ВВЕДЕНИЕ

Технический прогресс во всех областях науки и техники привел к значительному развитию такой специфической отрасли химической технологии, как обработка воды на тепловых, атомных электростанциях и котельных. Для настоящего периода характерно постоянное превращение данной отрасли в науку, опирающуюся не только на эмпирическое описание тех или иных процессов и аппаратов, но и на их теоретический расчет. В первую очередь следует назвать такие, наиболее важные с точки зрения получения воды высокой степени чистоты процессы, как сорбция, ионный обмен и очистка воды от взвешенных примесей методом фильтрования. Немаловажную роль в определении очистки воды на тепловых и атомных электростанциях играют процессы удаления растворенных газов как методом десорбции (термическая деаэрация), так и с использованием окислительновосстановительных процессов (химическое обескислороживание воды).

1. Вода, ее качественные и количественные характеристики

1.1. Поступление примесей в воду. Круговорот воды

Первоисточником воды на Земле является Мировой океан, с поверхности которого испаряется ежегодно более 400 млн. м³ воды. Около 2/3 этой воды возвращается в виде осадков обратно в океан, образуя малый круговорот воды. Остальная часть испарившейся влаги уносится ветрами на сушу, присоединяется к испарениям с поверхности земли и затем в виде осадков пополняет естественную убыль воды на суше в результате испарения и стока воды в Мировой океан, образуя большой круговорот воды. Наряду с природным, существует производственно-бытовой круговорот воды, созданный в результате деятельности человека: вода выбирается из источников на производственные и бытовые нужды и после использования возвращается обратно в источники. Попадая на землю, вода образует поверхностный и подземный стоки. Поверхностные воды, в конечном счете, образуют водотоки (ручьи, реки) и водоемы (пруды, озера). Фильтруясь через почву, вода достигает водонепроницаемых пластов, и стекая вдоль них, образуя надпластовые (грунтовые) воды. При стекании воды между двумя водонепроницаемыми пластами образуются межпластовые (артезианские) воды. Эти воды образуют подземный сток, который может выходить на поверхность в месте выхода на нее водонепроницаемых пластов. Конечным этапом движения воды является бессточный водоем – океан.

В соответствии с отдельными этапами большого кругооборота воды различают атмосферную, поверхностную, подземную и соленую воду. Примеси поступают в воду на всех этапах ее природного и производственно-бытового круговоротов. Уже при испарении воды часть примесей переходит в пар. При конденсации влаги в атмосфере образуется атмосферная вода. Она является наиболее чистой природной водой (ее солесодержание не превышает 50 мг/кг). В ней растворены: кислород, азот, углекислый газ, а в промышленных регионах — окислы S и N. При выпадении на поверхность захватываются также частицы выли, золы, сажи. Атмосферная вода на поверхности земли встречается с различными органическими и неорганическими соединениями. Часть органических веществ при помощи бактерий реагирует с растворимым в воде кислородом. При этом образуются минеральные кислоты $(H_2CO_3, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4...)$, которые

взаимодействуют с труднорастворимыми осадочными породами (карбонатами), приводя к поступлению в воду хорошо растворимых бикарбонатов:

$$\begin{aligned} &2CaCO_3 \cdot MgCO_3 + 2H_2SO_4 \Leftrightarrow Ca(HCO_3)_2 + Mg(HCO_3)_2 + \\ &+ CaSO_4 + MgSO_4; \\ &CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2; \\ &FeCO_3 + H_2O + CO_2 \Leftrightarrow Fe(HCO_3)_2 \end{aligned}$$

Убыль кислорода в поверхностных водах пополняется за счет аэрации воды воздухом. Концентрация CO_2 поддерживается на уровне 10^{-5} моль/кг согласно растворимости этого газа в воде в природных условиях. Хорошо растворимые в воде минеральные соли $(Na \, \text{u} \, Cl)$ непосредственно вымываются из окружающих пород. Некоторая часть примесей (растворимые силикаты) переходит в воду в результате ее длительного контакта с коренными горными породами (граниты, кварцевые породы). Фильтруясь через почву, поверхностная вода освобождается полностью от грубодисперсных и частично от коллоидных примесей. При этом происходит более глубокое разложение органических примесей, а, следовательно, и повышение минерализации воды. Наряду с этим в подземную воду поступают растворимые соли из омываемых ею грунтов. Почва сорбирует ионы K^+ (обменивая их на Na^+) и фосфаты. Поэтому пресные воды содержат малое количество ионов K^+ и большое Na^+ . Наиболее полно эти процессы протекают в межпластовых (артезианских) водах, которые отличаются повышенным содержанием солей и CO_2 , а также минимальным содержанием O_2 и органических примесей.

Содержание и состав примесей поверхностных и подземных вод существенно зависят от характера почв и грунтов, с которых они собираются. Северные реки (Печора, Нева) отличаются малым солесодержанием (около 50 мг/кг) — сильновымываемые и скальные грунты. Реки южных районов (Кальмиус, Амударья), протекающие по засоленным почвам, сильно обогащены солями ($\approx 1000\,\mathrm{мг/кг}$). Концентрация и состав примесей существенно зависят от гидрологических факторов (засушливые и дождливые годы), а также от сезонов года. Так, в меженные периоды (периоды с наибольшим уровнем воды) ле-

том и зимой (особенно в засушливые годы) питание водотоков осуществляется в основном за счет подземного стока, и, следовательно, концентрация растворимых солей возрастает. Паводковые воды характеризуются низким солесодержанием, но при этом резко возрастает концентрация грубодисперсных и коллоидных примесей.

Наиболее разнообразны по составу производственные сточные воды. Более однообразны бытовые сточные воды (белковые вещества, жиры, мочевина, моющие средства).

1.2. Классификация природных вод Характеристика их примесей

Природные воды классифицируют по ряду признаков, простейший из них — $\underline{conecodepжahue}$. Пресная вода — солесодержание до 1 г/кг; солоноватая — 1-10 г/кг; соленая — более 10 г/кг.

Большое распространение получила предложенная Алекиным система, по которой воды различаются по преобладающему в них аниону – гидрокарбонатный тип вод с преобладающим анионом HCO_3^- или суммой анионов HCO_3^- и CO_3^{2-} ; сульфатные воды, хлоридные воды. Реки средней полосы Европейской части СНГ в основном относятся к гидрокарбонатному типу. Примеси природных вод по степени дисперсности (крупности) подразделяют на: 1) истиннорастворимые (ионно- или молекулярно-дисперсные), распределенные в воде в виде отдельных ионов, молекул или небольших комплексов размером менее 1 нм; 2) коллоидодисперсные, с размером частиц от 1 до 100 нм; 3) грубодисперсные – больше 100 нм. Коллоидные примеси представляют собой агломераты из большого числа молекул с наличием поверхности раздела между твердой фазой и водой. Т.е. коллоидные системы (суспензии) являются гетерогенными. Из-за малых размеров коллоидные частицы не теряют способности к диффузии и обладают значительной удельной поверхностью. Например, если кубик вещества 1 см³ раздробить на более мелкие кубики с длиной ребра 10 нм, то количество таких кубиков равно $\approx 10^{18}$ единиц займет поверхность 600 м². Коллоидные частицы не выделяются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются обычными фильтрующими материалами (песок, фильтровальная бумага). В природных водах в коллоидно-дисперсном состоянии находятся различные производные кремневой кислоты и железа, органические вещества.

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). Степень дисперсности взвешенных веществ и их плотность принято характеризовать так называемой гидравлической крупностью – скоростью осаждения частиц в неподвижной воде при $t=10^{\circ}C$. Например песок: крупный – гидравлическая крупность, мм/с = 100, размер частиц = 1 мм; средний – 50 мм/с, 0,5 мм; мелкий – 7 мм/с, 0,1 мм. Длительно оставаясь во взвешенном состоянии, грубодисперсные примеси обуславливают мутность воды. Чем больше размер частиц грубодисперсных примесей, тем быстрее устанавливается седиментационное равновесие, и тем легче выделяются они из воды при отстаивании или фильтровании.

По химическому составу примеси природных вод можно разделить на: минеральные, органические и газовые. К минеральным примесям воды относятся растворенные в ней содержащиеся в атмосфере N_2 , O_2 , CO_2 : газы, вносимые сточными водами; различные соли, кислоты, основания в диссоциированной форме, т.е. в виде катионов и анионов.

Характеризуя ионизированные примеси, можно отметить следующее: ионы натрия и калия с анионами природных вод не образуют трудно растворимых простых солей, практически не подвергаются гидролизу и не могут быть восстановлены в водных растворах, поэтому их относят к группе устойчивых примесей. Концентрация Na^+ и K^+ изменяются только в результате испарения или разбавления природной воды. При анализе воды ее часто выражают суммарно. Ионы кальция и магния относятся к числу важнейших примесей и во многом определяют возможность ее использования для различных народно-хозяйственных целей, т.к. образуют труднорастворимые соединения с некоторыми находящимися в природной воде анионами. При использовании природной воды и связанном с этим изменением исходных концентраций катионов и анионов, например, при упаривании или снижении растворимости, с ростом температуры происходит выделение труднорастворимых солей кальция и магния на теплопередающих поверхностях в виде твердой фазы. В технологических процессах подготовка воды для снижения концентраций Са и Мд часто используется образованием их труднорастворимых соединений.

Ионы аммония образуются при распаде органических примесей, в том числе поступающих со сточными водами. Если O_2 много, то соединения N в воде окисляются до нитрат-ионов, при недостатке O_2 в воде протекает процесс восстановления до ионов аммония. Идет цветение водоемов.

Ионы железа характеризуются поливалентностью и могут находиться в закисной (Fe^{2+}) и окисной (Fe^{3+}) формах. В подземных водах железо обычно находится в виде бикарбоната двухвалентного железа $Fe(HCO_3)_2$, который при условии удаления растворенной углекислоты (выдерживание в открытом сосуде) легко гидролизуется, а при наличии в воде растворенного кислорода окисляется с образованием красно-коричневой твердой фазы гидроокиси $Fe-Fe(OH)_3$:

$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3_{(T)}} + 8CO_2.$$

В воде повышенное содержание соединений железа создает условия для развития железобактерий, образующих бугристые колонии на стенках трубопроводов. Концентрация железа в исходной воде может увеличиваться в процессе транспортирования ее по стальным и чугунным трубам вследствие загрязнения продуктами коррозии. Ионы марганца по действиям похожи на ионы Fe^{2+} , но встречаются реже и в меньших концентрациях. Бикарбонат-ионы (HCO_3^-) – важнейшая составная часть солевых компонентов пресной воды. В природной воде кроме «полусвязанной» углекислоты (HCO_3^- – ионы), а в некоторых случаях и «связанной» углекислоты (ионы CO_3^{2-}) содержится также так называемая «свободная» углекислота, находящаяся в виде растворенного в воде газа CO_2 и его гидрата-молекул H_2CO_3 . Существующее между различными формами угольной кислоты равновесие суммарно выражается уравнением:

$$2HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$
.

Отсюда следует, что для поддержания в растворе определенной концентрации HCO_3^- требуется, чтобы в воде присутствовало эквивалентное этой концентрации количество «свободной» равновесной углекислоты CO_2 . Так как растворимость CO_2 зависит от температуры

и парциального давления CO_2 в воздухе, контактирующем с раствором, при определенных условиях содержание CO_2 в воде может оказаться меньше или больше значения, соответствующего расчетному равновесному содержанию ее в системе HCO_3^- и CO_2 . Система окажется неустойчивой и в ней самопроизвольно начнут протекать процессы, приводящие к восстановлению равновесия (принцип Ле-Шателье) и сопровождающиеся выделением из раствора твердой фазы $CaCO_3$ (если избыток ионов CO_3^{2-}) либо растворением твердой фазы (недостаток CO_3^{2-} по отношению к равновесному). Т.е. если избыток CO_2 , то будет наблюдаться растворение $CaCO_3$. Например, при контакте с бетонными сооружениями, доломитовыми или известняковыми породами, такую воду называют «агрессивной». Если, наоборот, твердая фаза выделяет Ca^{2+} и CO_3^{2-} , то систему называют «нестабильной».

Хлорид-ионы (Cl^-) с катионами, обычно находящимися в природных водах, не образуют труднорастворимых солей и при $t \approx 25^{\circ}C$ не подвергаются гидролизу или окислению. Аналитическое определение концентраций хлоридов выше 0,1 мг/л не вызывает существенных трудностей, его часто применяют для контроля процессов разбавления воды, испарения, смешения и т.п.

Сульфат-ионы (SO_4^{2-}) достаточно устойчивы в водах, не загрязненных органическими веществами. Только с катионом Ca^{2+} они образуют относительно труднорастворимую соль. Однако, при обычных температурах растворимость сульфата Ca достаточно высока и в природных водах, не происходит, как правило, выделения твердой фазы $CaSO_4$. При высокой концентрации органических примесей и затрудненном доступе O_2 сульфат-ионы могут восстанавливаться до элементарной серы или сероводорода, вода «загнивает» и становится непригодной для народнохозяйственного водоснабжения.

Соединения кремниевой кислоты весьма распространены в природных водах, в подземных больше, чем в поверхностных. Ангидрит кремниевой кислот (SiO_2) с водой может образовывать кислоты типа метакремниевой H_2SiO_3 . Эти кислоты при обычных для природных вод значениях pH мало растворимы и способны образовывать в воде коллоидные растворы. Многообразие форм кремниевых кислот и сравнительно малая их растворимость в воде сильно затрудняют их

дифференциацию при анализе воды. Поэтому в результате анализа обычно получают только суммарную концентрацию кремнесодержащих соединений, так называемое кремнесодержание воды (SiO_3^{2-}) или (SiO_2) . В поверхностных и артезианских водах общее кремнесодержание в пересчете на SiO_3^{2-} обычно составляет от 1 до 30 мг/кг, при этом от 5 до 20% SiO_3^{2-} представлено коллоидной формой. При значениях pH > 8 кремниевая кислота может находиться в воде в виде $HSiO_3$ лишь в отсутствие ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Органические вещества, попадающие в открытые водоемы в результате вымывания из почв и торфяников, объединяют обычно под общим названием гумусовых. Особенно загрязнены гумусовыми веществами водотоки болотного происхождения. Кроме того, поверхностные воды обогащаются органическими веществами в результате отмирания водной флоры и фауны с последующими процессами их химического и биохимического распада. Гумусовые вещества природных вод разделяют условно на три группы, объединяющие органические примеси по более или менее близким физическим и химическим свойствам: 1) гуминовые кислоты – обычно находятся в водоемах в виде коллоидов, переходя в истинно растворенное состояние лишь при высоких значениях pH; 2) коллоидные соединения – фуловокислоты; 3) истинно растворенные соединения фуловокислот. Соли гуминовых кислот (гуматы) хорошо растворимы в воде, как гуматы щелочных металлов и аммония. А гуматы Ca, Mg, и Fe — труднорастворимы. Фуловокислоты хорошо растворяются в воде. Соли с Na^+, K^+, NH_4^+ и Fe^{2+} хорошо растворимы в воде, соли Al^{3+} и Fe^{3+} трудно растворимы. Известно, что органические вещества являются главной причиной ухудшения органолептических свойств воды (появление запахов и привкусов).

1.3. Показатели качества воды

В зависимости от характера использования воды различными потребителями определяются и показатели, необходимые для качественной и количественной характеристики воды. Важнейшими показателями качества для использования воды в теплоэнергетике являются: 1) концентрация грубодисперсных веществ; 2) концентрация истиннорастворенных примесей (ионный состав); 3) концентрация коррози-

онно-активных газов; 4) концентрация ионов H; 5) технологические показатели, в которые входят сухой и прокаленный остаток, окисляемость, жесткость, избыточность кремнесодержание, удельная электропроводность и т.д.

Концентрация грубодисперсных веществ в воде может быть достаточно точно определена фильтрованием через бумажный фильтр с последующим его высушиванием при $t^\circ = 378 - 383\,K$ до постоянной массы. Однако, на практике предпочитают использовать методы определения грубодисперсных веществ по прозрачности и мутности. Прозрачность воды определяют при повышенных концентрациях грубодисперсных веществ (ГДП) в воде при помощи стеклянной трубки, залитой водой, на дне которой расположен шрифт или крест с шириной линий 1 мм. Высота столба, при которой определяется хорошая видимость фигуры, является количественной оценкой прозрачности воды. При малых концентрациях ГДП (менее 3 мг/кг) используют нефелометрический метод, основанный на сравнении мутности анализируемой воды с соответствующим эталоном.

Концентрацию отдельных ионов в воде (мг/кг или мг–экв./кг) определяют методами химического анализа. Правильность проведения анализа должно подтверждаться выполнением закона электронейтральности: $\sum K^+ = \sum A^-$ (мг-экв./кг). Возможная ошибка не должна превышать 1%. Суммарная концентрация всех катионов и анионов без H^+ и OH^- составляет солесодержание воды.

Жесткость – один из важнейших показателей воды при использовании ее в теплоэнергетике. Общая жесткость \mathcal{K}_o – суммарная

концентрация ионов Ca и Mg в мг-экв./кг. По определяющему катиону общая жесткость подразделяется на кальциевую \mathcal{K}_{Ca} и магниевую \mathcal{K}_{Mg} . С другой стороны, часть общей жесткости, эквивалентная концентрация бикарбонат-ионов в воде, называется карбонатной жесткостью \mathcal{K}_{κ} , а остальная часть, эквивалентная содержащимся в воде другим ионом (Cl^-, SO_4^{2-}) называется некарбонатной жесткостью $\mathcal{K}_{H.K}$. Например, состав примесей в воде мг-экв./кг: $Ca^{2+}=3$, $Mg^{2+}=1$, $Na^+=1$, $HCO_3^-=3$, $SO_4^{2-}=1$, $Cl^-=1$, то $\mathcal{K}_o=4$, $\mathcal{K}_{Ca}=3$, $\mathcal{K}_{Mg}=1$, $\mathcal{K}_{\kappa}=3$, $\mathcal{K}_{H.K}=2$.

Общей щелочностью воды \mathcal{U}_{o} , мг-экв./кг называют суммарную концентрацию всех анионов слабых кислот и ионов гидроксила за вычетом концентрации ионов H :

$$III_o = \sum C_{\text{An}}^{\text{сл.к.}} + C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}$$

Характер анионов слабых кислот позволяет подразделить общую щелочность на гидратную (равную концентрацию ионов OH^-), бикарбонатную (HCO_3^-) , карбонатную (CO_3^{2-}) , силикатную $(HSiO_3^-,SiO_3^{2-})$ и фосфатную $(H_2PO_4^-,HPO_4^{2-},PO_4^{3-})$.

Концентрация растворимых газов в воде зависит от множества факторов: природы газа, температуры, степени минерализации, парциального давления газа над водой, pH и т.д. Концентрация CO_2 зависит от степени углекислотного равновесия и составляет $\approx 0.5 \, \mathrm{Mr/kr}$ ($10^{-5} \, \mathrm{моль/kr}$) при 293 K. Концентрация O_2 в значительной степени зависит от содержания в воде органических веществ и температуры. При увеличении температуры от 273 до 308 K концентрация $O_2 \downarrow$ от 14.6 до $6.5 \, \mathrm{mr/kr}$.

Удельная электропроводимость см/см (сименс/см — единица проводимости, т.е. величины обратной сопротивлению в 1-ом $\left(\frac{1}{oM} = cM\right)$ —

характеризуется электрической проводимостью слоя воды, находящейся между двумя противоположными гранями куба с ребром, равным 10^{-2} м. Она косвенно связана с суммарной концентрацией примесей в истинно-растворенном состоянии (солесодержанием). В чистой воде

перенос зарядов осуществляется только H^+ и OH^- . Удельная электропроводность такой воды при 293 K составляет 0,04 мкСм/см.

2. Предварительная очистка воды

Многообразие примесей в природной воде служит причиной того, что очистка добавочной воды для подпитки котлов организуется в несколько этапов на водоподготовительной установке. На первом этапе из воды выделяются грубодисперсные и коллоидные вещества, а также снижается бикарбонатная щелочность этой воды. На дальнейшем этапе производится очистка воды от истинно-растворимых примесей.

Первый этап – предочистка – необходима для улучшения технико-экономических показателей последующих этапов очистки воды, а также потому, что при отсутствии предочистки применение многих методов на последующих ступенях очистки встречает значительные затруднения.

Так, наличие в воде органических веществ приводит к изменению технологических свойств анионитов, способствует их старению, а следовательно, и резкому (в 4-8 раз) снижению срока службы. Присутствие в воде ионов железа в концентрации свыше 50 мкг/кг вызывает отравление мембран при очистке воды электродиализом. Предочистка может осуществляться методами осаждения, коагуляции и фильтрования.

2.1. Физико-химический процесс коагуляции. Факторы, влияющие на процесс коагуляции

Если очистка воды от грубодисперсных примесей, имеющих заметный гравитационный эффект, может быть осуществлена обычным отстаиванием, то выделение коллоидно-дисперсных веществ из воды требует применения процесса коагуляции. Под коагуляцией понимают физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образование грубодисперсной макрофазы (флокул) с последующим ее выделением из воды. Коллоидные частицы имеют весьма малые размеры и поэтому участвуют в броуновском движении, в то же время они обладают заметной скоростью диффузии $(10^{-1} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{c})$, что способствует выравниванию концентрации частиц по объему. Коллоидные системы обладают избытком свободной энергии за счет чрез-

вычайно развитой удельной поверхности частиц. Термодинамически такая система должна самопроизвольно стремиться к состоянию, в котором ее свободная энергия была бы минимальна, т.е. к самопроизвольному уменьшению поверхности, а, следовательно, и к укрупнению частиц. Однако на практике коллоидные системы обладают весьма высокой агрегативной устойчивостью. Такая устойчивость при малых размерах частиц способствует седиментационной устойчивости (постоянству концентрации примесей по всему объему воды), т.к. гравитационная сила, вызывающая седиментацию, нивелируется силами диффузии. Агрегативная устойчивость коллоидной системы объясняется существованием двойного электрического слоя ионов, и скачка потенциала на границе раздела фаз. Двойной электрический слой возникает на поверхности частиц вследствие разных диэлектрических свойств дисперсной фазы и среды, воздействия молекулярных сил, обеспечивающих избирательную сорбцию ионов, или частичной диссоциации поверхностных молекул вещества частиц. Ионы, располагающиеся на поверхности частицы, называют потенциалообразующими. Вследствие появления заряда на частице вокруг нее концентрируются ионы противоположного знака заряда – противоионы. Концентрация противоионов максимальна у поверхности (плотный ионный слой) и убывает с увеличением расстояния от поверхности частицы (внешний диффузный слой). Это объясняется одновременным действием как сил притяжения (электрических и молекулярных), так и диффузных сил, стремящихся к выравниванию концентрации ионов в объеме воды. Теоретически диффузный слой ионов распространяется на весь объем воды, практически же его толщину принимают равной $10^{-1} - 10^{-7}$ Нм в зависимости от концентрации раствора. Таким образом, вокруг частицы возникает двойной электрический слой, включающий потенциалообразующие ионы и противоионы. В спокойном состоянии комплекс частиц с двойным электрическим слоем (мицелла) электронейтрален. При движении частица увлекает с собой только часть прилегающего к ее поверхности слоя воды. Внешняя часть диффузного слоя остается вне сферы действия частиц. Это приводит к появлению электрокинетического или потенциала ξ между частицей и раствором. Величина ξ – потенциала зависит от количества противоионов, увлекаемых с частицей; с их увеличением ξ – потенциал уменьшается. Повышение концентрации противоионов в диффузном слое должно приводить к увеличению их концентрации в плотном слое и, следовательно, к снижению ξ – потенциала. Более того, повышение концентрации противоионов в диффузном слое может привести к перезарядке частицы. Естественно, что при этом существует определенная концентрация противоионов, при котором ξ – потенциал становится равным нулю. Коллоидные частицы, находящиеся в природных водах (песок, глина ...) аморфны, значит, вид и степень их диссоциации зависят от значения pH раствора, т.к. аморфные вещества приобретают заряд за счет диссоциации поверхностных молекул. Значение pH, при котором эти вещества не диссоциируют, называется изоэлектрическим. При изоэлектрическом pH значение ξ – потенциала равно 0. Для примесей природных вод значение pH находится в кислой области. Например, для глины $pH_{u.s.} = 5$, для гуминовых веществ $pH_{u.s.} = 3.5 \div 4.5$. Так как pH природной воды обычно $6.5 \div 8.5$, то коллоидные примеси диссоциируют как кислоты с приобретением отрицательного знака ξ – потенциала частиц относительно раствора. Т.е., в природной воде основная масса коллоидных частиц имеет одинаковый отрицательный заряд. Кроме того, частицы глины и гумуса способны к адсорбции ионов, причем, последняя понижает их устойчивость к агрегации. В наибольшей степени понижают устойчивость трехвалентные ионы Fe^{3+} и Al^{3+} . Экспериментально установлено, что при снижении ξ – потенциала до 0,03B начинается процесс сцепления (укрупнения) частиц, т.е. процесс их коагуляции. Этого можно достичь путем снижения ξ – потенциала в результате введения сильных электролитов (кислот). Но это невозможно, так как повышает солесодержание воды и увеличит коррозию оборудования. Поэтому применяется процесс, основанный на взаимной коагуляции коллоидов, для чего в воду вводятся реагенты, образующие в ней коллоидный раствор с положительно заряженными частицами. Это нарушает устойчивость коллоидной системы и приводит к укрупнению частиц, образующих ее. В качестве реагентов, называемых коагулянтами, обычно применяют сернокислотные соли $Al_2(SO_4)_3$ и $FeSO_4$. Эти соли в воде почти полностью диссоциируют:

$$Al_2(SO_4)_3 \Leftrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-};$$

 $FeSO_4 \Leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-};$

$$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+;$$
 $Al(OH)^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+;$
 $Al(OH)_{2+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3 + H^+;$
а гидролиз ионов Fe^{2+} :
 $Fe^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)^+ + H^+;$
 $Fe(OH)^+ + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + H^+.$

В щелочной среде (pH > 8)и при достаточном количестве кислорода гидрат закиси железа окисляется в менее растворимы гидрат его окиси:

$$Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3$$
.

Процесс коагуляции имеет две стадии: скрытую и явную. На скрытой стадии происходит формирование коллоидного раствора гидроокисей Al^{3+} или Fe^{3+} и образование микрохлопьев. Именно на этой стадии коагуляции вода в основном и очищается от коллоидных примесей. А затем на второй стадии процесса образуются крупные хлопья (флокулы) размером 1-3 мм, которые, обладая высокой сорбционной способностью, могут дополнительно извлекать примеси из воды. Для укрупнения осадка и ускорения слипаемости частиц добавляются флокулянты (например, полиакриламид).

2.2. Характеристика и условия применения основных коагулянтов

Физико-химический процесс коагуляции сложен и нет стехиометрических отношений между дозируемым коагулянтом и количеством растворенных коллоидных веществ. Для осуществления процесса коагуляции применяются следующие реагенты (коагулянты): сернокислый алюминий (глинозем) — $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, сернокислое железо (железный купорос) — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, хлорное железо — $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. При достаточном содержании в воде солей карбонат-

ной жесткости реакция взаимодействия может быть изображена уравнениями:

$$Al_2(SO_4)_3 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(HCO_3)_3 + 3CaSO_4;$$

 $FeSO_4 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Fe(HCO_3)_2 + CaSO_4;$
 $2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Fe(HCO_3)_3 + CaCl_2.$

Образующиеся бикарбонаты алюминия и железа неустойчивы и разлагаются с образованием хлопьев гидроокисей:

$$2Al(HCO_3)_3 \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow +6CO_2;$$

 $2Fe(HCO_3)_3 \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow +6CO_2.$

Для образование хлопьев из двухвалентного сернокислого железа требуется более продолжительное время и наличие растворенного в воде кислорода. Если карбонатная жесткость воды не велика, особенно в период паводка, реакция образования хлопьев коагулянта не может протекать. Тогда производят подщелачивание коагулируемой воды известью (в схемах с известкованием) или едким натром. При этом увеличивается солесодержание за счет образования Na_2SO_4 :

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow +3Na_2SO_4;$$

 $2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow +3CaCl_2;$
 $4FeSO_4 + 4Ca(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 \downarrow +4CaSO_4.$

Наибольшее применение при коагуляции получил сернокислый алюминий, однако, его применение ограничивается величиной pH обрабатываемой воды (6,5-7,5). В более щелочной среде вследствие амфотерных свойств алюминия образуется легко растворимый алюминат Na, следовательно, при известковании в качестве коагулянта применяют сернокислое или хлорное железо, допускающее колебания величины pH в пределах 4-10. Если в осветлителях идет только процесс коагуляции, рекомендуется добавление флокулянтов, например, полиакриламид, способствующий ускорению укрупнения осадка.

Температуру обрабатываемой воды в схемах с коагуляцией принимают в пределах 20-25°С из соображений устранения «потения». Если совмещается процесс коагуляции с известкованием, то рекомендуется осуществлять подогрев воды до 30-40°С.

При коагуляции особенно важна стабильность подогрева обрабатываемой воды. Температура воды должна поддерживаться автоматически с точностью до $\pm~1^{\circ}$ С.

Дозы коагулянта и других вспомогательных реагентов должны устанавливаться экспериментально для каждого водоисточника в различные характерные периоды года.

Обычно доза сернокислого алюминия при коагуляции находится в пределах 0,5-1,2 мг-экв./л. Меньшая доза устанавливается для вод, не загрязненных стоками, с умеренным содержанием взвеси (до 100 мг/л) и с небольшой окисляемостью. Большая — для вод в период паводка с окисляемостью примерно 15 мг/л O_2 и выше, с содержанием железа, а также для плохо коагулируемых вод даже при низкой окисляемости. В этих случаях возможно увеличение дозы коагулянта до 1,5 мг-экв./л.

Доза флокулянта (ПАА) обычно составляет 0,1-1 мг/л обрабатываемой воды (из расчета на 100%-ный продукт). Причем, меньшей дозе соответствует меньшая мутность воды. ПАА дозируют в воду в виде сильно разбавленных растворов 0,1% концентрации, обеспечивая при этом хорошее перемешивание с водой.

При необходимости глубокого удаления органических веществ и коллоидного железа, либо когда коагуляцией не достигается желаемого результата, перед коагуляцией производится хлорирование исходной воды. Доза хлора обычно применяется в пределах $5-20~\mathrm{Mr/n}$; остаточное содержание Cl свободного после механических фильтров не должно превышать $10~\mathrm{mr/n}$. Коагулянт предпочтительнее вводить в зону контактной среды, но одновременно необходимо, чтобы флокулянт вводился спустя $1-3~\mathrm{Muhyth}$ после ввода коагулянта, т.к. к этому времени будут завершены процессы образования микрохлопьев и сорбция осаждаемых веществ.

2.3. Известкование и магнезиальное обескремнивание воды

Основное назначение известкования — снижение бикарбонатной щелочности воды. Одновременно с этим уменьшается жесткость, солесодержание, концентрация грубодисперсных примесей, соединений

железа и кремниевой кислоты. Снижение бикарбонатной щелочности производится гашеной известью $Ca(OH)_2$, которая подается в воду в виде суспензий (известковое молоко). Известь, введенная в воду, диссоциирует:

$$Ca(OH)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + OH^-$$
.

В результате в растворе повышается концентрация Ca^{2+} и OH^- . Это приводит к связыванию части ионов OH в мало диссоциированные молекулы воды, следовательно, pH увеличивается $H^+ + OH^- \Leftrightarrow H_2O$.

Это вызывает смещение углекислотного равновесия в сторону образования ионов CO_3^{2-} , в которые переходят все формы угольной кислоты. Повышение концентрации CO_3^{2-} ведет к образованию труднорастворимого карбоната кальция:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$$
.

Если доза извести превышает необходимую дозу перевода всех форм угольной кислоты в карбонат ионы, то будет образовываться гидроокись магния $Mg(OH)_2$. Чтобы посчитать необходимую дозу извести, рассмотрим:

1.
$$Ca(OH)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$
.

2.
$$CO_2 + OH^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$
.

3.
$$HCO_3 + OH \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$
.

4.
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow CaCO_3$$
.

5.
$$Mg^{2+} + OH^{-} \Leftrightarrow Mg(OH)_{2}$$
.

6.
$$FeSO_4 + OH^- + H_2O + O_2 \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + SO_4^{2-}$$
.

Реакция (6) указывает на то, что если совместно с известкованием вести коагуляцию, то часть OH^- затрачивается на гидролиз коагу-

лянта, следовательно, для этого процесса нужна дополнительная известь. Обычно при одной коагуляции температура воды поддерживается в диапазоне $303-308^{\circ}$ K, при известковании $-313-318^{\circ}$ K с отклонением не более 1° от принятой во избежании возникновения конвективных токов в аппаратах, приводящих к нарушению процесса осветления.

Предочистка воды производится в различных типах осветлителей. Осветлители применяются для удаления из воды больших количеств взвешенных веществ, коагуляции и известкования. Ввод обрабатываемой воды производится под слой взвешенного шлама, куда подводятся и необходимые реагенты. Шлам одновременно играет роль контактной среды, где происходят реакции осаждения, и взвешенного шламового фильтра, в котором мелкие частички отводятся через шламоуплотнитель.

В осветлитель для коагуляции подогретая вода подается в воздухоотделитель и освобожденная от пузырьков воздуха по распределительным трубам поступает в нижнюю часть осветлителя, туда же раствор коагулянта и еще выше раствор ПАА. Ввод коагулятна может производиться перед воздухоотделителем. Раствор щелочи при необходимости перещелачивания подается в общий трубопровод исходной воды. Вода и коагулянт перемешиваются благодаря вращательному движению, создаваемому соплами, при этом из гидроокиси алюминия и частичек, вносимых обрабатываемой водой образуется шлам. Шлам создает контактную среду, через которую проходит обрабатываемая вода. Затем шлам уплотняется и выводится из шламоуплотнителя через продувочные трубопроводы при периодической и непрерывной продувке.

Осветлители характеризуются производительностью: 1) 63, 100, 160, 250 $\rm m^3/\rm q$; 2) 400, 630, 1000 $\rm m^3/\rm q$ и классифицируются по типу: вертикальные и горизонтальные.

Материал, загружаемый в осветлительный фильтр должен хорошо задерживать грубодисперсные вещества, легко отмываться от этой взвеси, не измельчаться и не истираться при промывке, быть химически стойким, не загрязнять воду химическими веществами, входящими в состав материала. По этим требованиям лучшим является кварцевый песок и антрацит дробленный. Применять кварцевый песок на установке для подготовки добавочной питательной воды для котлов высокого давления нецелесообразно, так как есть опасность загрязнения фильтрата кремниевой кислотой. При p = 100 бар и выше

применяется малозольный термостойкий дробленный антрацит при температуре до 100° С и $pH=4\div10$. Крупность и степень неоднородности фильтрующего материала, высушенного при 150° С определяют ситовым анализом на ряде калиброванных сит. Важнейшим показателем качества является механическая прочность. При малой механической прочности при взрыхляемой промывке происходит истирание и измельчение зерен, а значит, повышается гидравлическое сопротивление фильтра, идет вынос измельченных зерен при промывке и безвозвратно теряется фильтрующий материал.

2.4. Работа осветлительных фильтров

Работа осветлительных фильтров состоит из трех периодов:

- 1) полезная работа фильтров по осветлению воды;
- 2) взрыхляющая промывка фильтров;
- 3) спуск первого фильтрата в дренаж.

В межпромывочный период наблюдают за прозрачностью воды после фильтра, производительностью фильтра, изменение и его гидравлического сопротивления (величина потери напора). Для этого на осветляемой и осветленной воде устанавливают пробоотборные краны и манометры, а на промывочной и осветленной – расходомеры. Промывка фильтров заключается в пропуске через него снизу вверх осветленной воды. Интенсивный поток воды разрыхляет и взвешивает фильтрующий слой, расширяющийся при этом на 50% (зерна фильтрующего материала свободно двигаются в потоке воды и при столкновении сбрасывают прилипшие к ним частички шлама и слизи). Скорость взрыхления должна быть высокой, но не должна способствовать выносу зерен: $15 \div 18 \text{ л/м}^2 \cdot \text{с}$ для кварцевого песка и $10 \div 12$ $\pi/M^2 \cdot c$ – для антрацита. Продолжительность промывки приблизительно равна 6 минутам. После этого спускают первый мутный фильтрат со скоростью w = 5 м/ч в течение $5 \div 10$ минут. Затем включают фильтр для нормальной работы.

Скорость фильтрования 5÷6,5 м/ч (для песка и антрацитов). Общая продолжительность фильтрования, если мало взвеси, равна 24 часа (один раз в сутки). При большом количестве взвеси продолжительность фильтрования может быть раз в смену. Количество фильтров должно быть не менее трех.

3. Обработка воды методами ионного обмена

Обработка воды методами ионного обмена основана на способности некоторых нерастворимых в воде веществ, называемых ионообменными материалами или ионитами, изменять в желаемом направлении состав воды. Просачиваясь между зернами ионитов, обрабатываемая вода обменивает часть ионов растворенного в ней электролита на эквивалентное количество ионов ионита, в результате чего изменяется ионный состав и воды, и ионита. Если при ионном обмене идет обмен катионов процесс называется катионирование, если анионов – анионирование.

Обработка воды методами ионного обмена принципиально отличается от обработки воды методами осаждения тем, что удаленные из нее примеси не образуют осадка и нет необходимости в постоянной дозировке реагентов. Следовательно, эксплуатация водоподготовительной установки, работающей по ионному обмену, проще, габариты аппаратов меньше, а эффект выше, чем при осаждении. Продолжительность рабочего цикла ионитных фильтров определяется обменной емкостью ионита (способность к обмену). После использования до заданного предела обменной емкости ионита нужно его восстановление путем удаления задержанных ионитом из обрабатываемой воды ионов и введением вместо них ионов, которые ионит отдавал воде в период рабочего цикла. Т.е. восстановление фильтра — это обратный ионнообменный процесс.

3.1. Физико-химическая характеристика ионитов

В качестве ионитов чаще используется сульфоуголь и синтетические смолы (полимеры). Отличительной способностью синтетических смол является структура и размер их молекул, состоящих из сотен или тысяч связанных между собой атомов (высокомолекулярные вещества). Иониты на основе высокомолекулярных веществ характеризуются следующими специфическими свойствами: набухаемостью, нерастворимостью в воде, способностью к реакции ионного обмена.

Отношение одной и той же массы ионита в набухшем и воздушно-сухом состояниях — коэффициент набухания, который равен отношению насыпной плотности воздушно-сухого ионита к насыпной плотности набухшего (без учета веса поглощенной воды), т.е. к массе

 $1 \, \mathrm{m}^3$ набухшего ионита после высушивания его до воздушно-сухого состояния $K = \frac{\rho_c}{\Omega}$.

Способность ионитов к ионному обмену объясняется их особой структурой, состоящей из твердой нерастворимой в воде молекулярной сетки, к отдельным местам которой на поверхности ее и внутри ее массы присоединены химически активные функциональные группы атомов, способные к электролитической диссоциации в воде. Т.е. каждая молекула смолы является своеобразным твердым электролитом, состоящим из неразрывно связанных с твердым каркасом смолы неподвижных ионов с большим числом зарядов, нейтрализованных противоположными зарядами окружающих ее ионов, имеющих ограниченную подвижность вблизи молекул.

Схематически диссоциация ионитов выражает:

$$K^+R \Leftrightarrow K^+ + R^-$$

 $R^+A \Leftrightarrow R^+ + A^-,$

где K^+R — катионит, в котором подвижным обменным ионом является катион, R^- — большая молекула полимера.

 $R^{+}A-$ анионит, в котором подвижным обменным ионом является анион, а R- высокомолекулярная часть.

Рабочая обменная емкость ионита выражается в г-экв ионов, поглощенных в 1 м^3 набухшего ионита (г-экв./м³). Она зависит от вида извлекаемого из воды иона, pH воды, скорости фильтрования, режима эксплуатации.

3.2. Физико-химические основы процесса катионирования

Катиониты содержат функциональные химически активные группы, водород которых способен замещаться другими катионитами (SO_3H , COOH).

Группа SO_3H^- обладает сильно кислотными, а COOH и OH сильноосновными свойствами. Поэтому катиониты подразделяются на: сильнокислотные, сильноосновные или слабокислотные.

Сильнокислотные обменивают катионы только в щелочной, нейтральной и кислой среде; слабокислотные – только в щелочной.

Вводить в ионообменные смолы можно различные катионы, но на практике чаще всего это Na^+ и H^+ .

В зависимости от того, какой катион является обменным, различают Na- катионит и H- катионит.

$$(Na^+R;H^+R),$$

где R — нерастворимая в воде молекулярная решетка. Процессы обработки воды подобными веществами называются Na -катионирование и H -катионирование. В жесткой воде при Na -катионировании происходят следующие процессы:

$$Ca^{2+} + Na^{+}R \rightarrow Na^{+} + CaR_{2}$$

$$Mg^{2+} + Na^{+}R \rightarrow Na^{+} + MgR_{2}$$

В результате более или менее полной замены катионами Na^+ катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} жесткость воды уменьшается до 10 мкг-экв./л и ниже. Щелочность не изменяется, но солесодержание растет, так как два катиона Na^+ заменяют в воде один катион Ca^{2+} и Mg^{2+} , т.е. 23 весовых части Na^+ заменяют 20 весовых частей Ca^{2+} или 12 весовых частей Mg^{2+} (23, 20 12 — эквивалентные веса Na, Ca и Mg). После того как значительная часть Na^+ замещена Ca^{2+} и Mg^{2+} , катионит истощается и теряет способность умягчать воду. Для восстановления способности умягчать воду необходимо извлечь из катионита задержаные катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} и заменить их обменными. Процесс восстановления обменной емкости истощенного катионита называют *регенерацией*. Если Na^+ -катионит, то его регенерируют раствором поваренной соли (NaCl).

Химизм процесса регенерации:

$$Ca^{2+}R_2 + NaCl \rightarrow Na^+R + CaCl_2$$

$$Mg^{2+}R + NaCl \rightarrow MgCl_2 + Na^+R$$
.

Поваренная соль (NaCl) широко используются, так как легко доступна, сравнительно дешева; $CaCl_2$, и $MgCl_2$ легко растворяются,

удаляются с регенерационным раствором и отмывочной водой. В верхних слоях катионита процесс регенерации осуществляется наиболее полно. К нижней части слоя катионита в регенерируемом растворе возрастает концентрация вытесняемых Ca^{2+} и Mg^{2+} и уменьшается концентрация Na^+ . Это подавляет диссоциацию истощенного катионита и тормозит процесс ионного обмена (противоположный эффект). Для устранения этого эффекта добавляют новые порции реагента (соли). Но значительный расход соли увеличивает стоимость, поэтому ограничиваются однократным процессом регенерирующего раствора с количеством соли в 3-3,5 раза превышающим стехиометрическое. Na-катионирование применяется для вод с относительно не высокой карбонатной жесткостью, превращение которой в бикарбонат не создает опасной для котлов повышенной относительной щелочности и не вызовет чрезмерного увеличения продувки котлов. При водород-катионировании происходит следующее:

$$Ca^{2+} + H^{+}R \rightarrow 2H^{+} + CaR_{2}$$

 $Mg^{2+} + H^{+}R \rightarrow 2H^{+} + Mg + R_{2}$

Так как в процессе H–катионирования все катионы заменены катионами H^+ , то присутствующие в растворе сульфаты, хлориды, нитраты Na, Ca и Mg и другие преобразуются в свободные минеральные кислоты (серная, соляная, азотная, кремниевая). Общая кислотность H–катионированной воды при этом равна сумме содержащихся в воде анионов минеральных кислот: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- и других, и для воды, не содержащей Na^+ может быть принята равной некарбонатной жесткости воды. Так как катионированная вода будет кислой, непригодной для питание котлов, процесс H–катионирования сочетают с Na-катионированием или анионированием, что снижает кислотность и щелочность одновременно. Регенерацию H-катионита делают 1,0-1,5% раствором H_2SO_4 . Если концентрация H_2SO_4 будет большая, то зерна H-катионита могут обрасти отложениями сульфата Ca. Он очень мало растворим, что ведет к загипсованию катионита. Регенерацию осуществляют раствором H_2SO_4

$$Ca^{2+}R_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \downarrow + H^+R$$
;

$$Mg^{2+}R_2 + H_2SO_4 \to MgSO_4 \downarrow + H^+R;$$

 $Na^+ + H_2SO_4 \to NaSO_4 + H^+R.$

Для более полной регенерации H-катионита H_2SO_4 примешивают в количестве 1,25÷1,5 раза выше стехиометрического. Регенерацию начинают при появлении проскока катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а при химическом обессоливании – при появлении проскока катионов Na^+ , т.е. при снижении кислотности воды. В результате Н-катионирования жесткость равна 10 мкг-экв./л. Иногда применяют «голодную» регенерацию H-катионитных фильтров. В этом случае при катионировании будет не глубокое умягчение исходной воды, а разрушение ее карбонатной щелочности без образования кислого фильтрата. Это достигается тем, что фильтры регенерируют количеством кислоты недостаточным для вытеснения всех катионов, ранее поглощенных из воды. Это приводит к расположению в верхних частях фильтрующего слоя катионита с обменным катионом H^+ , а в нижних – с обменным катином Ca^{2+} и Mg^{2+} . Прошедшая через такой фильтр вода не содержит сильных кислот и имеет незначительную щелочность (0,6÷0,8 мг-экв./л). Последующим фильтрованием Н-катионированной воды после удаления из нее свободной углекислоты через две ступени Naкатионитных фильтров достигается умягчение до 5 мкг-экв./л.

3.3. Физико-химические основы процесса анионирования

Аниониты содержат химически активные группы NH_2^- , NH^{2-} , NR_3^- . В состав анионита могут быть введены различные анионы. Чаще всего это OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , т.е. анионит представляют собой ROH^- , $R_2CO_3^{2-}$, $RHCO_3^-$ (где R — нерастворимый в воде радикал). При погружении анионита в воду он диссоциирует с образованием нерастворимого в воде ядра ионной сферы, а вокруг располагаются подвижные ионы, которые обмениваются на другие ионы. Слабоосновные аниониты обменивают свои подвижные ионы только на анионы сильных кислот (Cl^- , CO_4^{2-}). В результате взаимодействия анионов сильных кислот с активными обменными

анионами солесодержание воды уменьшается при анионировании H - катионной воды до $50 \div 100$ мкг/л.

Анионы слабых кислот ($HSiO_3^-$, HCO_3^-) не вступают в обменные реакции со слабоосновными анионами. Сильноосновные аниониты способны извлекать из воды анионы и сильных, и слабых кислот, но сильноосновные аниониты много дороже слабоосновных, поэтому их применяют для полного химического обессоливания и обескремнивания воды:

$$HSiO_3^- + ROH^- \rightarrow RHSiO_3^- + OH^-$$
.

В результате Si- содержание воды в пересчете на $SiO_3^{\ 2-}$ уменьшается до 20 мкг/л и ниже. Регенерация анионита производится раствором NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, NH_4OH . С течением времени некоторые аниониты стареют (из-за загрязнения органическими веществами и растворенным в воде O_2) и рабочая обменная емкость уменьшается, ухудшаются технологические качества. Анионит должен поглощать из воды только анионы кислот, не вступая при этом в полный обмен с катионами. При старении анионита способность взаимодействовать с катионитом начинает сильно проявляться. H^0 взаимодействует с H^+ и анионит становится амфотерным. Тогда протекает следующая реакция:

$$R^{+}OH^{-} + HCl \rightarrow R_{Cl^{-}}^{H^{+}} + OH^{-}$$
, где

$$R \stackrel{H^+}{\underbrace{\qquad}}$$
 – «стареющий» анионит

Регенерация такого анионита — затрудняется. Чтобы предотвратить быстрое старение анионита, воду перед такой очисткой предварительно достаточно полно очищают от органических веществ.

3.4. Схемы анионитных установок Схемы Na-катионитных установок

Схема, состоящая только из *Na* - катионитных фильтров проста и дешева, но ее используют при отсутствии грубодисперсных и коллоидных примесей, солей железа, т.е. чаще, если вода артезианская

или водопроводная. Применимость Na - катионитного умягчения ограничивается размером продувки котлов по щелочам, а также величиной относительной щелочности котловой воды. Т.е. \mathcal{K}_{κ} – жесткость котловой воды – карбонатная жесткость (щелочность) зависит от степени продувки котла (в долях единицы), добавки умягченной воды к конденсату, сухого остатка исходной воды, щелочности котловой воды.

3.5. Схема H - Na-катионирования

При параллельном H - Na-катионировании вода двумя парал-Н -катионитный потоками направляется на лельными катионитный фильтры. После чего щелочная (Na^+ -катионирование) и кислая (H^+ -катионирования) воды идут в общий трубопровод, где смешиваются и частично нейтрализуются с образованием коррозионно-агрессивной углекислоты. Поэтому смесь направляют в деркабонизатор. Процесс ведут так, чтобы остаточная щелочность смеси была ≤ 0,35 мг-экв./л. Это достигается расчетом соотношений воды кислой и щелочной. Поэтому вычисляется доля воды (Х и 1-Х) для каждого фильтра. Эта схема требует защиты канализационной схемы от кислотной коррозии или предусматривается нейтрализация кислых вод перед канализацией.

Основные преимущества схемы: получение умягченной воды со щелочностью ≤ 0.35 мг-экв./л, что очень важно при питании котлов высокого давления, применимость при больших добавках химически обработанной воды.

<u>Недостатки</u>: уменьшение рабочей емкости H-катионитных фильтров, загруженных сульфоуглем при обработке вод с преобладающей некарбонатной жесткостью, а также снижение эффекта умягчения вод с высоким содержанием натриевых солей.

Схема применима: если нужна щелочность равная 0,35 мгэкв./л, если карбонатная жесткость больше 50% \mathcal{K}_0 , и если $SO_4^{2-}+Cl^-\leq 5-7$ мг-экв./л.

При последовательном H-Na-катионировании часть воды идет через грушу H-катионированных фильтров, затем кислую H-катионированную воду смешивают с остальным количеством исходной воды. Происходит нейтрализация минеральных кислот, содержащихся в H-катионной воде бикарбонатами Ca и Mg, находящихся в

жесткой воде с образованием сульфидов и хлоридов Ca и Mg. В результате смешения H-катионированной воды с исходной карбонатная жесткость частично переходит в жесткость некарбонатную, при этом необходимо полученную смесь пропустить через декарбонизатор (для удаления свободной углекислоты) и затем направить в группу H-катионитных фильтров. В результате получается почти полное умягчение воды.

Долю мягкой и сырой воды подбирают так, чтобы бикарбонатная щелочность сырой воды полностью нейтрализовала кислотность мягкой H-катионированной воды и чтобы избыток ее создавал бикарбонатную щелочность смеси перед Na-катионированием в пределах $0,7\div1,0$ мг-экв./л. Такой же будет остаточная щелочность умягченной воды после Na-катионировании.

Преимущество схемы: глубокое умягчение воды с высокой жесткостью $\mathcal{K}_{\scriptscriptstyle H}$ и значительным количество солей Na и более полное использование емкости Na-катионных фильтров.

Применимо для сильно минерализованных вод с солесодержанием более 1000 мг/л, когда: 1) $SO_4^{2-} > 5 \div 7$ мг-экв./л; 2) \mathcal{K}_{κ} исходной воды не больше 50% \mathcal{K}_0 ; 3) щелочность умягченной воды по этой схеме равная $0,7 \div 1$ мг-экв./л, не вызывает существенного увеличения продувки паровых котлов.

Литература

- 1. Вихрев В.Ф., Шпроб М.С. Водоподготовка. М. Л. Энергия, 1978.
- 2. Стерман Л.С., Покровский В.Н. Химические и термические методы обработки воды на ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- 3. Золоторева В.А. и др. Методическое пособие по курсу «Физические и химические методы подготовки воды» Мн.: 1989.
- 4. Золоторева В.А., Чиж В.А. Лабораторный практикум по курсу «Химические и термические методы обработки воды». Мн., 1982.
- 5. Лифшиц О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок малой мощности». М. «Энергия», 1973.
- 6. Мартынова О.И. Водоподгтовка, процессы и аппараты. М.: Томиздат, 1977.
- 7. Гурвич С.М., Кострикин Ю.М. Оператор водоподготовки. М.: Энергоиздат, 1981.

Содержание

Введение	3
1. Вода, ее качественные и количественные характеристики	
1.1. Поступление примесей в воду. Круговорот воды	4
1.2. Классификация природных вод.	
Характеристика их примесей	6
1.3. Показатели качества воды	
2. Предварительная очистка воды	
2.1. Физико-химический процесс коагуляции фактором,	
влияющие на процесс коагуляции	13
2.2. Характеристика и условия применения основных	
коагулянтов	16
2.3. Известкование и магнезиальное обескремнивание воды	
2.4. Работа осветлительных фильтров	21
3. Обработка воды методами ионного обмена	22
3.1. Физико-химическая характеристика ионитов	22
3.2. Физико-химические основы процесса катионирования	23
3.3. Физико-химические основы процесса анионирования	26
3.4. Схемы анионитных установок	
Схемы <i>Na</i> -катионитных установок	27
3.5. Схема <i>H – Na</i> -катионирования	28
Литература	30

ВОДОПОДГОТОВКА

Пособие по одноименной дисциплине для студентов специальности 1-43 01 05 «Промышленная теплоэнергетика» дневной и заочной форм обучения

Автор-составитель: Овсянник Наталья Владимировна

Подписано в печать 13.03.06. Формат 60х84/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Цифровая печать. Усл. печ. л. 1,86. Уч. - изд. л. 1,77. Изд. № 6. Е-mail: ic@gstu.gomel.by

http://www.gstu.gomel.by

Отпечатано на МФУ XEROX WorkCentre 35 DADF с макета оригинала авторского для внутреннего использования. Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого». 246746, г. Гомель, пр. Октября, 48, т. 47-71-64.