызы-

вающей нарушение норм, они до возвращения в цикл должны быть подвергнуты очистке или сброшены.

- **4.8.34.** При снижении щелочности исходной воды Н—Na-катионированием или добавлением кислоты остаточная общая щелочность химически очищенной воды должна быть в пределах 0,2—0,8 мг-экв/дм³.
- **4.8.35.** При появлении в исходной воде или тракте водоподготовительной установки бактерий, вызывающих образование нитритов, должна проводиться периодическая обработка трубопроводов исходной воды и фильтрующих материалов осветлительных фильтров раствором хлорной извести.
- **4.8.36.** Качество дистиллята испарителей, предназначенных для восполнения потерь пара и конденсата, должно удовлетворять следующим нормам: содержание соединений натрия не более 100 мкг/дм³, свободной угольной кислоты не более 2 мг/дм³.

Дистиллят испарителей, применяемый для питания прямоточных котлов, должен быть дополнительно очищен до приведенных выше норм качества обессоленной воды для подпитки котлов.

4.8.37. Качество питательной воды испарителей, предназначенных для восполнения потерь пара и конденсата, должно удовлетворять следующим нормам:

Общая жесткость, мкг-экв/дм ³ , не более	. 30
Общая жесткость при солесодержании исходной воды более 2000 мг/дм ³ ,	
мкг-экв/дм ³ , не более	. 75
Содержание кислорода, мкг/дм ³ , не более	. 30
Солержание своболной угольной кислоты	0

В отдельных случаях на основе опыта эксплуатации по разрешению энергосистемы нормы качества питательной воды могут быть скорректированы.

При питании испарителей водой с общим солесодержанием более 2000 мг/дм^3 допускается фосфатирование.

Нормы качества концентрата испарителей и режим продувок должны быть установлены на основе инструкций завода-изготовителя испарителя, типовых инструкций по ведению водно-химического режима или результатов теплохимических испытаний, проводимых электростанцией, службами энергосистем или специализированными организациями.

4.8.38.	Качество	конденсата,	возвращаемого	c	производства,
должно уд	цовлетворят	ъ следующим	и нормам, не боло	ee:	

Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	50
Содержание соединений железа, мкг/дм ³	100
Содержание соединений меди, мкг/дм ³	20
Содержание кремниевой кислоты, мкг/дм ³	120
pH	8,5—9,5
Перманганатная окислямость, мгО ₂ /дм ³	5
Содержание нефтепродуктов, мг/дм ³	

Возвращаемый конденсат не должен содержать потенциально кислых или щелочных соединений, вызывающих отклонение значения рН котловой воды от установленных норм более чем на 0,5 единицы при неизменном режиме коррекционной обработки фосфатами или фосфатами и едким натром 1.

Если качество возвращаемого на электростанцию конденсата не обеспечивает норм качества питательной воды, должна быть предусмотрена очистка его до достижения этих норм.

4.8.39. Карбонатный индекс 2 $H_{\rm K}$ сетевой воды при нагреве в сетевых подогревателях должен быть не выше значений, приведенных в табл. 4.3.

 ${\it T} {\it аблица} \ 4.3$ Нормативные значения ${\it H}_{\it K}$ при нагреве сетевой воды в сетевых подогревателях в зависимости от рН воды

Температура нагрева	$H_{\rm K}$, (мг-экв/дм 3) 2 , при значениях рН									
сетевой воды, °С	не выше 8,5	8,51—8,8	8,81—9,2	9,2—10,0						
70—100	4,0	2,6	2,0	1,6						
101—120	3,0	2,1	1,6	1,4						
121—140	2,5	1,9	1,4	1,2						
141—150	2,0	1,5	1,2	0,9						
151—200	1,0	0,8	0,6	0,4						

¹При наличии в возвращаемом конденсате потенциально кислых или щелочных соединений он не должен приниматься электростанцией.

²Карбонатный индекс $M_{\rm K}$ — предельное значение произведения общей щелочности и кальциевой жесткости воды ,(в мг-экв/дм³), выше которого протекает накипеобразование с интенсивностью более $0.1 \text{ г/(m}^2 \cdot \text{ч})$.

	зависимости от ргі воды										
Температура нагрева	$M_{\rm K}$,	(мг- экв/дм3)2,	при значения:	к рН							
сетевой воды, °С	не выше 8,5	8,51—8,8	8,81—9,2	9,2—10,0							
70—100	3,2	2,3	1,8	1,5							
101—120	2,0	1,5	1,2	1,0							
121—140	1,5	1,2	1,0	0,7							
141—150	1,2	1,0	0,8	0,5							

Нормативные значения H_{κ} при нагреве сетевой воды в водогрейных котлах в зависимости от рН воды

Значения $U_{\rm K}$ подпиточной воды открытых систем теплоснабжения должны быть такими же, как нормативные для сетевой воды.

0.7

0.5

0.3

0.8

Качество подпиточной воды для закрытых систем теплоснабжения должно быть таким, чтобы обеспечить нормативное значение $H_{\rm K}$ сетевой воды.

С учетом присосов водопроводной воды значение $U_{\rm K}$ подпиточной воды закрытых систем теплоснабжения может быть рассчитано по формуле

$$M_{\text{K.II}} = \frac{M_{\text{K.C}}}{1 + \frac{a}{100}},$$

151 - 200

где $U_{\rm K.\Pi}$ — нормативное значение карбонатного индекса подпиточной воды закрытых систем теплоснабжения; $U_{\rm K.C}$ — нормативное значение карбонатного индекса сетевой воды по табл. 4.3 или 4.4 в зависимости от типа водогрейного оборудования; a — доля реальных присосов водопроводной воды, %, определяемая как

$$a = \frac{\mathcal{K}_{c} - \mathcal{K}_{\Pi}}{\mathcal{K}_{B} - \mathcal{K}_{c}} \cdot 100$$

(здесь $\mathcal{K}_{\rm c},~\mathcal{K}_{\rm n},~\mathcal{K}_{\rm B}$ — общая жесткость соответственно сетевой, подпиточной и водопроводной воды, мг-экв/дм³).

При отсутствии эксплуатационных данных по значению присосов водопроводной воды долю присосов следует принимать равной $10\,\%$.

Качество воды для подпитки закрытых тепловых сетей должно удовлетворять следующим нормам:

Содержание свободней угольной кислоты
Значение рН для систем теплоснабжения:
открытых 1
закрытых 1
Содержание растворенного кислорода, мкг/дм 3 , не более 50
Количество взвешенных веществ, мг/дм 3 , не более
Содержание нефтепродуктов, $M\Gamma/M^3$, не более

Качество подпиточной воды открытых систем теплоснабжения (с непосредственным водоразбором) должно удовлетворять также действующим нормам для питьевой воды. Подпиточная вода для открытых систем теплоснабжения должна быть повергнута коагулированию для удаления из нее органических примесей, если цветность пробы воды при ее кипячении в течение 20 мин увеличивается сверх нормы, указанной в действующих нормативных документах для питьевой воды.

При силикатной обработке воды для подпитки тепловых сетей с непосредственным разбором горячей воды содержание силиката в подпиточной воде должно быть не более $50~{\rm Mr/дm}^3$ в пересчете на ${
m SiO}_2$.

При силикатной обработке подпиточной воды предельная концентрация кальция должна определяться с учетом суммарной концентрации не только сульфатов (для предотвращения выпадения $CaSO_4$), но и кремниевой кислоты (для предотвращения выпадения $CaSiO_3$) для заданной температуры нагрева сетевой воды с учетом ее превышения в пристенном слое труб котла на 40 °C.

Непосредственная присадка гидразина и других токсичных веществ в подпиточную воду тепловых сетей и сетевую воду не допускается.

¹Верхний предел значения pH допускается только при глубоком умягчении воды, нижний — с разрешения AO-энерго может корректироваться в зависимости от интенсивности коррозионных явлений в оборудовании и трубопроводах систем теплоснабжения. Для закрытых систем теплоснабжения с разрешения AO-энерго верхний предел значения pH допускается не более 10,5 при одновременном уменьшении значения карбонатного индекса до 0,1 (мг-экв/дм³)², нижний предел может корректироваться в зависимости от коррозионных явлений в оборудовании и трубопроводах систем теплоснабжения.

	4.8.40. Качество	о сетевой	воды	должно	удовлетворять	следующим
]	нормам:					
	Q	U				0

	Содержание своооднои угольнои кислоты
	Значение рН для систем теплоснабжения:
	открытых 1
	зарытых 1
	Содержание соединений железа, ${\rm Mr/дm}^3$, не более, для систем теплоснаб-
же	: Экин
	открытых 2
	закрытых
	Содержание растворенного кислорода, мкг/дм 3 , не более
	Количество взвешенных веществ, мг/дм ³ , не более

Содержание нефтепродуктов, мг/дм^3 , не более, для систем теплоснабжения: 0.1

жанию соединений железа — до 1,0 мг/дм 3 , растворенного кислорода — до 30 мг/дм 3 и взвешенных веществ — до 15 мг/дм 3 .

При открытых системах теплоснабжения по согласованию с органами санитарно-эпидсмиологической службы допускается отступление от действующих норм для питьевой воды по показателям цветности до 70° и содержанию железа до 1,2 мг/дм³ на срок до 14 дней в период сезонных включений эксплуатируемых систем теплоснабжения, присоединения новых, а также после их ремонта.

По окончании отопительного сезона или при останове водогрейные котлы и тепловые сети должны быть законсервированы.

¹См. сноску на стр. 297.

 $^{^{2}}$ По согласованию с санитарными органами допускается 0,5 мг/дм 3 .

Приложение 2

Плотность растворов важнейших солей и щелочных реагентов, применяемых при обработке воды, г/см 3

Таблица П.2

		\vdash	Ü	Ca(OH),	;	(05)	5	r C		0011
NH ₃ NaOH Na		Na	Na ₂ CO ₃	Са(ОН) ₂ (молоко)	NaCl	$Al_2(SO_4)_3$	FeCl ₃	${ m FeSO_4}$	$\mathrm{Na_3PO_4}$	NaHSO ₃
					Температура, °С	pa, °C				
15 20 20		20		15—20	20	61	20	18	15	18
0,995 1,0100 1,0686		1,06	98	1,0085	1,0053	1,009	1,007	1,0085	1,0087	1,0059
0,9905 1,0210 1,0190		1,019	06	1,0170	1,0125	1,018	1,015	1,018	1,0194	1,0132
					1,0196	1,0295		1,028	1,0299	1,0206
0,9835 1,0430 1,0398		1,039	~	1,0335	1,0268	1,0400	1,032	1,0375	1,0405	1,028
		1,0502			1,0340	1,050		1,0475	1,0515	1,0354
0,9760 1,065 1,0606	_	1,0606		1,0500	1,0413	1,061	1,049	1,0575	1,0624	1,0429
	_	1,0711			1,0486	1,072		1,068	1,0737	1,0505
0,9675 1,087 1,0816		1,0816		1,0685	1,0559	1,083	1,067	1,0785	1,0850	1,0581
		1,0922			1,0633	1,094		1,0900	1,0962	
0,9600 1,1090 1,1029		1,1029		1,0870	1,0707	1,105	1,085	1,1000	1,1083	
0,9525 1,1310 1,1244		1,1244		1,1050	1,0857	1,129	1,104	1,1220		
0,9470 1,1530 1,1463		1,1463		1,1240	1,1009	1,152	1,123	1,1445		
0,9390 1,1750 1,1636		1,1636		1,1440	1,1162	1,176	1,142	1,1675		
0,9320 1,1970 1,1859		1,1859		1,1640	1,1319	1,201	1,162	1,2905		

Окончание табл. П.2

Na ₃ PO ₄ NaHSO ₃		18										1					1	
Na ₃ PO ₄		15																
FeSO ₄		18	1,3135															
FeC1 ₃		20	1,182				1,268	1,292										
Al ₂ (SO ₄₎₃	pa, °C	19	1,226	1,252	1,278	1,306	1,333											
NaCl	Температура, °С	20	1,1478	1,1639	1,1804	1,1972												
Ca(OH) ₂ (молоко)		15—20	1,1850	1,2070	1,2310	1,2530	1,2740	1,2950										
Na ₂ CO ₃		20	1,2086	1,2317	1,2552	1,2790	1,3031	1,3274										
NaOH		20	1,2080	1,2410	1,2630	1,2850	1,3050	1,3280	1,3490	1,3700	1,390	1,410	1,430	1,4490	1,4690	1,4810	1,5070	1,5250
NH ₃		15	0,9250	0,9200	0,9140	0,9080	0,9020	0,8950	0,8890	0,8850	0,8780	0,8740						
Содержание без-	водного вещества, % (по массе)		20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50

Приложение 3

. Таблица П.3 Плотность растворов кислот, применяемых при обработке воды при 20 °C, г/см 3

H_2SO_4	HCl
1,0050	1,0030
1,0120	1,0080
1,0185	1,0130
1,0250	1,0180
1,0315	1,0230
1,0380	1,0280
1,0450	1,0330
1,0520	1,0380
1,0590	1,0425
1,0660	1,0470
1,0800	1,0570
1,0950	1,0680
1,1090	1,0780
1,1240	1,08880
1,1390	1,0980
1,1550	1,1080
1,1700	1,1190
1,1860	1,1290
1,2020	1,1390
1,2190	1,1490
1,2520	1,1690
1,2860	1,1890
1,3030	1,1980
1,3210	_
1,3570	_
	1,0050 1,0120 1,0185 1,0250 1,0315 1,0380 1,0450 1,0520 1,0590 1,0660 1,0800 1,0950 1,1090 1,1240 1,1390 1,1550 1,1700 1,1860 1,2020 1,2190 1,2520 1,2860 1,3030 1,3210

Окончание табл. П.3

Содержание безводного вещества, % [по массе (г/100 г)]	H ₂ SO ₄ 1,3950 1,4350	HCl
50		
	1 4350	
54	1,4330	_
58	1,4770	_
60	1,4980	_
62	1,5200	_
64	1,5420	_
66	1,5650	_
68	1,5870	_
70	1,6110	_
72	1,6340	_
74	1,6570	_
76	1,6810	_
78	1,7040	_
80	1,7270	_
82	1,7490	_
86	1,7870	_
90	1,8140	_
91	1,8190	_
92	1,8240	_
93	1,8276	_
94	1,8312	_
95	1,8324	_
96	1,8355	_
97	1,8360	_
98	1,8365	_
99	1,8335	_
100	1,8305	_

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. **Санитарные** правила и нормы: СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. М.: Госсанэпидемнадзор Росси, 2001.
- 2. **Правила** охраны поверхностных вод (типовое положение). М.: Гос. комитет по охране природы, 1991.
- 3. **Перечень** предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М.: ТОО «Мединор», 1995.
- 4. **Методические** указания по проектированию ТЭС с максимально сокращенными стоками. М.: Минэнерго СССР, 1991.
- 5. **Руководство** по проектированию обработки и очистки производственных вод тепловых электростанций. М.: Теплоэлектропроект, 1976.
- 6. **Копылов А.С.** Проектирование систем обработки воды на ТЭС и АЭС: Учебное пособие. М.: Издательство МЭИ, 1988.
- 7. **Громогласов А.А., Копылов А.С., Пильщиков А.П.** Водоподготовка: Процессы и аппараты: Учебное пособие для вузов / Под ред. О.И. Мартыновой. М.: Энергоатомиздат, 1990.
- 8. Стерман Л.С., Покровский В.Н. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС: Учебник для вузов. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- 9. **Кишневский В.А.** Современные методы обработки воды в энергетике: Учебное пособие для вузов. Одесса: ОГНУ, 1999.
- Кострикин Ю.М., Мещерский Н.А., Коровина О.В. Водоподготовка и водный режим энергоблоков низкого и среднего давлений: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1990.
- 11. Мещерский Н.А. Эксплуатация водоподготовительных установок электростанций высокого давления. М.: Энергоатомиздат, 1984.
- 12. **Повышение** экологической безопасности тепловых электростанций: Учебное пособие для вузов / А.И. Абрамов, Д.П. Елизаров, А.Н. Ремезов и др.; Под ред. А.С. Седлова. М.: Издательство МЭИ, 2001.
- Общая химия: Учебное пособие для студентов вузов / Под ред. Н.В. Коровина, Б.И. Адамсона. М.: Издательство МЭИ, 2001.
- 14. **Назмеев Ю.Г., Лавыгин В.М.** Теплообменные аппараты ТЭС: Учебное пособие для вузов. М.: Энергоатомиздат, 1998.
- 15. Водоподготовительное оборудование для ТЭС и промышленной энергетики:. Отраслевой каталог. М.: НИИЭинформэнергомаш, 1998.
- 16. Мартынова О.И., Никитин А.В., Очков В.Ф. Водоподготовка: Расчеты на персональном компьютере. М.: Энергоатомиздат, 1990.

- Лабораторные работы по дисциплинам цикла «Технология воды», «Математическое моделирование химико-технологических процессов и аппаратов на ТЭС и АЭС» / Л.А. Зайцева, А.С. Копылов, С.В. Лиховский и др. М.: Издательство МЭИ, 1996.
- 18. **Очков В.Ф.** Mathcad 8 Pro для студентов и инженеров. М.: Компьютер-Пресс, 1999.
- 19. **Очков В.Ф.** Решение инженерно-технических задач в среде Mathcad. Теплоэнергетика и теплотехника. Кн. 1. М.: Издательство МЭИ, 1999.
- Очков В.Ф. Физические и экономические величины в Mathcad и Maple.
 Сер. Диалог с компьютером. М.: Финансы и статистика, 2002.
- Очков В.Ф., Солодов А.П. Mathcad/Дифференциальные модели. М.: Издательство МЭИ, 2002.
- 22. Солодянников В.В. Расчет и математическое моделирование процессов водоподготовки. М.: Энергоатомиздат, 2003.
- 23. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации / Минэнерго России. М.: СПО ОРГРЭС, 2003

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автоматизация ВПУ 157 Адгезионное фильтрование 87 Анионирование воды 114, 124 Аниониты 109

Биообрастание 212 Буферный фильтр 136

Вакуумный деаэратор 183 Вода агрессивная 29

- нестабильная 29
- стабильная 29

Водород-катионирование 118 Время защитного действия 88

Гидравлическое сопротивление 87 Гидразин 197 Гидротация 19 Гидролиз коагулянта 54 Грязеемкость 92

Двойной электрический слой 49 Деаэраторы 183 — вакуумные 183 Декарбонизатор177 Дзета-потенциал 51 Динамика ионного обмена 106 Доза извести 62 Дозирование реагентов 79

Емкость ионитов до проскока 111

- — полная 110
- — рабочая 110

Жалюзийный сепаратор 241 Жесткость карбонатная 35

- некарбонатная 35
- общая 35, 284

Закон Генри 175 — Дальтона 175

Известкование 60 Интенсивность промывки 93 Ионитные фильтры параллельноточные 126

- — противоточные 121
- ступенчато-противоточные 122
- ступенчаю-противоточные 12

 смешанного действия 130

 Иониты макропористые 108

 Ионная сила раствора 21

 Ионообменные мембраны 169

 Испарители кипящего типа 229

 мгновенного вскипания 229

— с вынесенной зоной кипения 244

Катиониты 100
Качество дистиллята 245
Классификация примесей воды 16
Коагулянты 53, 57
Коагуляция 48
Коэффициент активности 21
— концентрирования 203
Кремниевая кислота 25
Круговорот воды 12

Магнезиальное обескремнивание 62 Магнитная обработка 220 Мембранная технология 160 Мембраны обратноосмотические 164

Накипеобразование 204 Намывной фильтр 90, 97 Насосы-дозаторы 79 Насыпная масса ионитов 107 Натрий-катионирование 115 Нефтеловушка 223

Обратимость ионного обмена 102 Обратноосмотические аппараты 167 Органические примеси 18 Органопоглотители 112 Осветлители 69 Осветлительные фильтры 91 Осмотическое давление 161 Очистка конденсатов95, 97

— сточных вод 215

Пленочное фильтрование 87 Поверхностная энергия 49 Подкисление 207 Пористость 86 Предельно допустимая концентрация вредных веществ 15, 216 Примеси газовые 18, 174

- грубодисперсные 17, 34
- истинно-растворенные 17
- коллоидные 48
- органические 18

Продувка в испарителях 230

- осветлителей 84
- систем охлаждения 203 Прозрачность воды 34

Регенерация ионитных фильтров 132 Режимы известкования 61 Рекарбонизация охлаждающей воды 209

Сбросы ТЭС 215

Селективность ионитов 103

обратноосмотических мембран

Сепарация влаги 243 Силы Кулона 51, 113

молекулярного притяжения 113 Система охлаждения оборотная

с градирнями 202

— прямоточная 201

Система с прудом-охладителем 201 Склад реагентов 76

Скорость ионного обмена 105 Содоизвесткование 68 Строение ионитов 100 Схемы ионитных установок 133

Термическое обессоливание 229 Технология Амберпак 154 — Апкоре 155

Углекислотное равновесие 26 Удельная электрическая проводимость 38 Ультрафильтрация 160 Умягчение волы 102 Устойчивость коллоидных систем 49 Утилизация стоков 151

Флокулянты 55 Флотатор 222 Фосфатирование охлаждающей воды 208 Фронт фильтрования 106, 285

Хлорирование 212

Шламовый фильтр 70

Щелочность воды 36, 63, 284

Эквивалентность ионного обмена 102 Электродиализ 168 Электродиализные аппараты 172 Электрокоагуляция 56 Эффективность регенерации 116

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предислови	ıe	3
Введение		5
В.1. Ист	пользование воды в теплоэнергетике	5
	ичные схемы обращения воды в циклах ТЭС и АЭС	
	рязнение водного теплоносителя в трактах ТЭС и АЭС	9
В.4. Вод	оподготовка и ее влияние на окружающую среду	10
Кон	трольные вопросы и задания к введению	11
Глава 1. П	римеси природных и контурных вод	
Показатели	качества воды	12
1.1. Пос	ступление примесей в воду	12
	ссификация и характеристика примесей природных вод	
1.3. Xap	рактеристика качества контурных вод	31
1.4. Пон	казатели качества воды	34
1.5. Вы	бор источника и производительности водоподготовки	41
Кон	трольные вопросы к гл. 1	47
	редварительная очистка воды методами коагуляции	
и осаждени	я	48
2.1. Обі	цие положения	48
2.2. Koa	гуляция коллоидных примесей воды	49
2.3. Обр	работка воды реагентами-осадителями	61
2.4. Обо	рудование предочистки с осветлителями и его эксплуатация	72
Кон	трольные вопросы и задания к гл. 2	88
Глава 3. О	светление воды методами фильтрования	89
3.1. Обі	цие положения	89
3.2. Tex	нология осветления воды на насыпных фильтрах	94
3.3. Оч	истка конденсатов электромагнитными фильтрами	99
3.4. Оч	истка конденсатов на намывных фильтрах	101
Кон	трольные вопросы и задания к гл. 3	103
Глава 4. О	бработка воды методами ионного обмена	104
	цие сведения о ионитах и закономерностях ионообменных	
про	цессов	104
4.2 Tex	нопогические характеристики ионитов	111

4.3. Технология ионного обмена	119
4.4. Оборудование ионитной части водоподготовительных	
установок	
4.5. Технологические схемы ионитных установок	138
4.6. Эксплуатация ионитных фильтров	145
4.7. Расчеты ионообменной технологии	150
4.8. Малосточные схемы ионитных водоподготовок	157
4.9. Автоматизация водоподготовительных установок	164
Контрольные вопросы и задания к гл. 4	166
Глава 5. Мембранная технология водообработки	167
5.1. Общие положения	167
5.2. Технология обратного осмоса и ультрафильтрации	168
5.3. Технология электродиализа	176
Контрольные вопросы и задания к гл. 5	181
Глава 6. Очистка воды от растворенных газов	182
6.1. Общие положения	182
6.2. Технология удаления диоксида углерода в декарбонизаторе	186
6.3. Технология удаления газов в деаэраторах	191
6.4. Химические методы связывания кислорода и диоксида	
углерода	206
Контрольные вопросы и задания к гл. 6	209
Глава 7. Обработка охлаждающей воды	210
7.1. Системы охлаждения и стабильность охлаждающей воды	210
7.2. Предотвращение образования минеральных отложений	216
7.3. Предотвращение биологических обрастаний	221
Контрольные вопросы и задания к гл. 7	223
Глава 8. Стоки электростанций и технологии их обезвреживания	224
8.1. Общие положения	224
8.2. Сточные воды систем охлаждения	
8.3. Сточные воды водоподготовительных установок	228
8.4. Воды систем гидрозолоудаления	
8.5. Стоки, загрязненные нефтепродуктами	231
8.6. Стоки от химических очисток и консервации оборудования	
8.7. Обмывочные воды регенеративных воздухоподогревателей	
мазутных котлов	235
8.8. Поверхностные сточные воды	237
Контрольные вопросы и залания к гл. 8	237

Глава 9. Термическая водоподготовка	. 239
9.1. Общие положения	. 239
9.2. Включение испарителей в тепловую схему электростанций.	
Определение производительности испарительных установок	. 241
9.3. Конструкции испарителей	. 250
9.4. Очистка пара в испарителях и паропреобразователях	. 255
9.5. Тепловой расчет испарителей	. 261
9.6. Малосточные технологии на ТЭС с термической водоподготовкой	. 264
Контрольные вопросы и задания к гл. 9	. 266
Глава 10. Решение на компьютере задач водоподготовки	. 267
10.1. Общие положения	. 267
10.2. Особенности Mathcad	. 269
10.3. Проблема химических единиц измерения и ее решение в среде	
Mathcad	. 279
10.4. Общая характеристика пакета расчетных методик	
по водоподготовке в средах Mathcad и Excel	. 281
Контрольные вопросы и задания к гл. 10	. 292
Приложения	. 293
Список литературы	. 303
Предметный указатель	. 305

Учебное электронное издание

Копылов Анатолий Сергеевич Лавыгин Василий Михайлович Очков Валерий Федорович

ВОДОПОДГОТОВКА В ЭНЕРГЕТИКЕ

Учебное пособие для студентов вузов

Редактор *Н.Н. Сошникова*Корректор *В.В. Сомова*Компьютерная верстка *Н.В. Пустошновой*Подготовка электронного издания *Д.О. Лазарев*

АО "Издательский дом МЭИ", 111250, Москва, Красноказарменная ул., 14A тел/факс: (495) 640-83-27, адрес в Интернете: http://www.idmei.ru, электронная почта: info@idmei.ru