

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Институт повышения квалификации и переподготовки

Кафедра «Промышленная теплоэнергетика и экология»

Е. Н. Макеева

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
в сфере дополнительного образования взрослых
по группе специальностей 0712 «Электротехника и энергетика»
в качестве учебно-методического пособия
для слушателей переподготовки специальности
9-09-0712-01 «Техническая эксплуатация
теплоэнергетических установок и систем
теплоснабжения»*

Электронный аналог печатного издания

Гомель 2025

УДК 621.182.12(075.8)
ББК 31.370.2-5я73
М15

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
факультета автоматизированных и информационных систем
ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 3 от 01.11.2021 г.)*

Рецензент: заведующий кафедрой «Промышленная теплоэнергетика и теплотехника»
БНТУ д-р техн. наук, проф. *В. А. Седнин*;
директор филиала «Гомельские тепловые сети РУП «Гомельэнерго»
В. И. Коваленко;
заведующий кафедрой «Теплоэнергетика и эффективное
использование ТЭР» учреждения образования «Государственный институт
повышения квалификации и переподготовки кадров в области
газоснабжения «ГАЗ-ИНСТИТУТ» канд. техн. наук *А. Л. Тимошук*

Макеева, Е. Н.

М15 Водоподготовка и водно-химический режим котельных установок : учеб.-метод. пособие / Е. Н. Макеева. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2025. – 86 с. – Систем. требования: РС не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 2 Gb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; ALT Linux 10.1 ; Adobe Acrobat Reader. – URL: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-985-535-561-9.

Пособие предназначено для формирования у слушателей знаний о существующих перспективных физических и химических методах обработки воды на тепловых станциях, о технологических, органолептических, санитарно-гигиенических показателях качества природных и технологических вод, о связи между качеством воды и надежностью работы оборудования, о схемах водоподготовительных установок.

Для слушателей переподготовки специальности 9-09-0712-01 «Техническая эксплуатация теплоэнергетических установок и систем теплоснабжения» ИПКиП.

УДК 621.182.12(075.8)
ББК 31.370.2-5я73

ISBN 978-985-535-561-9

© Макеева Е. Н., 2025
© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2025

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Назначение химической водоочистки на ТЭС.....	6
1.1. Применение воды в качестве теплоносителя.....	6
1.2. Влияние примесей воды на надежность работы теплоэнергетического оборудования.....	7
Глава 2. Круговорот воды в природе. Примеси природных вод и показатели качества воды.....	10
2.1. Поступление примесей в воду.....	10
2.2. Выбор и характеристика источника водоснабжения.....	12
2.3. Классификация, характеристика вод и их примесей.....	13
2.4. Технологические, качественные показатели воды.....	15
Глава 3. Предварительная очистка воды.....	20
3.1. Очистка воды методом коагуляции.....	22
3.2. Контактная и объемная коагуляция. Электрокоагуляция.....	26
3.3. Осаждение методами известкования и содоизвесткования.....	28
3.4. Осветление воды фильтрованием.....	31
3.5. Фильтрующие материалы и их характеристики.....	32
3.6. Типы осветлительных фильтров. Эксплуатация осветлительного фильтра.....	36
Глава 4. Обессоливание воды.....	39
4.1. Физико-химические основы ионного обмена.....	39
4.2. Ионообменные материалы и их характеристики.....	42
4.3. Технология ионного обмена.....	45
4.4. Перспективные технологии водоочистки.....	51
Глава 5. Термический метод очистки воды.....	54
5.1. Метод дистилляции.....	54
5.2. Предотвращение накипеобразования в испарительных установках физическими методами.....	57
5.3. Предотвращение накипеобразования в испарительных установках химическими, конструктивными и технологическими методами.....	60
Глава 6. Мембранные технологии.....	64
6.1. Классификация мембранных процессов разделения.....	65
6.2. Обратный осмос.....	68
6.3. Электродиализ.....	71
Глава 7. Очистка воды от растворенных газов.....	75
7.1. Общие положения.....	75
7.2. Удаление свободной углекислоты.....	76

7.3. Удаление кислорода физико-химическими методами	80
7.4. Деаэрация в деаэраторах атмосферного и пониженного давления	80
7.5. Химические методы удаления газов из воды.....	84
Литература	86

Введение

Качественная водоподготовка, рациональный водно-химический режим – это:

- гарант надежности, экономичности, безаварийности теплоэнергетического оборудования и тепловых сетей;

- обеспеченность предупреждения образования всех видов отложений и коррозионных повреждений на внутренних поверхностях теплоэнергетического оборудования, элементах трассы сетевой воды, включая отопительные приборы;

- экономия сжигаемого топлива, так как образующиеся отложения на поверхности нагрева обладают высоким термическим сопротивлением, что вызывает большие потери топлива.

Вследствие термического сопротивления слоя накипи уже при ее толщине в 0,2 мм температура стенок котла может сильно отличаться от температуры котловой воды и в современных котлах достигать 700 °С, что ведет к аварийному разрыву экранных труб котлоагрегатов, что также отрицательно отражается на энергосбережении теплоэнергетических ресурсов (ТЭР);

- уменьшение сбрасываемых экологических загрязнителей от теплоэнергетических объектов в биосферу, отрицательно влияющих на здоровье населения (экологическая безопасность).

Актуальность проблемы весьма высока в настоящее время, так как на состав поверхностных вод существенное влияние оказывают сбросы сточных вод и различных отходов промышленных предприятий, в результате чего происходит загрязнение воды разнообразными химическими соединениями неорганического и органического характера, что отрицательно отражается на объектах теплоэнергетики. Значит необходимо постоянное совершенствование технологии подготовки воды и водно-химических режимов на котельных и ТЭС.

Будущему инженеру-энергетику необходимо иметь четкие представления о технологиях водоподготовки и рациональных водно-химических режимах.

Глава 1. НАЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ВОДООЧИСТКИ НА ТЭС

1.1. Применение воды в качестве теплоносителя

Основным хранилищем воды на Земле являются океаны, в которых сосредоточено более 98 % всего количества воды. Океанская вода содержит до 35 г/дм^3 растворенных солей, главным образом ионов натрия и хлора. На долю вод с солесодержанием менее 1 г/дм^3 (пресных вод) приходится лишь 1,7 %, причем в речных водах находится около 0,001 % всех пресных вод, так как их основная масса сосредоточена в ледниках. Но и имеющаяся в распоряжении людей вода не может без очистки (обработки) являться теплоносителем в теплоэнергетических установках, поскольку современные ТЭС и АЭС в энергетическом цикле используют воду высокого качества с содержанием примесей в пределах $0,1\text{--}1,0 \text{ мг/дм}^3$.

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.

Для удовлетворения разнообразных требований к качеству воды, потребляемой при выработке электрической и тепловой энергии, возникает необходимость специальной физико-химической обработки природной воды. Эта вода является, по существу, исходным сырьем, которое после надлежащей обработки (очистки) используется для следующих целей: а) в качестве исходного вещества для получения пара в котлах, парогенераторах, ядерных реакторах кипящего типа, испарителях, паропреобразователях; б) для конденсации отработавшего в паротурбинах пара; в) для охлаждения различных аппаратов и агрегатов ТЭС и АЭС; г) в качестве теплоносителя в тепловых сетях и системах горячего водоснабжения.

Исходная природная вода $D_{\text{исх}}$ используется в качестве исходного сырья на водоподготовительной установке, а также для других целей на ТЭС и АЭС.

Добавочная вода $D_{д.в}$ направляется в контур для восполнения потерь пара и конденсата после обработки с применением физико-химических методов очистки.

Турбинный конденсат $D_{т.к}$, содержащий незначительное количество растворенных и взвешенных примесей, – основная составляющая питательной воды.

Возвратный конденсат $D_{в.к}$ от внешних потребителей пара используется после очистки от внесенных загрязнений. Он является составной частью питательной воды.

Питательная вода $D_{п.в}$, подаваемая в котлы, парогенераторы или реакторы для замещения испарившейся воды в этих агрегатах, представляет собой главным образом смесь $D_{т.к}$, $D_{д.в}$, $D_{в.к}$ и конденсата регенеративных подогревателей.

Котловая вода, вода парогенератора и реактора – вода, находящаяся в элементах указанных агрегатов.

Продувочная вода $D_{п.р}$ – вода, 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.

Охлаждающая или циркуляционная вода $D_{о.в}$ используется в конденсаторах паровых турбин для конденсации отработавшего пара.

Подпиточная вода $D_{в.п}$ подается в тепловые сети для восполнения потерь.

1.2. Влияние примесей воды на надежность работы теплоэнергетического оборудования

Растворенные в воде вещества вызывают те или иные неполадки в работе энергетического оборудования. В основном это связано с образованием в тепловых агрегатах накипных отложений и коррозии.

При большей щелочности и солесодержании имеет место вспенивание котловой воды и занос солей в пароперегреватель.

В настоящее время в котлах предусматриваются специальные сепарационные устройства, ступенчатое испарение, промывка пара и другие способы, способствующие получению чистого пара. Допускаемое конструкцией котла солесодержание в чистом и солевом отсеках оговаривается заводом-изготовителем в паспортных данных к котлу.

В теплофикационных водогрейных котлах кроме карбонатных отложений при подогреве воды выше 130 °С сильно снижается растворимость CaSO_4 , что потребовало принять нормы качества подпиточной и сетевой воды, исключающие выпадение из раствора гипса (образующего очень плотные накипи).

В теплообменной аппаратуре, работающей при 25–50 °С, возникают так называемые низкотемпературные отложения, основным компонентом которых является карбонат кальция (CaCO_3).

Образующиеся накипные отложения значительно снижают теплопроизводительность теплообменников (иногда требуется установка дополнительных), а также увеличивают потери напора в трубках.

В подогревателях горячего водоснабжения (подогрев воды до 70 °С), использующих недеаэрированную исходную воду, накипные отложения могут быть весьма велики, поэтому применение исходной воды без предварительной обработки ограничивается соответствующими нормами.

Наряду с карбонатными отложениями в теплообменной аппаратуре идет накопление продуктов коррозии. Довольно характерным является состав отложений, отобранных из подогревателей горячего водоснабжения (состав приводится в процентах): Са – 25,96; MgO – 1,97; Fe_2O_3 – 23,46; SiO_2 – 6,2; SO_3 – 0,42; потери при прокаливании составляют 36 %.

В современных котлах, особенно сжигающих высококалорийное топливо (газ, мазут), тепловой поток в экранных трубках может достигать 580–700 кВт/м² [500–600 Мкал/(м² · ч)]. Образование на внутренней поверхности нагрева незначительных по толщине (около 0,1–0,2 мм) малотеплопроводных отложений приводит к перегреву металла и, как следствие, к появлению отдулин, свищей и даже разрывов экранных труб.

Отложения, образующиеся непосредственно на поверхностях нагрева, принято называть *первичной накипью*; грубодисперсные частицы, находящиеся в объеме воды (шлам), впоследствии могут оседать на поверхности нагрева, образуя *вторичные отложения (вторичная накипь)*.

Образование отложений на поверхности нагрева происходит вследствие протекания в нагреваемой среде процессов, связанных с образованием труднорастворимых веществ вследствие концентрирования солей при многократном упаривании в котле, питательной воды, а также понижения растворимости ряда веществ с повышением температуры.

По химическому составу накипи подразделяют:

а) на накипи щелочноземельных металлов, которые содержат CaCO_3 ; CaSO_4 ; CaSiO_3 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В зависимости от преобладающего аниона они разделяются на карбонатные, сульфатные, фосфатные и силикатные.

б) железнокислые и железнофосфатные накипи;

в) медные накипи.

Как уже отмечалось, *карбонатная накипь* образуется в теплообменниках, тепловых сетях, конденсаторах турбин и др. В условиях кипящей среды CaCO_3 обычно выпадает в виде шлама.

Сульфатные накипи, как правило, образуют плотные отложения, прочно связанные с металлом.

Силикатные накипи сложны по своему составу (CaSiO_3 ; $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и др.), а по своей структуре разнообразны и образуют плотные, пористые и комковатые отложения.

Железнокислые накипи, состоящие в основном из магнетита (Fe_3O_4), отлагаются обычно в зоне высоких температур (экранные трубы).

Железофосфатные накипи [NaFePO_4 ; $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$] образуются при повышенном содержании в котловой воде железа, фосфата натрия и низкой ее щелочности.

В *медных накипях* содержится до 30 и более процентов меди с примесями окислов железа, соединений кальция и магния. Медь в накипи присутствует в виде металла и окислов. Такие накипи образуются в зонах высоких температур на стороне трубы, обращенной в топку.

Поступает медь в котел с питательной водой как продукт коррозии латуни и других медных сплавов конденсатного тракта.

Все материалы, из которых выполняется теплоэнергетическое оборудование, в силу своей природы подвергаются *коррозии* – разъеданию под воздействием среды.

При плохо налаженной деаэрации коррозии подвергаются трубопроводы, теплообменная аппаратура, аккумуляторные баки и другое оборудование.

Скопление продуктов коррозии на участках теплосети с малыми скоростями может привести к увеличению гидравлического сопротивления сети, снижению ее пропускной способности, забиванию коррозионными отложениями местных систем отопления.

Таким образом, примеси, попавшие в пароводяной тракт теплоэнергетических объектов, снижают надежность и повышают аварийность теплоэнергетического оборудования и тепловых сетей.

Глава 2. КРУГОВОРОТ ВОДЫ В ПРИРОДЕ. ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ ВОД И ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

2.1. Поступление примесей в воду

Природная вода, разделяемая условно на атмосферную (дождь, туман, снег), поверхностную (реки, озера, пруды, болота), подземную (артезианские скважины, шахтные колодцы) и морскую (морья, океаны), всегда содержит различные примеси. Характер и количество имеющихся в воде примесей определяет качество воды, т. е. характеризует возможность использования ее для различных целей в промышленности и в быту.

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. 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.).

Примеси поступают в воду на всех этапах отмеченных круговоротов. При конденсации влаги в атмосфере в конденсате растворяется кислород, азот, углекислый газ в соответствии с их парциальными давлениями, а в промышленных районах – также значительное число 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, CaCO₃, силикатами и др.) и органическими веществами, растворяет или механи-

чески 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.). Образующиеся в подпочвенных водах кислоты взаимодействуют с широко распространенными в природе известняками – карбонатами кальция, железа, доломитами $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и другими породами, что приводит к поступлению в воду хорошо растворимых бикарбонатов Ca, Mg, Fe.

Коренные горные породы – сложные силикаты (граниты, кварцевые породы), они 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 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 большому насыщению подземных вод бикарбонатами.

Фильтрация воды через почву частично сопровождается 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 $[\text{Na}^+]:[\text{K}^+]$ составляет большей частью 10:1.

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, мочевины, мыло, синтетические моющие средства, 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 несколько граммов на один кубический дециметр воды и оказывать резко отрицательное влияние на водно-химический и биохимический режимы водостока при аварийных сбросах: снижение концентрации кислорода, изменения рН, отравляющее действие, заиливание и т. п., поэтому бесконтрольный сброс сточных вод в природные водотоки запрещен в законодательном порядке.

2.2. Выбор и характеристика источника водоснабжения

Выбор водоисточника и производительности водоподготовительной установки зависит от ряда факторов: концентрации примесей в поверхностных водах, размера бассейна, сезона года, изменения количества осадков по годам и т. д., решение о пригодности данного водоема для использования можно принимать лишь на основе тщательного многолетнего исследования качества и дебита воды в нем.

При выборе источника водоснабжения следует учитывать не только нужды водоподготовки, но и водопотребление котельной, электростанции в целом. Если в районе расположения котельной, ТЭС имеется несколько источников водоснабжения, то выбор того или иного из них должен осуществляться из условия, что качество воды в нем оказывает непосредственное влияние на методы и схему обработки добавочной воды.

Так, если источником является артезианская вода, в которой практически отсутствуют грубодисперсные примеси (ГДП) и органические вещества, то отпадает необходимость в ее предварительной коагуляции. Однако такая вода обычно содержит большое количество ионов двухвалентного железа, что приводит к необходимости применять методы предварительного его удаления из воды перед последующей обработкой. Преимуществом артезианской воды перед поверхностной является ее стабильный состав во все времена года, что в

значительной степени облегчает эксплуатацию водоподготовительной установки.

При заборе воды из поверхностного источника следует учитывать, что качество воды в нем меняется не только по сезонам, но и по годам. Так, весной и осенью в такой воде возрастают концентрации ГДП и органических веществ и, наоборот, в летние и зимние месяцы уменьшается солесодержание. Эти обстоятельства следует учитывать при проектировании схемы обработки воды из поверхностных источников, так как водоподготовительная установка (ВПУ) рассчитывается применительно к максимальным концентрациям того или иного вещества в природной воде. Место забора воды следует располагать по возможности дальше от места сброса сточных вод соседних предприятий.

Производительность ВПУ должна быть достаточной для покрытия потерь воды и пара в схеме котельной и ТЭС, а также для расхода воды и пара на различные технологические нужды теплоэнергообъектов. Часть потерь на котельной, ТЭС неизбежна и связана с расходом воды и пара на собственные нужды: продувку котлов, водные промывки оборудования, обслуживание установок по очистке конденсата и т. п. Эти потери нормируются на каждой ТЭС и котельной. Другая часть потерь относится к «прочим» расходам на собственные нужды. В целом «прочие» расходы не должны превышать (в процентах общего расхода питательной воды работающих котлов) на ГРЭС, на ТЭЦ с чисто отопительной нагрузкой – 1,2%; на ТЭЦ с производственной или производственной и отопительной нагрузкой – 1,6%.

При фактическом расходе питательной воды, меньшем номинального, нормы внутростационарных потерь соответственно увеличиваются, но не более чем в 1,5 раза.

При расчете общих потерь расходы воды и пара на технологические нужды принимаются в соответствии с нормами и учетом возможного повторного использования воды в цикле котельной или ТЭЦ.

2.3. Классификация, характеристика вод и их примесей

Природные воды классифицируют по ряду признаков, простейшим из них является солесодержание воды. В соответствии с солесодержанием различают:

- пресную воду – солесодержание 1 г/дм^3 ;
- солоноватую – солесодержание $1\text{--}10 \text{ г/дм}^3$;
- соленую – солесодержание более 10 г/дм^3 .

Большое распространение получила предложенная О. А. Алехиным система, по которой воды различаются по преобладающему в них аниону: гидрокарбонатный класс вод с преобладающим анионом HCO_3^- или суммой анионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (С), сульфатные воды (S), хлоридные воды (Cl). По преобладающему катиону классы вод делятся на три группы: кальциевую (Ca), магниевую (Mg) и натриевую (Na).

Примеси природных вод по степени дисперсности (крупности) подразделяют: на истинно-растворимые (ионно- или молекулярно-дисперсные), распространенные в воде в виде отдельных ионов, молекул; коллоидно-дисперсные с размером частиц от 1 до 100 нм; грубодисперсные с размером частиц более 100 нм (0,1 мкм).

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 имеют значительную удельную поверхность.

Например, если кубик вещества объемом 1 см^3 раздробить на более мелкие кубики с длиной ребра 10 нм, то количество таких кубиков составит 10¹⁸ единиц с общей площадью поверхности 600 м^2 .

Коллоидные частицы не выделяются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются обычными фильтрующими материалами (песком, фильтрующей 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, примеси либо выпадают в осадок, либо всплывают на поверхность (при плотности частиц меньше плотности воды).

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 фильтрации. Так, скорость отстаивания частиц песка и ила размером 100 и 20 мкм составляет в неподвижной воде при 10 °С 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 , 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 очищаемых стоков.

2.4. Технологические, качественные показатели воды

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

Важнейшими показателями качества воды для использования ее в теплоэнергетике являются:

- концентрация грубодисперсных веществ (ГДП);
- концентрация истинно-растворимых примесей (ионный состав);
- концентрация коррозионно-активных газов;
- концентрация ионов водорода;
- технологические показатели, в которые входят сухой и прокаленный остаток, окисляемость, жесткость, щелочность, кремнесодержание, удельная электропроводность и т. д.

Концентрация грубодисперсных веществ в воде может быть достаточно точно определена фильтрованием воды через бумажный фильтр с последующим его высушиванием при температуре 378–383 К до постоянной массы. Однако на практике предпочитают использовать методы определения грубодисперсных веществ по прозрачности и мутности воды.

Прозрачность воды определяют при повышенных концентрациях ГДП в воде при помощи стеклянной трубки, залитой водой, на дне которой расположен шрифт или крест с шириной линии 1 мм. Высота столба воды, при которой определяется хорошая видимость шрифта или креста, является количественной оценкой прозрачности воды. При малых концентрациях ГДП ($< 3 \text{ мг/дм}^3$) используется нефелометрический метод, основанный на сравнении мутности анализируемой воды с соответствующим эталоном. Концентрация ГДП может быть

также определена по разности значений плотного и сухого остатков, полученных при упаривании одного кубического дециметра соответственно нефльтрованной и фильтрованной воды.

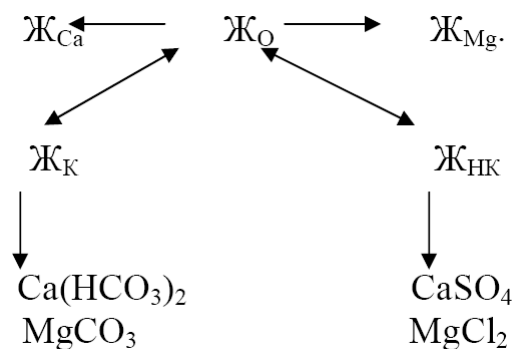
Сухой остаток позволяет косвенно судить о солесодержании воды, т. е. о сумме всех анионов и катионов в воде, за исключением ионов H^+ и OH^- . Однако при образовании сухого остатка несколько изменяется ионный состав примесей за счет разложения бикарбонатов. В сухой остаток входит также часть органических и коллоидных примесей. Прокаливание сухого остатка при температуре 1073 К приводит к сгоранию органических примесей и распаду карбонатов. Поэтому разность значений плотного и сухого остатков позволяет лишь ориентировочно оценить концентрацию органических примесей в воде.

Концентрации отдельных ионов в воде (мг/дм^3 или ммоль/дм^3), определяемых методами химического анализа. Правильность проведения анализа должна подтверждаться выполнением закона электронной нейтральности: $\sum A = \sum K$ ммоль/дм³.

Возможная ошибка при этом не должна превышать 1 %. Если ошибка превышает 1 %, то следует проверить качество анализа отдельных ионов или повторить весь анализ.

Суммарная концентрация всех катионов и анионов в воде составляет содержание воды, 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 J_0 называется суммарная концентрация ионов кальция и магния выражаемая в ммоль/дм³, а при малых значениях – в мкмоль/дм³. По определяющему катиону общая жесткость воды подразделяется на кальциевую J_{Ca} и магниевую J_{Mg} . Часть общей жесткости, эквивалентная концентрации бикарбонат-ионов и карбонат-ионов в воде, называется *карбонатной жесткостью* J_{K} , а остальная часть, эквивалентная содержащимся в воде другим анионам (Cl^- , SO_4^{2-} и др.), – *некарбонатной жесткостью* $J_{\text{НК}}$.



Общей щелочностью воды Щ_O (ммоль/дм³) называется суммарная концентрация всех анионов слабых кислот и ионов гидроксида за вычетом концентрации ионов водорода:

$$\text{Щ}_O = \sum C_{A_n}^{\text{сл.к}} + C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+} \quad (2.1)$$

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

Обычно в природных водах бикарбонатная щелочь существенно преобладает над другими видами щелочности, поэтому ее значение без большой погрешности выражает общую щелочность воды. Поправка на концентрацию ионов H^+ при определении щелочности вводится при присутствии в воде слабых кислот в свободном состоянии, так как при их диссоциации образуются в эквивалентных количествах анионы слабых кислот и анионы H^+ .

Удельная электропроводность воды (См/см) характеризуется электрической проводимостью слоя воды, находящегося между двумя противоположными гранями куба с ребром, равным 10^{-2} м. Она косвенно связана с суммарной концентрацией примеси в истинно-растворенном состоянии (солесодержанием). В чистой воде, не содержащей примесей, перенос зарядов осуществляется лишь ионами H^+ и OH^- . Удельная проводимость такой воды при температуре 293 К составляет 0,04 мкСм/см. В растворах связь между электропроводностью и концентрацией ионных примесей зависит от множества факторов, в том числе от температуры, вида ионов, степени диссоциации, что существенно затрудняет измерение. Более определенная

связь существует в растворах при постоянных температуре и степени диссоциации.

Концентрация растворенных газов в воде зависит от множества факторов: природы газа, температуры воды, степени минерализации воды, парциального давления газа над водой, рН воды и т. п. Это во многих случаях существенно затрудняет их аналитическое определение в технологических процессах и требует специальных методов анализа. Концентрация CO_2 в природной воде существенно зависит от степени углекислотного равновесия и составляет примерно $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ($10^{-5} \text{ моль/дм}^3$) при температуре 293 К.

Концентрация O_2 в значительной степени зависит от содержания в воде органических веществ и температуры. При увеличении температуры от 273 до 308 К концентрация кислорода в чистой воде уменьшается от 14,6 до 6,5 мг/дм^3 .

Показатель концентрации водородных ионов (рН) воды характеризует реакцию воды (кислая, щелочная, нейтральная) и учитывается при всех видах обработки воды.

В соответствии с законом действующих масс вода частично диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , согласно уравнению



Значение рН водных растворов определяет интенсивность диссоциаций содержащихся в них слабых кислот или оснований. С понижением рН, т. е. с повышением активности (или концентрации) ионов H^+ , процентное содержание недиссоциированных молекул слабых кислот повышается, а содержание их анионов понижается, для катионов слабых оснований наблюдается обратное соотношение, рН природной воды обычно колеблется в пределах 6–8 и зависит в основном от соотношения в воде концентраций HCO_3^- и H_2CO_3 . Измерение рН основано на определении разности электрических потенциалов (потенциометрический метод) двух помещенных в анализируемый раствор электродов – индикаторного и электрода сравнения.

Окисляемость воды – это показатель, имеющий условное значение и представляющий собой расход какого-либо сильного окислителя, необходимого для окисления в определенных условиях органических примесей, которые содержатся в 1 л воды. Обычно для этих целей применяется перманганат калия (KMnO_4) или бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), различая соответственно перманганатную и бихроматную окисляемость. Результаты определения перманганатной окисляемости

воды выражаются в кислородных или перманганатных единицах (O_2 , $KMnO_4$), т. е. миллиграмм на кубический дециметр ($мг/дм^3$), различающихся в 3,95 раза. Бихроматная окисляемость обычно превышает перманганатную в 2–2,5 раза, а разность между ними позволяет судить об устойчивости органических примесей к действию окислителей. При определении окисляемости обоих видов происходит окисление не только содержащихся в воде органических веществ, но и некоторых неорганических, например закисного железа, сероводорода, нитритов. Поэтому следует еще раз подчеркнуть, что окисляемость характеризует содержание в воде органических веществ приблизительно и условно.

Окисляемость чистых грунтовых вод составляет обычно 1–3 $мг O_2/дм^3$, в то время как в водах поверхностных источников окисляемость повышается до 10–12 $мг O_2/дм^3$. Реки болотного происхождения и поверхностные источники в период паводка отличаются очень высокой окисляемостью, превышающей, например, 30 $мг O_2/дм^3$. Сточные воды, содержащие органические вещества и сбрасываемые в водоемы, могут повышать окисляемость воды различных источников. Для суммарной оценки органических загрязнителей применяют метод сорбции из воды органических веществ активированным углем с последующим его высушиванием и экстракцией из него этих веществ хлороформом (метод угольно-хлороформного экстракта). В массовых единицах ($мг/дм^3$) оценивают в ряде случаев содержание общего органического углерода в воде.

Глава 3. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ

Разнообразие примесей, которые должны быть удалены из воды, а также методов, применяемых при ее обработке на котельных и ТЭС, усложняют поиск оптимальных решений при выборе схем и аппаратов в каждом конкретном случае.

Поэтому очевидна необходимость классификации методов очистки и удаляемых примесей. При этом в качестве классификационных признаков используют:

- физико-химическую сущность методов, применяемых при очистке без учета характера удаляемых примесей и изменения их состояния в процессе очистки;
- характер сил, воздействующих на примеси, также без учета характера примесей и изменения их состояния;
- характер подлежащих удалению примесей без учета изменения их состояния в процессе очистки;
- изменение состояния примеси в процессе очистки.

Наиболее известны классификации Л. А. Кульского и М. И. Лапшина. В основе классификации Л. А. Кульского лежит различие характера удаляемых примесей.

Загрязненные воды представляют собой гомогенные или гетерогенные системы, которые соответственно подразделяются на ионные, молекулярные, коллоидные растворы и взвеси. К каждой из четырех групп вод (систем) подобраны соответствующие наиболее эффективные методы очистки воды, области их применения, состав очистных сооружений и т. д. Однако в этой классификации не учитывается характер отдельных примесей.

В классификации М. И. Лапшина, наоборот, основным классификационным признаком является характер и состояние удаляемых при очистке примесей; при этом методы очистки подразделяются на следующие группы:

- методы непосредственного выделения примесей, например, отстаивание;
- методы выделения примесей с изменением фазового состояния воды или примеси, например, деаэрация;
- методы превращения примесей, например, образование труднорастворимых соединений (известкование);
- биохимические методы.

Обе классификации имеют достоинства и недостатки, но дополняя друг друга, помогают выбору оптимального решения схем ВПУ на котельных и ТЭС с точки зрения как повышения эффективности очистки воды, так и возможности утилизации извлеченных из нее при очистке примесей для предотвращения загрязнений окружающей среды. При выборе метода очистки в настоящее время следует учитывать в первую очередь водоисточник, производительность, который обеспечивал бы надежность, экологичность и экономичность.

Многообразие примесей в природной воде служит причиной того, что очистка добавочной воды для подпитки котлов организуется в несколько стадий на ВПУ (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Стадии водоочистки

На начальном этапе из воды выделяются грубодисперсные и коллоидные вещества, а также снижается бикарбонатная щелочность этой воды. На дальнейших этапах производится очистка воды от истинно-растворимых примесей.

Начальный этап очистки воды

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, к резкому (в 4–8 раз) снижению срока службы. Присутствие в воде ионов железа в концентрации свыше 50 мкг/дм³ вызывает отравление мембран при очистке воды электролизом. Неудовлетворительная очистка воды от грубодисперсных и коллоидных примесей является одной из причин образования накипей на поверхностях нагрева и ухудшению качества пара. Поэтому в настоящее

время предочистке воды в схемах подготовки добавочной и подпиточной воды придается важное значение.

Предочистка воды может быть осуществлена в основном методами осаждения, при применении которых примеси выделяются из воды в виде осадка.

Эти методы называются также реагентными, так как для выделения примесей в воду дозируются специальные реагенты.

К процессам осаждения, применяемым в настоящее время при предочистке воды, относятся коагуляция, известкование и магниезиальное обескремнивание.

Как правило, эти процессы совмещаются и проводятся одновременно в одном аппарате – осветлителе, что целесообразно как для улучшения суммарного технологического эффекта процесса очистки воды, так и для снижения капитальных и эксплуатационных затрат.

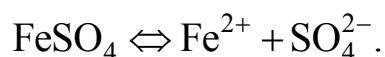
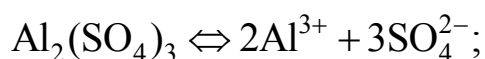
Первичное осветление воды производится в осветлителях, а окончательно очистка от осадка осуществляется при помощи процесса фильтрования, который также относится к предочистке воды, но является безреагентным методом.

На второй стадии вода подвергается очистке химическими (умягчение, обессоливание), термическими (получение дистиллята), мембранными методами.

3.1. Очистка воды методом коагуляции

Под *коагуляцией* понимают физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образования грубодисперсной макрофазы (флоккул) с последующим ее выделением из воды. Схема коагуляционной структуры показана на рис. 3.2.

В качестве реагентов, называемых коагулянтами, обычно применяют сернокислые соли: $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ или $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$. Эти соли в воде почти полностью диссоциируют:



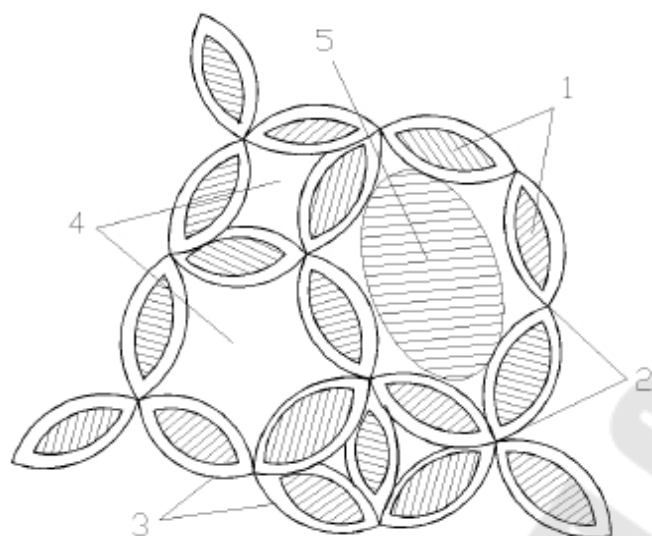


Рис. 3.2. Схема коагуляционной структуры:

- 1 – частицы коллоидно-дисперсной фазы; 2 – дестабилизированные участки поверхности; 3 – участки поверхности, сохраняющие устойчивость; 4 – полости, заполненные водой; 5 – грубодисперсная примесь

Выделенный H^+ при гидролизе коагулянтов связывает бикарбонат в природной воде:



Таким образом, при гидролизе коагулянтов: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 образуются положительные электроны и между отрицательно заряженными частицами дисперсных примесей воды возникают силы притяжения. Образуются укрупненные агрегаты, которые уже подчиняются силе тяготения. Эти агрегаты оседают или могут быть легко отфильтрованы вследствие своих уже достаточно крупных размеров.

Процесс коагуляции воды при помощи $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ведется при $\text{pH} = 5,5-7,5$ при дозе $0,5-1,2$ ммоль/дм³, а с помощью FeSO_4 при $\text{pH} > 8$ при дозе $0,25-3$ ммоль/дм³.

Процесс коагуляции имеет скрытую и явную стадии. На скрытой стадии происходит формирование коллоидных гидрооксидов Al^{3+} или Fe^{3+} и образование микрохлопьев. Именно на этой стадии коагуляции вода в основном и очищается от первичных примесей. А затем на второй стадии процесса образуются хлопья (флоккулы) размером 1–3 мм, которые, обладая высокой сорбционной способностью, могут дополнительно извлекать примеси воды.

Вспомогательные процессы и средства коагуляция обеспечивают интенсификацию и повышение технико-экономической эффектив-

ности процесса коагуляции. К их числу относят *флокуляцию* – процесс агрегации частиц, в котором в дополнение к непосредственному контакту частиц происходит их адсорбционное взаимодействие с молекулами высокомолекулярных веществ, называемых *флокулянтами* (рис. 3.3). При этом ускоряются процессы образования хлопьев и их осаждение, повышается плотность агрегатов, и осадков.

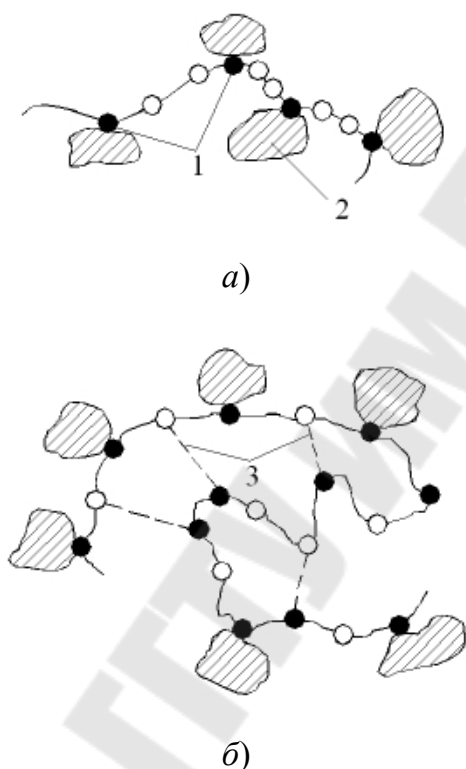


Рис. 3.3. Адсорбция микрочастиц флокулянтами:
а – вытянутая молекула; *б* – свернутая молекула;
1 – адсорбирующая группа; *2* – микрочастица;
3 – внутримолекулярная связь

Флокулянты подразделяются на неорганические и органические, природные и синтетические, на ионогенные и амфотерные. Из неорганических флокулянтов используется активная кремниевая кислота; природными органическими флокулянтами являются крахмал, карбоксиметилцеллюлоза и др. Синтетические флокулянты получили более широкое применение из-за лучших флокуляционных свойств, среди них в основном используется в настоящее время универсальный флокулянт полиакриламид (ПАА).

3.2. Контактная и объемная коагуляция. Электрокоагуляция

Процесс прилипания микроскопических коллоидных и взвешенных частиц примесей воды к поверхности относительно крупных твердых частиц контактной массы называется *контактной коагуляцией* (*адагуляцией*).

Известно, что сила адгезии частиц к твердой поверхности обратно пропорциональна размеру частиц в кубе:

$$F_{\text{адгез}} = f(1/r^3). \quad (3.1)$$

Отсюда следует, что при добавлении коагулянта в воду нежелательно допускать заметной агрегации частиц взвеси и коллоидов. Это достигается введением коагулянта в воду непосредственно перед поступлением воды в слой контактной массы, обычно разрыв времени должен быть 5–10 с. Процесс контактной коагуляции можно считать аналогом дальней агрегации частиц, которая является обратимой. По мере накопления осадка на зернах интенсивность прилипания снижается, начинается заметный отрыв частиц от зерен. Необходимо отмыть зерна интенсивным потоком воды.

Контактная коагуляция относительно меньше, чем обычная объемная коагуляция, зависит от изменений температуры, рН, щелочности воды.

Установлено, что контакт воды с любой твердой поверхностью ускоряет процесс коагуляции, причем чем больше площадь соприкосновения, тем быстрее протекает коагуляция. Одновременно уменьшается и требуемая для коагуляции доза коагулянта.

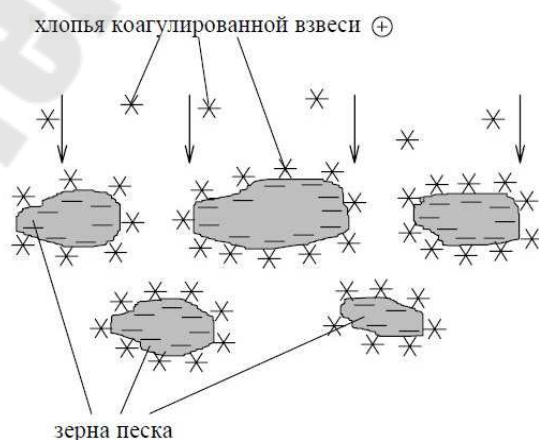


Рис. 3.6. Возникновение контактной коагуляции

Объясняется это тем, что на твердой поверхности за счет сорбции ионов возникает также двойной электрический слой. Величина потенциала зависит от материала поверхности. Например, для зерен песка величина потенциала составляет около -170 мВ, для керамзита около -200 мВ. Частицы же коагулированной взвеси имеют потенциал $\xi_1 \approx +5-10$ мВ. Происходит слипание частиц взвеси с твердой поверхностью, причем оно обеспечивается не только силами адгезии, но и электростатическими силами. Интенсивность прилипания пропорциональна площади поверхности и величине потенциала. Это явление возникает при пропускании смешанной с коагулянтной воды через слой песка или слой ранее образовавшихся хлопьев коагулянта (рис. 3.6). Отметим, что размер частиц загрязнений составляет обычно менее 1 мкм, а зерен песка или ранее образовавшихся хлопьев около $500-1000$ микрометров ($0,5-1$ мм). Размеры пор между зернами песка также близки размеру зерен и частицы загрязнений могли бы свободно проскакивать слой песка, если бы не действие вышеописанных сил.

Электрокоагуляция – образование агрегатов частиц дисперсной фазы под воздействием внешнего электрического поля.

В водоподготовке электрокоагуляцией называют также *электрохимическую коагуляцию*, при этом имеют в виду получение коагулирующего эффекта за счет процесса анодного растворения металла под действием постоянного тока.

Перешедшие в раствор катионы Al^+ и Fe^+ гидролизуются и выступают в роли коагулянтов. Некоторую дополнительную роль играют сопутствующие эффекты: наложение на коагулирующую систему электрического поля и связанная с ним деформация (поляризация) двойного электрического слоя вблизи поверхности частиц дисперсной фазы. Заметное влияние могут оказывать окислительно-восстановительные процессы, протекающие, на электродах.

В отличие от обычной коагуляции кислотными коагулянтами при электрокоагуляции происходит некоторое повышение рН воды, и она не обогащается анионами SO_4 , Cl и др. Однако в результате электролиза выделяются значительные количества газов, пузырьки которых могут вызвать флотацию хлопьев.

Электрокоагуляцию целесообразно применять в труднодоступных районах, куда доставка коагулянтов затруднена. Благодаря компактности и простоте устройства электрокоагуляторы особенно эффективны при локальной очистке небольших количеств питьевых и сточных вод, например, на судах морского и речного флота, на космических кораблях.

Основной элемент электрокоагулятора – сменный набор стальных или алюминиевых (дюралюминиевых) электродов чередующейся полярности, в зазорах между которыми (шириной 5–20 мм) протекает обрабатываемая вода со скоростью не менее 0,5 м/с.

3.3. Осаждение методами известкования и содоизвесткования

Известкование воды, т. е. обработка воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$, применяется для снижения щелочности (декарбонизации) исходной воды, при этом одновременно уменьшаются жесткость и сухой остаток, удаляются грубодисперсные примеси, соединения железа. В подогретую до температуры около 30 °С обрабатываемую воду дозируют в виде суспензии (молока) гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Растворяясь, ее компоненты обогащают воду ионами Ca^{2+} и одновременно ионами OH^- , сдвигая углекислотное равновесие в сторону образования ионов CO_3^{2-} . В результате повышения их концентрации достигается произведение растворимости CaCO_3 . В составе этого соединения в осадок выпадает ион Ca^{2+} , как содержащийся в исходной воде, так и введенный с известью.

Качество известкованной воды оценивают по следующим показателям: остаточной щелочности, содержанию взвешенных веществ или прозрачности, жесткости с составляющими ее видами, сухому остатку и стабильности. Как отмечалось, значение фактической остаточной щелочности известкованной воды всегда получают значительно большим расчетного (равновесного) вследствие неполноты кристаллизации образующихся соединений. Вместе с тем в этом случае сохраняются действия теоретических предпосылок – чем больше остаточная концентрация Ca^{2+} в известкованной воде (определяется, по существу, некарбонатной кальциевой жесткостью исходной воды), тем меньше остаточная карбонатная и общая щелочность. Исходя из опыта эксплуатации ВПУ, высказанное положение представлено следующими данными:

Остаточное содержание Ca^{2+} , ммоль/дм ³	более 3	1,0–3,0	0,5–1,0
Щелочность, ммоль/дм ³	0,5–0,6	0,6–0,7	0,7–0,8
Состав компонентов общей щелочности будет зависеть от избытка извести, т. е. рН известкованной воды. Виды щелочности по заданному			

значению рН можно оценить расчетным путем. При титровании известкованной воды кислотой со стандартными индикаторами обнаруживаются обычно только гидратная и карбонатная щелочности, что вносит определенные противоречия в понимание получаемых результатов.

Содержание взвешенных веществ в известкованной воде при налаженном режиме обработки не превышает обычно 10 мг/дм³. Предельно допустимое содержание их не должно быть более 20 мг/дм³. В эксплуатационной практике из-за трудоемкости и длительности определения концентрации взвешенных веществ используют косвенный показатель – прозрачность воды.

Малая нестабильность (менее 0,1 ммоль/дм³) – обязательное и важное требование к воде обработанной методами осаждения, так как при последующей транспортировке и обработке нестабильной воды происходит образование карбонатных отложений в трубопроводах, на зернах фильтрующей загрузки осветлительных, а иногда и ионообменных фильтров. В таких случаях необходимо использование кислотных промывок и более частая смена фильтрующих материалов.

Эффективность процесса известкования воды зависит от целого ряда факторов, к основным из которых относится правильное дозирование извести удовлетворительного качества, использование в необходимых случаях коагуляции, подогрев воды до строго заданной температуры, использование образовавшегося шлама для углубления процесса обработки, выбор оптимальных режимов движения обрабатываемой воды в осветлителях.

Характеристики эксплуатационных условий проведения процессов известкования и коагуляции, а также обычно наблюдаемые результаты представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Характеристика и результаты эксплуатационной обработки воды методами осаждения

Характеристика и результаты процесса	Известкование – коагуляция	Коагуляция в осветлителе
Реагенты	FeSO ₄ , CaO, ПАА	Al ₂ (SO ₄) ₃
Температура, °С	30–40	25–30
Состав шлама	CaCO ₃ + Mg(OH) ₂ + Fe(OH) ₃ + MgO·SiO ₂	Al(OH) ₃
Снижение перманганатной окисляемости, %	40–60	50–75

Характеристика и результаты процесса	Известкование – коагуляция	Коагуляция в осветлителе
Остаточная концентрация ГДП, мг/дм ³	Менее 10	Менее 10
pH	9,5–10,2	5,5–7,5
Углекислота свободная, мг/дм ³	Удаляется полностью	Возрастает на Дк · 44
Ион HCO ₃ ⁻ , ммоль/дм ³	Титрованием не обнаруживается	Уменьшается на Дк
Ион CO ₃ ²⁻ , ммоль/дм ³	0,4–0,7	–
Ион OH ⁻ , ммоль/дм ³	0,05–0,3	–
Щелочность общая, ммоль/дм ³	0,7–1,0	Снижается на Дк
Жесткость некарбонатная, ммоль/дм ³	Увеличивается на Дк	Увеличивается на Дк
Жесткость общая, ммоль/дм ³	Жнк + Дк + (0,8 + 1,2)	Не изменяется
Кремниевая кислота, мг/дм ³	Снижается на 50 %	Снижается на 20–50 %
Сульфаты, ммоль/дм ³	Увеличивается на Дк	Увеличивается на Дк

Процесс содоизвесткования как метод умягчения применим к водам практически любого состава в отличие от известкования, при котором жесткость воды, как указывалось выше, снижается лишь на значение ее карбонатной составляющей.

Для более глубокого умягчения воды необходимо ввести известь ионы CO₃²⁻, а для выделения Mg(OH)₂ требуется увеличить дозу извести. Это достигается известково-содовой обработкой воды, при которой наряду с известью дозируют также кальцинированную соду Na₂CO₃, которая за счет диссоциации создает в воде избыток ионов CO₃²⁻, способствующих переводу в твердую фазу ионов Ca²⁺. Дозировку соответствующих реагентов при содоизвестковании выбирают так: извести – по уравнению, принимая повышенный избыток извести в пределах 0,2–0,35 ммоль/дм³, соды – с учетом остаточной концентрации ионов Ca²⁺ при известковании по формуле:

$$D_c = J_0^{\text{исх}} - C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{исх}} + D_k + I_{\text{и}} + I_c, \quad (3.2)$$

где I_c – избыток соды.

В отсутствие необходимости удаления коллоидных примесей (например, при обработке регенерационных стоков) потребная доза соды и извести не включает расход этих реагентов на химические реакции с участием коагулянта FeSO_4 .

Исходя из допустимой остаточной щелочности и экономических соображений избыток соды принимают до 1 ммоль/дм^3 ($I_{\text{и}} = 0,2-0,35 \text{ ммоль/дм}^3$), что обеспечивает снижение общей жесткости в содоизвесткованной воде до $0,3-0,4 \text{ ммоль/дм}^3$. Такая глубина умягчения способствовала широкому применению этого метода до начала 30-х годов для получения добавочной воды для котлов электростанций, работающих на низком давлении. Позже этот метод был вытеснен катионообменной технологией умягчения воды. В настоящее время содоизвесткование нашло широкое применение в проектах ВПУ с запрещенным сбросом сточных вод для умягчения регенерационных стоков и их повторного использования.

3.4. Осветление воды фильтрованием

Даже при хорошо налаженном режиме работы осветлителей не удается получить воду с концентрацией твердой фазы ниже 10 мг/дм^3 . Такая вода не может быть направлена на дальнейшую очистку и требует дополнительного осветления. В схемах ВПУ это осветление производится при помощи механических фильтров. *Фильтрование* представляет собой сложный процесс очистки воды от грубодисперсных примесей при течении воды через пористую среду.

Эффективность процесса фильтрования зависит как от физико-химических свойств примесей воды и пористой среды, так и от гидродинамических факторов. В зависимости от соотношения размеров фильтруемых частиц и эффективного диаметра пор удержание частиц может происходить как в объеме слоя (*адгезионное фильтрование*), так и на его поверхности (*пленочное фильтрование*).

Если диаметр пор слоя превышает диаметр частиц, последние входят с потоком воды в слой и удерживаются внутри его. Если же диаметр пор меньше диаметра частиц, то они задерживаются на поверхности слоя, образуя пленку. В схемах ВПУ на котельных и ТЭС чаще применяют адгезионное фильтрование, а в схемах очистки конденсата – пленочное.

3.5. Фильтрующие материалы и их характеристики

Фильтрующие материалы являются основным компонентом многослойных фильтров, фильтров обезжелезивания, угольных фильтров. Они выполняют функции осветления воды, окисления и задержания железа, сорбции органических соединений и свободного хлора.

Для очистки воды от механических примесей в промышленных условиях используются главным образом зернистые «сыпучие» материалы. Основным требованием, которое предъявляется к таким материалам; является их устойчивость в обрабатываемой воде. Материал не должен загрязнять воду, поскольку любое даже незначительное загрязнение ее обязательно приведет к увеличению стоимости водоочистки. Фильтрующий материал также должен быть дешев и легко доступен.

Понятие загрязнения является неотъемлемой характеристикой очищенной воды и для каждой технологической схемы очистки индивидуально. Так, для воды, которая в процессе очистки не освобождается от соединений кремния, содержание последних в ней не является загрязнением. Такую воду очищать от механических примесей удобнее всего с помощью кварцевого песка или керамической крошки. Эти материалы дешевы, легкодоступны, однако при контакте с водой способны обогащать ее оксидами кремния, и поэтому для очистки воды, из которой далее практически полностью удаляются неорганические примеси, они не приемлемы. В этом случае применяются более стойкие, но и более дорогие материалы: дробленый антрацит, сульфуголь, технический фильтрперлит, зерненный сополимер дивинилбензола и стирола.

Применение зернистых материалов для удаления механических примесей при организации многотоннажных производств очищенной воды вызвано особенностью построения их слоя, в котором частицы материала чередуются с пустотами, называемыми обычно порами слоя, соединяясь между собой, поры слоя образуют поровые каналы, по которым протекает очищаемая вода. От формы, размеров и количества таких каналов в единице объема слоя будет зависеть не только гидравлический режим течения воды, но и качество ее очистки.

В качестве фильтрующих материалов на котельных и ТЭС в основном используется кварцевый песок, дробленый антрацит, полимерная смола, катионит КУ-2, целлюлоза, перлит и т. д. В настоящее время предложены и испытаны новые фильтрующие материалы, обладающие повышенной емкостью поглощения и эффективностью очистки воды: керамзит, вулканические шлаки, горелые породы, шун-

гизит и др. Для очистки воды от ГДП успешно применяют плавающие загрузки из гранул вспененного полистирола, газонаполненных гранул керамзита и др.

Однако из всех перечисленных фильтрующих материалов наибольшее распространение в производстве добавочной воды на ТЭС и АЭС получил антрацит. Он достаточно дешев, а главное химически стоек. При контакте частиц антрацита с фильтруемой водой прирост в ней кремниевой кислоты не превышает примерно $2 \text{ мг Si}_3^{2-}/\text{дм}^3 \text{ H}_2\text{O}$, окисляемости не более $8 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3 \text{ H}_2\text{O}$; сухого остатка не более $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Механическая прочность антрацита такова, что годовые потери его не превышают 2,5%.

Итак, все применяемые фильтрующие материалы должны удовлетворять следующим требованиям: обладать высокой механической прочностью, химической стойкостью, правильно подобранным фракционным составом, по возможности большим коэффициентом формы, так как слой из гладких окатанных зерен фильтрует плохо.

В настоящее время существует достаточно большой ассортимент фильтрующих сред, выпускаемых, как правило, на основе природных материалов. Они характеризуются следующими показателями: размер гранул, плотность гранул, насыпная (объемная) масса, коэффициент однородности зерен, коэффициент формы, механическая прочность, химическая стойкость.

Ниже приведена краткая информация о фильтрующих материалах, получивших наибольшее распространение в системах водоподготовки.



Рис. 3.7. Кварцевый песок и гравий

Кварцевый песок и гравий. Кварцевый песок используется для удаления взвешенных частиц как один из слоев многослойных фильтров. Гравий правильной сферической формы применяется в качестве поддерживающего слоя и одновременно служит для равномерного распределения потока воды в многослойных, угольных фильтрах,

фильтрах обезжелезивания, умягчения. Обладают высокой прочностью и химической стойкостью. Химически инертны, не выделяют растворимых соединений. Используются в бытовых, промышленных и муниципальных фильтрах.



Рис. 3.8. Гидроантрацит

Гидроантрацит – уголь, специально подготовленный для фильтрации воды. Изготавливается из качественных низкосольных антрацитов с регламентированными величинами зольности, содержания серы, механической прочности (стираемость, измельчаемость) и химической стойкости. Имеет меньшую плотность, чем у кварцевого песка, поэтому в многослойном фильтре размещается над слоем песка. Однородность гранул по размеру (низкий коэффициент однородности) и их неправильная форма позволяют взвешенным частицам проникать в слой фильтрующего материала на большую глубину. Это приводит к увеличению грязеемкости фильтрующего слоя, продолжительности фильтроцикла, уменьшению сопротивления слоя. Небольшая плотность частиц гидроантрацита позволяет снизить расход воды на обратную промывку. Хорошо задерживает загрязнения слизисто-органического происхождения. Используется, как правило, в многослойных промышленных и муниципальных фильтрах.



Рис. 3.9. Гарнет

Гарнет – гранатовый песок, относящийся к классу алмадитов. Служит для удаления взвешенных частиц. Используется в качестве нижнего поддерживающего слоя. Обеспечивает высокие скорости потока в режиме сервиса. По фильтрующим характеристикам близок к кварцевому песку, но превосходит его по механической прочности, пористости слоя и химической стойкости. Применяется в многослойных фильтрах с высокой производительностью и грязеемкостью.



Рис. 3.10. Вirm

Вirm является эффективным и экономичным фильтрующим материалом, служащим для удаления из воды железа и марганца низких и средних концентраций. Действует как катализатор окисления двухвалентного железа в трехвалентное растворенным в воде кислородом. Красно-коричневые хлопья гидроксида железа (3) выпадают в осадок на гранулах фильтрующего материала и удаляются из фильтра обратной промывкой. Обезжелезивание с помощью материала Вirm возможно в интервале рН от 6,8 до 8,5. При более высоких значениях рН железо находится в трудноудаляемой коллоидной форме. Для эффективной деманганаии значение рН должно быть не менее 8,0. Материал не требует применения химических реагентов, регенерация осуществляется обратной промывкой. Используется в напорных и безнапорных фильтрах.



Рис. 3.11. Активированный уголь

Активированный уголь позволяет снизить содержание органических веществ и хлора, удалить запах, цвет, улучшить органолептические свойства воды. Регенерация сводится к периодическим обратным промывкам. Высокой сорбционной ёмкостью и стойкостью к истиранию обладает активированный уголь, изготовленный из скорлупы кокосов. Применяется в бытовых и промышленных фильтрах.

Manganese Greensand – фильтрующий материал из минерала глауконита. Служит для удаления железа, марганца и сероводорода. Суммарная концентрация железа и марганца в исходной воде не должна превышать 15 мг/л, сероводорода до 5 мг/л. Железо и марганец окисляются при контакте с высшими оксидами марганца, находящимися на поверхности зерен глауконитового песка. Сероводород окисляется до свободной серы, которая задерживается на поверхности гранул катализатора. Окисленное железо и марганец выпадают в осадок и вместе с серой удаляются обратной промывкой. Для восстановления окислительной способности катализатора применяется периодическая или непрерывная схема регенерации. В качестве химического реагента, восстанавливающего окислительную способность катализатора, используется раствор перманганата калия. Материал работает в диапазоне pH от 6,2 до 8,8.

3.6. Типы осветлительных фильтров. Эксплуатация осветлительного фильтра

Осветлительные фильтры можно классифицировать по следующим признакам: фракционному составу фильтрующего материала – насыпные и намывные; давлению – открытые и напорные; количеству фильтрующих слоев – однослойные и многослойные; числу параллельно работающих камер – однокамерные и многокамерные; способу фильтрования – однопоточные и двухпоточные. В схемах ВПУ котельных и ТЭС применяются в основном насыпные напорные однопоточные однокамерные фильтры с числом фильтрующих слоев от одного до двух, а также весьма перспективные напорные двухкамерные фильтры. Применение последних позволяет существенно сократить расход металла и площадь, необходимую для установки.

Напорный однопоточный фильтр (рис. 3.12) состоит из цилиндрического корпуса с приваренными к нему сферическими днищами.

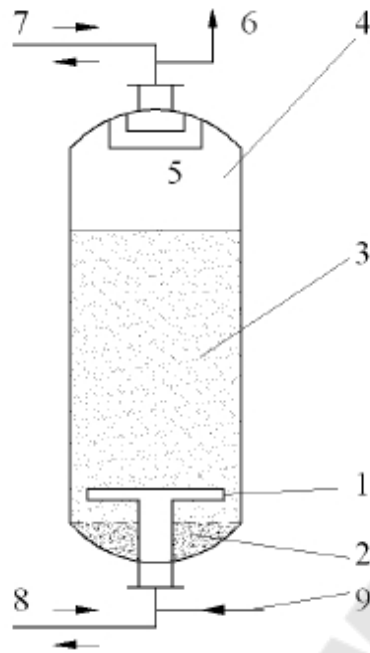


Рис. 3.12. Принципиальная схема вертикального
однопоточного механического фильтра:

- 1 – распределительное устройство; 2 – бетон; 3 – фильтрующий материал;
4 – водяная подушка; 5 – распределительное устройство; 6 – воздушник;
7 – подвод исходной воды и отвод промывной воды; 8 – выход осветленной
и подвод промывной воды; 9 – сжатый воздух

Внутри фильтра расположены слой фильтрующего материала и дренажно-распределительные устройства, необходимые для равномерного распределения и сбора воды по всей площади поперечного сечения фильтра. Верхнее дренажное устройство чаще всего оформляется в виде отбойного щита, гасящего энергию потока воды, а нижнее расположено на слое кислотоупорного бетона, заливаемого на нижнее днище фильтра, и выполнено в виде трубной системы, состоящей из коллектора с боковыми ответвлениями, снабженными для отвода воды специальными колпачками или щелевыми устройствами. Высота фильтрующего материала, загруженного в фильтр, составляет около одного метра. Часть полости фильтра остается свободной. Это необходимо для выравнивания скорости воды, поступающей на фильтрующий слой, и для возможности расширения слоя при его взрыхлении.

На ВПУ большой производительности для снижения площади, занимаемой механическими фильтрами и экономии металла применяют трех- и двухкамерные фильтры. Камеры в этих фильтрах работают параллельно.

Режим эксплуатации механических адгезионных фильтров заключается в обеспечении постоянства расхода воды, своевременном отключении на промывку и промывке. В эксплуатационных условиях фильтр часто отключают по достижении определенного перепада давления (примерно 0,2 МПа). Промывку фильтра от удержанной примеси ведут в течение 20 мин в направлении противоположном направлению воды. При промывке слой расширяется на 30–50 % и вследствие трения зерен между собой освобождается от удержанной примеси, которая с потоком воды выбрасывается из фильтра. В настоящее время промывочную воду направляют в осветлители.

Расход промывочной воды определяется по формуле:

$$g = i_{\text{пром}} F_{\text{ф}}, \quad (3.3)$$

где $i_{\text{пром}}$ – интенсивность промывки, составляющая в зависимости от размера фракций и высоты слоя от 12 до 15 кг/(с · м²); $F_{\text{ф}}$ – площадь поперечного сечения фильтра, м².

Для интенсификации процесса промывки под слой подают сжатый воздух, что одновременно позволяет ускорять процесс промывки и сокращать расход промывочной воды.

Промывку механических фильтров проводят осветленной водой, поэтому емкость баков осветленной воды должна учитывать кроме часового запаса также и объем воды, необходимой для промывки одного фильтра.

При расчете фильтрованной части предочистки следует иметь в виду, что на ВПУ с осветлителями количество устанавливаемых механических фильтров выбирается из расчета скорости фильтрования 10 м/ч, а при прямоточной коагуляции – 5 м/ч. При этом необходимо предусматривать установку не менее трех фильтров (два в работе, один в регенерации), а также еще одного фильтра для перезагрузки фильтрующего материала при ремонте или осмотрах основных фильтров.

Глава 4. ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ

За последние годы происходит постепенное возрастание концентрации минеральных веществ во всех реках, протекающих через промышленные и плотно населенные области. В некоторых небольших реках из-за промышленной и хозяйственной деятельности человека солесодержание повысилось настолько, что воду этих рек в настоящее время следует считать солоноватой, а не пресной. Основными причинами постепенного повышения солесодержания рек является сброс в них высокоминерализованных шахтных и промышленных вод, а также сброс дренажных вод орошаемых земель. Вследствие этого задача обессоливания воды, в частности применяемой для целей тепловой и атомной энергетики, приобретает исключительно важное значение.

В настоящее время разработаны и используются способы частичного или полного обессоливания. Их можно классифицировать следующим образом: способы, основанные на изменении фазового состава воды (дистилляция, гелиоопреснение, вымораживание); мембранные (электродиализ, обратный осмос) и хемосорбционные способы (ионитное обессоливание). На электростанциях наибольшее применение нашли ионитное обессоливание и дистилляция. Мембранные способы используются лишь для частичного уменьшения минерального состава воды, так как получение этими способами глубокообессоленной воды, пригодной для питания современных котлов, до последнего времени считалось неэкономичным.

Итак, необходимо рассмотреть три метода обессоливания воды:

- ионитный;
- термический (дистилляция);
- мембранный (электродиализ, обратный осмос).

4.1. Физико-химические основы ионного обмена

Вода, прошедшая предочистку, практически не содержит в себе грубодисперсных примесей и в значительной степени освобождена от коллоидных. Однако основная часть примесей в истинно-растворенном состоянии остается в этой воде и должна быть удалена из нее. В настоящее время для этого применяют ионный обмен, а также мембранные и термический методы. Последний метод для получения во-

ды необходимого качества чаще всего используют в комплексе с ионным обменом.

Сущность ионного обмена заключается в использовании способности некоторых специальных материалов (ионитов) изменять в желаемом направлении ионный состав примесей воды. Процесс ионного обмена существенно отличается от процесса адсорбции тем, что если при адсорбции происходит лишь накопление вещества, сорбируемого из раствора на поверхности какого-либо материала, то при ионном обмене сорбция из раствора ионов одного вида обязательно сопровождается переходом ранее сорбированных ионов другого вида в раствор. Таким образом, при ионном обмене ионы одного вида заменяются ионами другого вида.

Способность ионитов к ионному обмену объясняется их строением. Любой ионит состоит из твердой основы (матрицы), на которую тем или иным способом нанесены специальные функциональные группы, способные при помещении ионита в раствор к образованию на поверхности ионита потенциалообразующих ионов, т. е. к возникновению заряда. Вследствие этого вокруг твердой фазы создается диффузный слой из противоположно заряженных ионов (противоионов). Появление потенциалообразующих ионов может происходить либо за счет адсорбции функциональными группами ионита из раствора ионов какого-либо знака заряда (например, $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$), либо диссоциации функциональных групп под действием молекул воды (например, $-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{H}^+$). В последнем случае противоионами, образующими диффузный слой, являются ионы, переходящие в раствор в процессе диссоциации. Ионы диффузного слоя обладают повышенным запасом кинетической энергии и могут выходить из диффузного слоя в раствор, но при этом из раствора в диффузный слой должны переходить ионы того же знака заряда. Таким образом, ионит можно представить как твердый электролит, неподвижная часть которого представляет одну его часть, а подвижные противоионы – другую (рис. 4.1).

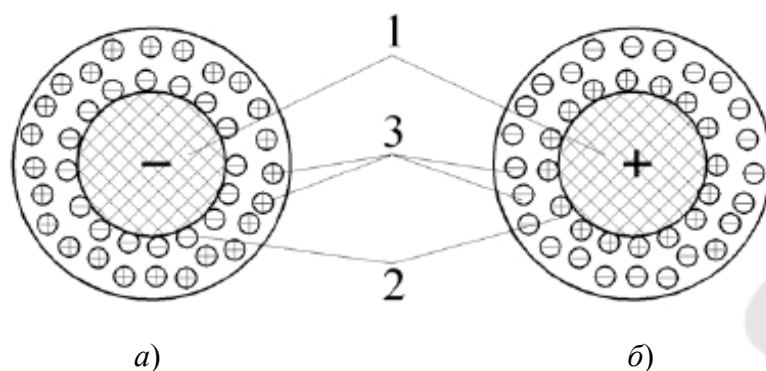


Рис. 4.1. Схема структуры зерна ионита:

а – катионит; *б* – анионит:

1 – матрица (твёрдый многоатомный каркас ионита);

2 – потенциалообразующие ионы
(связанные с каркасом не подвижные ионы активных групп);

3 – ионы диффузорного слоя (ограниченно подвижные ионы
активных групп, способные к обмену)

Следовательно, реакции ионного обмена подчиняются правилам, характерным для реакций обычных электролитов, в частности правилам эквивалентности обмена ионов и обратимости этого процесса. Кроме того, при ионном обмене большое значение имеют селективность и скорость установления ионообменного равновесия.

Эквивалентность обмена ионов заключается в том, что понижение концентрации какого-либо иона в растворе в результате протекания ионообменного процесса вызывает эквивалентное повышение концентрации другого иона, поступающего в раствор из ионита. Кажущиеся отступления от этого закона в некоторых случаях объясняются вторичными реакциями, в которые вступают переходящие в раствор ионы. Так, если в результате обмена ионов в раствор попадают ионы H^+ , то они могут реагировать с ионами HCO_3^- с образованием CO_2 . При этом концентрация ионов H^+ в растворе понижается, и создается впечатление неэквивалентности обмена ионов.

Обратимость процесса обмена ионов является одной из важнейших закономерностей, позволяющих экономично использовать ионообменный материал в технологических схемах. Преимущественное направление реакции ионного обмена определяется законом действующих веществ. При истощении ионита можно, повысив в растворе концентрацию первоначальных обменных ионов, сдвинуть реакцию ионного обмена в направлении восстановления ионита в исходное состояние, т. е. произвести регенерацию ионита.

Способность ионита к преимущественной сорбции одних видов ионов по сравнению с другими называется *селективностью*.

Селективность играет очень большую роль в технологии ионного обмена.

Физико-химическая сущность селективности при ионном обмене вытекает из закона Кулона.

4.2. Ионообменные материалы и их характеристики

Все известные ионообменные материалы по химическому составу можно разделить на две группы: минеральные и органические. Минеральные иониты практически не применяются на ТЭС из-за малой емкости поглощения и способности к разложению в кислой среде с выделением кремниевой кислоты.

В настоящее время на ТЭС в основном находят применение лишь специально синтезированные иониты органического происхождения. При синтезе ионитов необходимо создать матрицу и ввести в нее функциональные группы. Имеется несколько путей для этого, но в основном это осуществляется введением функциональных групп в молекулы какого-либо имеющегося нерастворимого в воде органического вещества или получением практически нерастворимого вещества с последующим введением в его молекулу функциональных групп. По первому пути синтеза получают различные марки сульфоглей. Для этого фракционированный уголь (бурый, антрацит) обрабатывают серной кислотой. При этом происходят процессы гумификации с образованием карбоксильных групп и сульфирования с образованием сульфогрупп.

Но основное направление синтеза состоит в получении ионитов на основе искусственных смол. Матрица такого ионита представляет собой пространственную сетчатую структуру из углеводородных цепей, которая может быть получена поликонденсацией или полимеризацией. В последние годы все чаще используют полимеризационные смолы, полученные на основе стирола.

Функциональные группы, которые придают материалу смолы ионообменные свойства, присоединяются к бензольным ядрам, замещая в них атомы водорода. Группы, придающие ионитам свойства катионитов: $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфогруппа), $-\text{COOH}$ (карбоксильная) и $-\text{OH}$ (фенольная). При контакте с водой функциональные группы катионитов диссоциируют с отщеплением ионов водорода, которые образуют

диффузный слой. Монофункциональные катиониты, содержащие сульфогруппы, являются *сильнокислотными*, а содержащие карбоксильные группы – *слабокислотными*. Имеются также полифункциональные катиониты, содержащие обе группы (например, сульфуголь). Характер группы существенно влияет на обменную емкость катионита в зависимости от рН. Сильнокислотные катиониты осуществляют обмен ионов в широкой области значений рН, тогда как слабокислотные в кислой области резко уменьшают способность ионов к обмену (уменьшается степень диссоциации функциональных групп).

Функциональными группами, придающими материалу смолы анионообменные свойства, являются различные аминогруппы ($\equiv\text{N}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$) и группы четырехзамещенного аммония ($-\text{NR}_3\text{OH}$). При присоединении первых трех групп образуются слабоосновные аниониты, а группа $-\text{NR}_3\text{OH}$ придает аниониту сильноосновный характер. Аминогруппы сорбируют ионы водорода с образованием комплексов $-\text{NH}_3^+ = \text{NH}_2^+$ (потенциалообразующих ионов) и последующим образованием диффузного слоя. Группа $-\text{NR}_3\text{OH}$ диссоциирует с переходом иона OH^- в диффузный слой. Слабоосновные аниониты успешно осуществляют ионный обмен лишь в кислых средах, тогда как у высокоосновных обмен анионов происходит в широкой области значений рН.

Качество ионитов определяется рядом физико-химических и технологических свойств, важнейшими из которых являются фракционный состав, насыпная плотность, химическая стойкость, механическая прочность, обменная емкость, кислотность или основность.

В технологии ионного обмена применяются иониты с диаметром зерен 0,3–2 мм. Коэффициент неоднородности засыпаемой в фильтр фракции ионита не должен превышать двух, аналогично условиям засыпки механических фильтров. Во влажном состоянии иониты набухают и увеличивают свой объем, что следует учитывать при заполнении фильтров. Степень набухания определяется коэффициентом $K_{\text{н}}$, значение которого зависит от материала ионита, ионной формы, рН и других факторов и составляет 1,05–2.

При эксплуатации иониты подвергаются механическим нагрузкам (сдавливанию, трению), поэтому они частично истираются, повышается концентрация мелких частиц и, как следствие этого, возрастает гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя. Поэтому к ионитам предъявляется требование достаточной механической

прочности, которое задается через коэффициент истираемости, определяемый как потеря массы в процентах за год. Механически прочные иониты должны иметь коэффициент истираемости не более 0,5 %/год.

Химическая стойкость ионитов выражается в их способности противостоять растворяющему действию воды и ее примесей. Под действием среды может также происходить пептизация ионитов, т. е. переход их в коллоидный раствор. Химическая стойкость ионитов зависит от рН среды, природы и концентрации растворенных в ней ионов и, что особенно важно, от температуры, с повышением которой стойкость снижается. Это обстоятельство является основным препятствием, не позволяющим повышать температуру на ионообменных фильтрах свыше 313 К.

Обменная емкость является важнейшей технологической характеристикой ионитов. Она выражается количеством ионов, поглощенных единицей массы (моль/дм³) или единицей объема (моль/дм³) ионита. Различают полную обменную емкость, емкость «до проскока» и рабочую. Обменная емкость, определенная в момент выравнивания концентрации поглощаемого иона в воде и фильтрате, называется полной. Если фильтрование заканчивается в момент проскока поглощаемого иона (концентрация его в фильтрате близка к нулевой), то обменная емкость ионита определяется как емкость «до проскока». Однако в эксплуатации фильтрование часто прекращается в момент, когда концентрация определенного поглощаемого иона в фильтрате составляет некоторое (весьма малое) значение.

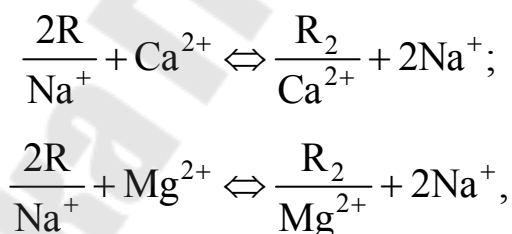
В этом случае обменная емкость ионита определяется как рабочая, которая чаще всего настолько мало отличается от емкости «до проскока», что их можно принимать равными друг другу. Обменная емкость зависит от многих факторов, в том числе от условий регенерации, ионной формы, природы поглощаемых ионов, значения рН воды, скорости потока воды, геометрических характеристик слоя.

Процесс ионного обмена имеет циклический характер. По истощении ионита требуется восстановление его обменной способности – регенерация, при которой используется обратимость процесса обмена ионов. Для этого через истощенный слой ионита пропускается регенерационный раствор, содержащий первоначальные обменные ионы.

4.3. Технология ионного обмена

В технологии водоподготовки для удаления определенных ионов из воды применяют два процесса: катионирование – удаление катионов и анионирование – удаление анионов. В зависимости от обменного иона процессы и аппараты получают названия: Н-катионирование, Н-катионный фильтр; ОН-анионирование, ОН-анионный фильтр и т. п. Соответственно называется и фильтрат, полученный в этих процессах: Н-катионированная вода; ОН-анионированная вода и т. п. Процессы катионирования воды могут иметь вполне самостоятельное значение (для умягчения воды), в то время как процессы анионирования применяются лишь в комплексе с катионированием (в схемах обессоливания воды). Процессы ионирования осуществляют в различных аппаратах, но наибольшее распространение получили насыпные ионитные фильтры.

Na-катионирование. Этот процесс применяется для умягчения воды и имеет самостоятельное значение при подготовке воды малой щелочности для котлов низкого давления и подпитки воды теплосетей. При Na-катионировании воду пропускают через слой катионита, находящегося в исходном состоянии в Na-форме. При этом процессе происходит удаление из воды ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в обмен на эквивалентное количество ионов Na^+ , согласно следующим реакциям:



где R – комплекс матрицы и функциональной группы без обменного иона (его принято считать одновалентным).

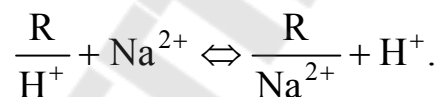
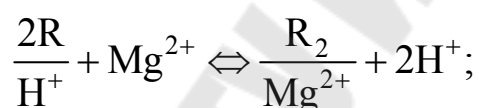
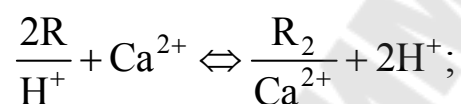
Из приведенных реакций видно, что анионный состав воды при Na-катионировании остается постоянным, поэтому и суммарная концентрация катионов, участвующих в этом процессе, также остается постоянной. Однако массовая концентрация катионов в растворе несколько возрастает, поскольку эквивалентная масса иона натрия выше эквивалентных масс ионов кальция и магния. Так, при обмене ионов Ca^{2+} на ионы Na^+ солесодержание воды возрастает в 46/40 раз, поскольку вместо одного сорбированного иона Ca^{2+} в раствор посту-

пают два иона Na^+ . Тот же пересчет при сорбции ионов магния даст увеличение содержания в 46/24 раза.

Таким образом, содержание Na-катионированной воды несколько выше содержания исходной. Поскольку при Na-катионировании не происходит изменения анионного состава примесей воды, щелочность ее не изменяется. Остаточная жесткость фильтрата определяется условиями регенерации катионита и в лучшем случае составляет не более 5 мкмоль/дм³.

Регенерация истощенного катионита производится пропуском через него раствора поваренной соли.

Н-катионирование. Назначением Н-катионирования является удаление всех катионов из воды с заменой их на ионы водорода. Оно применяется в схемах совместно с другими процессами ионирования. Обмен катионов при Н-катионировании протекает согласно реакциям:



Все катионы, поступающие вместе с водой на фильтрующий слой, сорбируются в начале процесса в верхних участках этого слоя. Однако по мере срабатывания части слоя катионы, обладающие большей селективностью, вытесняют сорбированные на этом участке катионы, обладающие меньшей сорбционной способностью, и последние сорбируются на последующих по ходу воды участках фильтрующего слоя. Таким образом, образуются зоны поглощения катионов. Ближе к нижней границе слоя располагается зона поглощения ионов Na^+ , над ней – смешанная зона поглощения Mg^{2+} и Na^+ , а еще выше – зона поглощения Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ . Суммарная ширина этих зон определяет высоту рабочей зоны катионита. Над ней располагается зона истощенного катионита, а под ней – свежего катионита. При работе Н-катионитного фильтра наблюдаются два периода. В первом периоде происходит полное поглощение всех катионов до момента достижения зоной поглощения ионов Na^+ нижней границы слоя ка-

тионита (до проскока Na^+). До этого момента на каждый эквивалент поглощенных из раствора ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ в раствор поступает один эквивалент ионов H^+ . Выделяющиеся в воду ионы водорода реагируют с бикарбонат-ионом:



Таким образом, при Н-катионировании одновременно с основным процессом происходит разрушение бикарбонатной щелочности воды. Фильтрат приобретает кислотность, равную остаточной концентрации ионов H^+ .

Регенерация Н-катионитного фильтра производится 1–1,5-процентным раствором серной кислоты, как более дешевой и удобной в эксплуатации.

Серьезным ограничением при регенерации серной кислотой является возможное загипсовывание катионита в результате образования CaSO_4 . Это обстоятельство заставляет ограничивать крепость регенерационного раствора или осуществлять двухступенчатую регенерацию. В этом случае регенерация производится сначала 0,75-процентным раствором кислоты, а затем, когда основная масса ионов уже вытеснена, 5–6-процентным раствором кислоты. Однако такая схема регенерации создает известные неудобства при эксплуатации. Другим мероприятием для предотвращения выпадения гипса является ограничение времени контакта регенерационного раствора с катионитом.

Существенно снижается расход реагента при применении противоточной регенерации Н-катионитных фильтров (рис. 4.2). В этом случае раствор кислоты концентрацией 0,75–1,0 % пропускается в направлении, противоположном потоку воды, и отводится через дренажную систему, расположенную ниже верхней границы слоя на 0,2–0,5 м. Отмывку ведут в том же направлении, что и пропуск кислоты, причем отмывка следует сразу же за пропуском регенерационного раствора с целью скорейшей эвакуации этого раствора из фильтрующей слоя. Затем производят взрыхление верхней части слоя. Эта часть слоя не подвергается регенерации и не участвует в процессе ионного обмена. Ее роль сводится к удержанию той небольшой части грубодисперсных веществ, которые могут попасть на Н-катионитный фильтр с осветленной водой.

Противоионный эффект заметно проявляется при Н-катионировании вод со значительным содержанием ионов SO_4 и Cl . Более то-

го, при Н-катионировании таких вод на слабокислотных катионитах вследствие резкого понижения значения рН снижается обменная емкость этих катионитов за счет подавления диссоциации таких групп, как $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$.

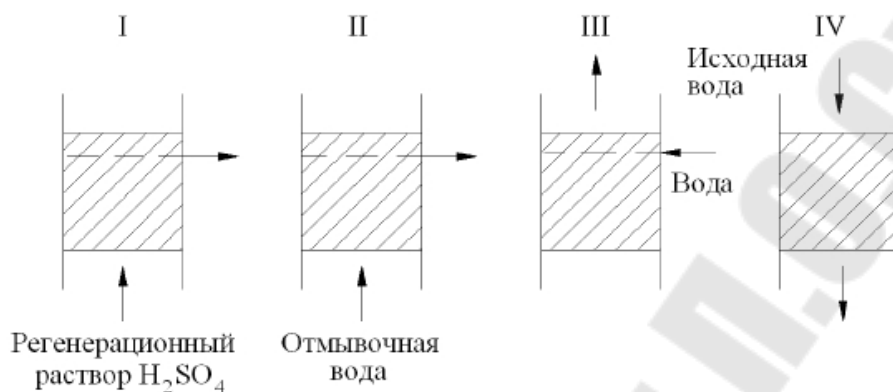


Рис. 4.2. Технологическая схема противоточной регенерации Н-катионитных фильтров:

I – пропуск раствора кислоты; II – отмывка; III – взрыхление верхнего слоя; IV – рабочий цикл

Конструктивные затруднения в осуществлении чисто противоточной регенерации привели к созданию схемы ступенчато-противоточной регенерации фильтров, которая является промежуточным вариантом между прямоточной и противоточной регенерациями. Согласно этой схеме, раствор реагента пропускается последовательно через два отдельных отсека, загруженных различным количеством ионита, как это делается при прямоточной регенерации.

При этом ионит в верхнем отсеке регенерируется лучше, чем в нижнем. Пропуск же воды осуществляется сначала через нижний отсек, а затем через верхний. Эта система регенерации позволяет получить более качественную очистку при сокращении на 30–40 % количества реагента на регенерацию. Более эффективна регенерация при применении двухпоточно-противоточных фильтров со средней дренажной системой. При этом часть регенерационного раствора подается снизу противотоком, а одновременно другая часть раствора – сверху прямотоком. Отвод регенерационного раствора производится через среднюю дренажную систему (рис. 4.3). Взрыхление всего слоя в таком фильтре производится потоком воды снизу вверх с отводом воды через верхнюю дренажную систему. Такая регенерация позволяет получить воду очень высокого качества.

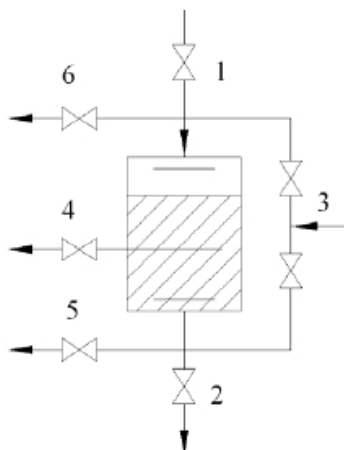
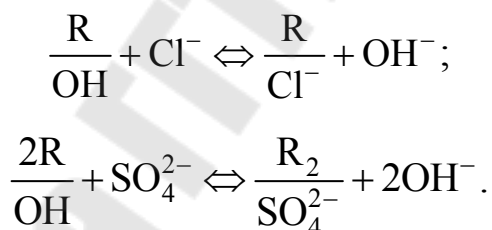


Рис. 4.3. Принципиальная схема двухпоточно-противоточного фильтра:
 1 – подвод обрабатываемой воды; 2 – отвод фильтрата; 3 – подвод регенерационного раствора; 4 – отвод регенерационного раствора;
 5 – подвод воды для взрыхления; 6 – отвод взрыхляющей воды

Анионирование воды производится с целью удаления из нее анионов; при сочетании анионирования с катионированием происходит удаление из воды как анионов, так и катионов, т. е. химическое обессоливание воды. При фильтровании через слой анионита происходит сорбция анионов согласно следующим реакциям:



Переход в воду ионов OH^- приводит к повышению ее рН, что, в свою очередь, сопровождается диссоциацией слабых кислот H_2CO_3 и H_2SiO_3 и переводу их в ионное состояние.

Следует заметить, что при анионировании кислой воды возможность повышения концентрации ионов OH^- в воде исключается, так как эти ионы при переходе в воду связываются ионами водорода.

Регенерация анионитных фильтров производится обычно 4-процентным раствором NaOH. Остаточное содержание ионов кремниевой кислоты зависит от условий регенерации фильтра. При прямоточной регенерации получения воды с кремнесодержанием 0,1–0,15 мг/дм³ SiO_3^{2-} удельный расход щелочи должен более чем в 5 раз превышать стехиометрический (5,6 моль/моль против 1 моль/моль). В настоящее

время для анионитов применяют противоточную и ступенчато-противоточную схемы регенерации, позволяющие существенно (на 30–40 %) уменьшить расход реагента. По схеме ступенчато-противоточной регенерации (рис. 4.4) раствор реагента пропускается последовательно через два отсека, загруженных различным количеством анионита: в нижнем 70–75 %, в верхнем 25–30 %. В этом же направлении пропускается отмывочная вода. По окончании отмывки фильтр переключается на анионирование, при котором вода проходит сначала через нижний отсек, а затем через наиболее хорошо отрегенированный ионит верхнего отсека. При загрузке обоими отсеками высокоосновным анионитом остаточное кремнесодержание, равное $0,1 \text{ мг/дм}^3 \text{ SiO}_3^{2-}$, может быть обеспечено при удельном расходе NaOH в пределах 2–2,5 моль/моль.

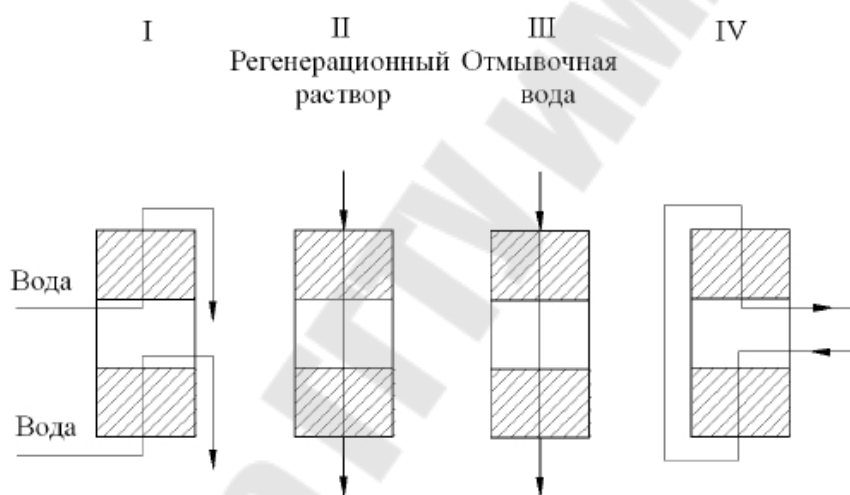


Рис. 4.4. Технологическая схема ступенчато-противоточной регенерации:
 I – взрыхление; II – пропуск регенерационного раствора; III – отмывка;
 IV – рабочий цикл

Основной задачей при использовании ОН-анионитных фильтров с высокоосновным анионитом в схемах обессоливания является удаление кремниевой кислоты из воды, поэтому чрезвычайно важно для повышения емкости анионита по кремниевой кислоте уменьшать содержание более селективного бикарбонат-иона в воде, поступающей на ионирование. В схемах ВПУ это осуществляется путем десорбции CO_2 из кислой Н-катионированной воды в деаэраторах или декарбонизаторах.

4.4. Перспективные технологии водоочистки

Противоточная технология ионирования

Она заключается в пропуске через ионит регенерационного раствора и обрабатываемой воды в противоположных направлениях. Эффект улучшения качества фильтрата при противоточном методе регенерации достигается за счет того, что выходные слои ионита, обеспечивающие качество очистки воды, регенерируются свежими порциями реагента при большом превышении стехиометрии, что гарантирует высокое качество получаемой воды даже при ограниченном количестве подаваемого реагента (удельный расход поваренной соли на кубический метр не более 1,5; кислоты – 1,8–2,2 моля; щелочи – 1,5–2,0 моля). При этом при прохождении регенерационного раствора в более истощенные верхние слои создается оптимальный градиент концентрации десорбируемых ионов в растворе и в слое ионита, исключается повторная сорбция-десорбция, имеющая место при прямоточной регенерации.

Получение фильтрата высокого качества позволяет исключить промежуточные ступени в технологической схеме, что и определяет сокращение количества фильтров и объема применяемых ионитов. Для реализации преимуществ противоточной регенерации необходимо выполнение одного из основных требований к конструкции фильтра – обеспечения неподвижности выходных слоев ионита для исключения перемешивания наиболее отрегенированных выходных слоев ионита, обеспечивающих высокое качество фильтрата, с менее отрегенированными.

Замена прямоточных фильтров на противоточные дает возможность сократить:

- расходы реагентов в 1,5–2 раза;
- объемы потребления воды на собственные нужды в 2 раза;
- количества фильтровального оборудования в 3 раза;
- объемы ионообменных смол в 2,5 раза.

Назначение и область применения

Противоточные ионитные фильтры предназначены для работы в водоподготовительных установках химического обессоливания и

умягчения воды на ТЭС и АЭС в качестве катионитных и анионитных фильтров первой и второй ступеней.

Параметрический ряд

ФИПр-2,0-0,6; ФИПр-2,6-0,6; ФИПр-3,0-0,6; ФИПр-3,4-0,6.

Особенности конструкции

В качестве фильтрующих элементов в конструкциях среднего и нижнего распределительных устройств (СРУ, НРУ) выбран фильтр ФЭЛ-0,4-27-1-Н, изготовленный из нержавеющей стали с высокой пропускной способностью – $2,9 \text{ м}^3/\text{ч}$ и надежностью.

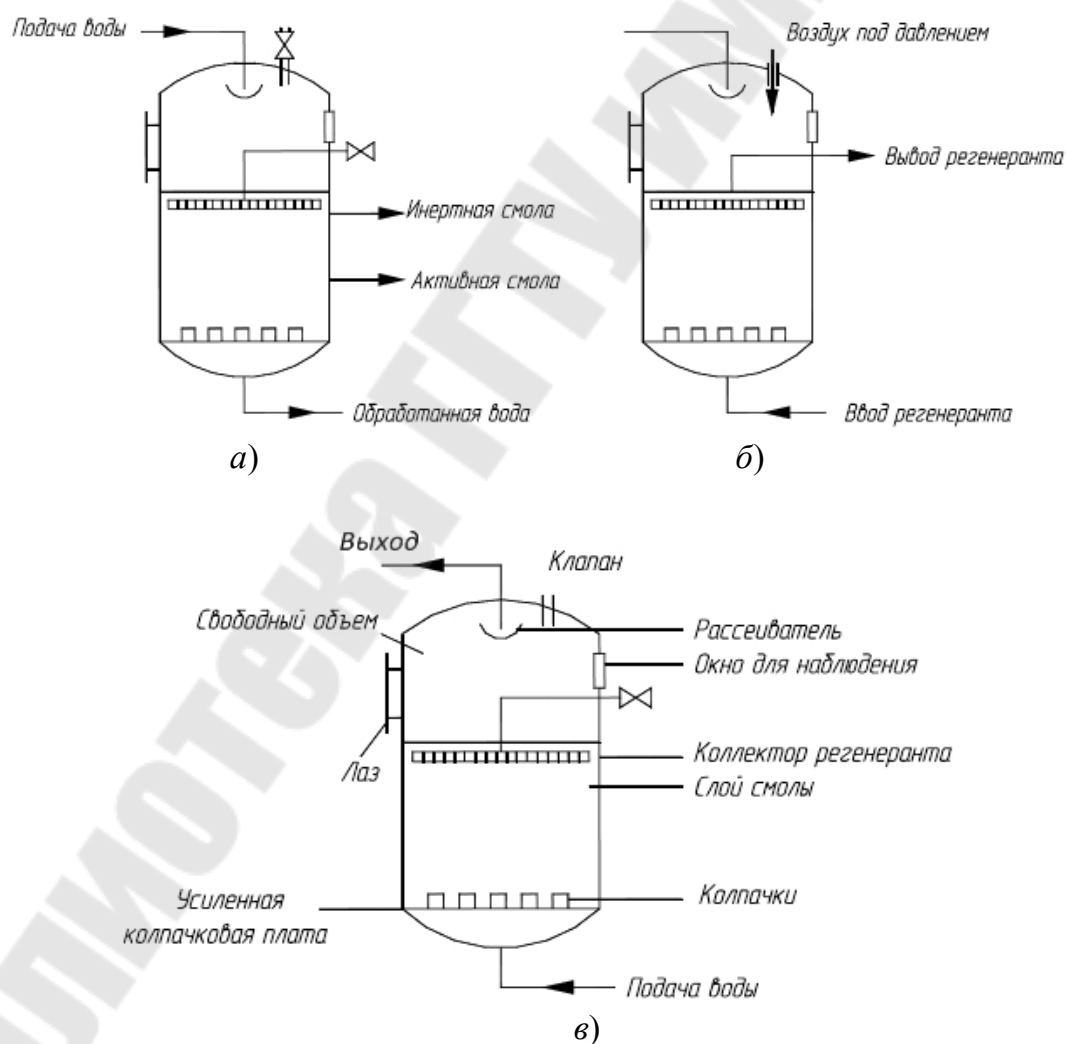


Рис. 4.5. Фильтр с противоточной регенерацией:
а – работа; б – регенерация; в – взрыхление

Фильтр спроектирован с большим свободным объемом, что позволяет смоле свободно расширяться во время взрыхления. Взрыхление в каждом цикле нарушает распределение слоев смолы, что приводит к серьезному ухудшению качества обработанной воды. В зависимости от перепада давления взрыхление производится раз в каждые 20–50 циклов. После взрыхления необходимо произвести двойную регенерацию.

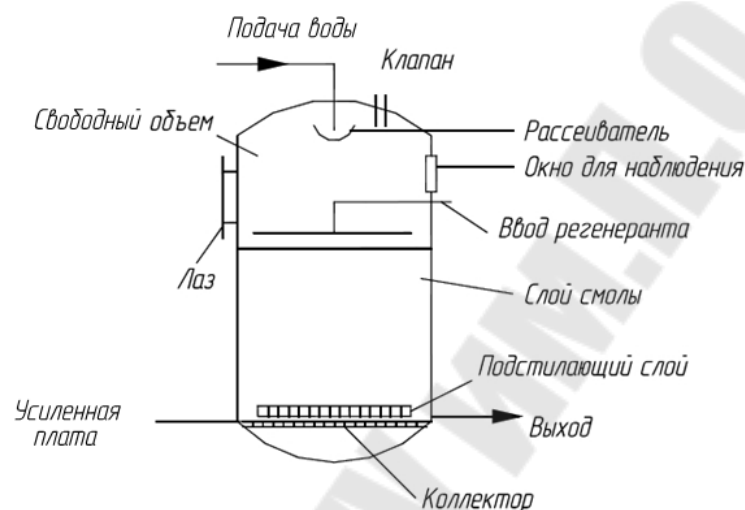


Рис. 4.6. Фильтр с прямоточной регенерацией

Конструкция фильтра проста. Верхняя распределительная система представляет собой простой рассеиватель. Значительный свободный объем (от 50 до 100 % от объема загрузки) обеспечивает возможность увеличения объема смолы при взрыхлении. Взрыхление необходимо для удаления с поверхности слоя смолы мелочи, которая приводит к повышению перепада давления. Работа системы практически не зависит от наличия взвешенных твердых частиц в исходной воде.

В качестве нижнего дренажного устройства может быть использована плата с колпачками или система лучей со щелями или с встроенными колпачками. Эта дренажная система часто погружается в слой антрацита или кварцевого песка.

Глава 5. ТЕРМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДЫ

5.1. Метод дистилляции

Очистка (опреснение) вод с высоким содержанием солей, включая морские, а также переработка высокоминерализованных сбросных растворов в целях защиты окружающей среды и выделения ценных компонентов для повторного использования – важнейшие научно-технические проблемы. Обработка высокоминерализованных вод и растворов может осуществляться, во-первых, удалением из воды растворенных примесей, что реализуется, как правило, без фазовых переходов растворителя (воды) в парообразное или твердое состояние; во-вторых, методом извлечения из раствора молекул H_2O , основанным на изменении их агрегатного состояния (методом дистилляции).

При нагревании водных растворов молекулы воды приобретают энергию, превышающую силы молекулярного притяжения, и выносятся в паровое пространство. Когда давление насыщенного пара H_2O становится равным внешнему давлению, вода начинает кипеть. Ионы и молекулы растворенных веществ, содержащихся в воде и находящихся в гидратированном состоянии, не имеют такого запаса энергии и переходят в пар при невысоких давлениях в весьма незначительном количестве. Таким образом, организовав процесс кипения водных растворов, можно разделить растворитель (воду) и содержащиеся в ней примеси. Дистилляция (термическое обессоливание) реализуется в испарительных установках (рис. 5.1), в которых вода за счет получения теплоты от подводимого в нагревательную систему первичного пара превращается во вторичный пар, который затем конденсируется. Первичный пар обычно отбирается от паровой турбины. Вещества, загрязняющие воду, остаются в объеме испаряемой воды и удаляются из испарителя с отводимой (продувочной) водой. Дистиллят – конденсат вторичного пара – содержит лишь незначительное количество нелетучих примесей, поступающих в него за счет капельного уноса испаряемой воды (концентрата).

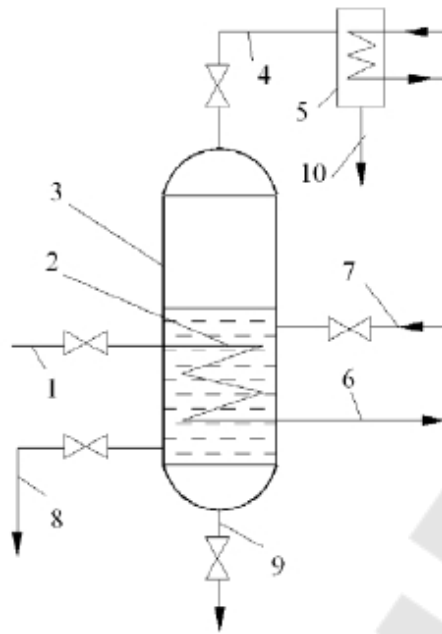


Рис. 5.1. Принципиальная схема испарительной установки:

- 1 – линия подвода первичного пара; 2 – греющая секция;
 3 – корпус испарителя; 4 – линия отвода образующегося (вторичного) пара;
 5 – конденсатор; 6 – линия отвода конденсата первичного пара;
 7 – линия подвода питательной воды; 8 – линия продувки;
 9 – линия опорожнения; 10 – линия отвода дистиллята

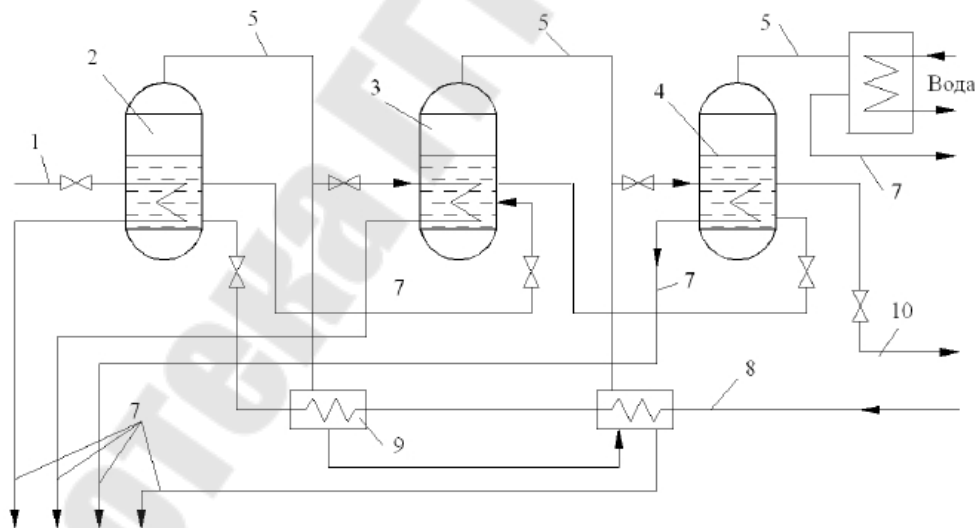


Рис. 5.2. Схема треступенчатой установки с последовательным питанием:

- 1 – линия подвода греющего пара; 2–4 – испаритель соответственно 1–3-й ступеней; 5 – линия отвода вторичного пара; 6 – конденсатор;
 7 – линия отвода конденсата; 8 – линия подвода питательной воды;
 9 – подогреватель питательной воды; 10 – продувочная линия

Питание многоступенчатой установки может осуществляться по параллельной схеме с питанием каждого испарителя из общего коллектора, но чаще – по последовательной схеме, как показано на рис. 5.2. При этом всю питательную воду подают в первую ступень установки, а затем после частичного испарения вода перетекает в следующую ступень, а из последней сбрасывается в дренаж или в доупариватель, если не допускается сброс продувочных вод. При такой схеме концентрация растворенных в выпариваемой воде веществ во всех, кроме последней, ступенях ниже, чем при параллельном питании за счет увеличения продувки из них при одном и том же значении конечной продувки. В то же время потери теплоты с продувочной водой уменьшаются. Многоступенчатые испарительные установки обычно используются на ТЭЦ с большими общими и внешними потерями пара и конденсата. Одноступенчатые испарительные установки применяются на КЭС при небольших потерях (1–3 %) и включаются в схемы переработки сточных вод ВПУ при запрещенных сбросах.

Для испарительных установок мгновенного вскипания, называемых также адиабатными или «флеш», не требуется высокое качество питательной воды, так как в этих установках процесс испарения воды при вскипании осуществляется без передачи теплоты через поверхность.

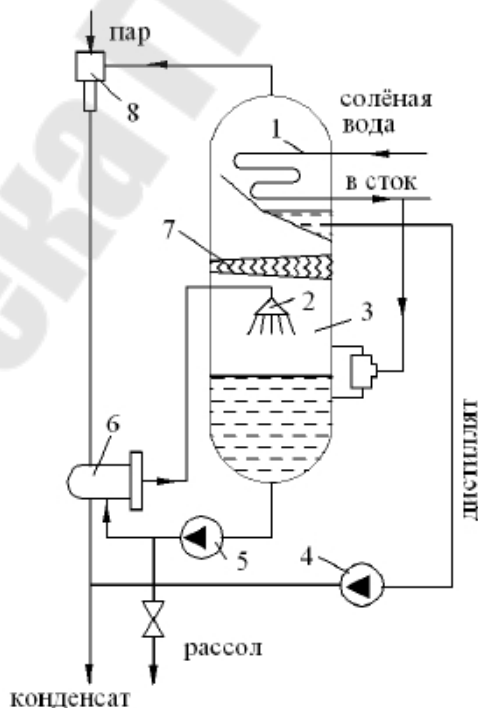


Рис. 5.3. Одноступенчатый испаритель мгновенного вскипания

Вскипание воды в камере испарения происходит за счет ее предварительного подогрева до температуры, превышающей на несколько градусов температуру насыщения. Так как температура насыщения непосредственно зависит от давления насыщения, то при осуществлении вскипания при давлении ниже атмосферного (при вакууме определенной глубины) можно организовать работу испарителей рассматриваемого типа при температуре менее 100 °С, что снижает вероятность накипеобразования.

Одноступенчатый испаритель мгновенного вскипания с принудительной циркуляцией (рис. 5.3) работает следующим образом. Исходная вода поступает в конденсатор 1, после которого часть ее направляется в камеру испарения 3. Циркуляционный насос 5 забирает воду из камеры испарения и прокачивает ее через подогреватель 6, возвращая воду через сопло 2 в корпус испарителя. При отсосе неконденсирующихся газов паровым эжектором 8 определяется снижение давления в камере ниже давления насыщения пара, вследствие чего происходит испарение с поверхности капель и зеркала. Сепарация капель влаги осуществляется в устройстве 7. Дистиллят откачивается из испарителя насосом 4, его количество в одноступенчатых установках примерно равно количеству конденсирующегося греющего пара.

5.2. Предотвращение накипеобразования в испарительных установках физическими методами

Опыт эксплуатации испарителей при питании солоноватыми или солеными водами показывает на серьезные затруднения, возникающие из-за быстрого образования накипи на теплопередающих поверхностях, снижения коэффициента теплопередачи и уменьшения эффективности работы испарителей.

Нарастание плотного слоя кристаллических отложений происходит из пересыщенного раствора в результате роста существующих на поверхности кристаллов (первичное накипеобразование), а также вследствие адгезии и адсорбции тонкодисперсных частиц, уже образовавшихся в объеме испаряемой воды (вторичное накипеобразование).

Как правило, накипеобразование обоих видов протекает одновременно, однако возникновение кристаллического зародыша на микронеровностях поверхности требует меньшей затраты энергии, чем в толще воды, и поэтому более вероятно. Зародышевые кристаллы по-

степенно становятся видимыми невооруженным глазом. Формирование накипи на поверхности можно представить следующим образом: образование зародышевых кристаллов в углублениях микронеровностей металла; возникновение образований типа кораллового кустика; заполнение промежутков между разветвлениями «кустика» мелкими частицами твердой фазы, образовавшейся в растворе и транспортируемой к теплопередающей поверхности.

Методы борьбы с накипеобразованием в испарителях можно подразделить на физические, химические и физико-химические, кроме того, возможно использование для уменьшения накипеобразования специальных конструкций и материалов для испарителей.

Безреагентные методы. *Метод контактной стабилизации* предложен Ланжелье и назван так из-за отсутствия при его использовании выделения твердой фазы на теплопередающей поверхности. Он основан на том, что энергия образования кристаллов на нерастворенных частицах примеси меньше, чем энергия самопроизвольного возникновения центров кристаллизации. Кристаллизация на веществе-стабилизаторе протекает при меньшем пересыщении раствора. За счет множества центров кристаллизации происходит осаждение избыточного сверх растворимости количества накипеобразователей. В качестве стабилизатора применяют дробленые материалы: известняк, мрамор, естественную накипь и песок, через фильтрующий слой которых циркулирует испаряемая вода. Высота фильтра должна составлять 1,8–2 м, скорость подъема рассола во избежание уноса стабилизирующего материала не должна превышать 35 м/ч. Применение контактной стабилизации позволяет уменьшить количество накипи в испарителе на 80–90 %, но конструкционное воплощение этого процесса достаточно сложно.

Метод кристаллизационной затравки является частным случаем контактной стабилизации и основан на добавлении в испаряемую воду тонкодисперсных порошков. Ранее считалось, что применение данного метода эффективно только в случае идентичности кристаллической структуры присадки и накипеобразующего соединения. Однако в условиях, когда основным накипеобразователем является сульфат кальция и с помощью насоса осуществляется непрерывная рециркуляция затравки, химический и кристаллографический ее составы не имеют существенного значения, важна лишь дисперсность присадки. Ее частицы быстро покрываются CaSO_4 и далее действуют как кристаллически идентичная структура. Необходимая концентра-

ция присадки составляет 8–10 г/дм³. В качестве затравки используют мел, измельченную известь, магнезию.

Недостаток метода – неизбежное прикипание затравки и накипи к теплопередающей поверхности, работающей в режиме кипения, поэтому этот метод можно применять главным образом в некипящих испарителях.

Магнитная обработка морской воды заключается в прокачивании ее через аппарат, в котором создается магнитное поле. Известно, что магнитными аппаратами оснащены некоторые установки, которые в тех случаях, когда солесодержащая вода нестабильна, т. е. пересыщена по CaCO₃, работают эффективно. Содержащиеся в природных водах, которые транспортируются по стальным трубам, ферромагнитные продукты коррозии и коллоидные частицы, обладающие электрическим зарядом и магнитным моментом, накапливаются в магнитном поле, создаваемом магнитным аппаратом. Увеличение концентрации твердой микрофазы в зазоре магнитного аппарата способствует кристаллизации карбоната кальция из нестабильной воды в ее объеме, в результате чего уменьшается скорость образования накипи, но увеличивается концентрация шлама при дальнейшем нагреве и испарении воды, подвергнутой магнитной обработке. Так как химический и дисперсный составы примесей природной воды меняются по сезонам и районам, а степень пересыщения воды по CaCO₃ зависит также от температуры, то эффективность магнитной обработки может изменяться в широких пределах вплоть до нулевых значений, в зависимости от совпадения факторов, влияющих на процесс. Это подтверждается противоречивыми результатами, полученными при эксплуатации магнитных аппаратов в схемах тепловых сетей и котельных.

Ультразвуковая обработка при испарении воды может создавать за счет упругих механических колебаний среды условия значительных энергий, приводящие к нарушению кинетики кристаллизации в пристенном слое. Действие ультразвуковых волн на поверхность нагрева может возбуждать на границе кристаллических связей с поверхностью знакопеременные изгибные усилия, вызывающие в конечном счете отслаивание накипи. Механизм воздействия ультразвука на накипеобразование окончательно не установлен.

5.3. Предотвращение накипеобразования в испарительных установках химическими, конструктивными и технологическими методами

Химические методы. Стабилизацию подкислением применяют для предупреждения образования накипи карбоната кальция и гидроксида магния на теплопередающих поверхностях.

Для обработки морской воды предпочтительнее использовать соляную кислоту, так как серная кислота увеличивает содержание сульфат-ионов, что при нарушении дозировки может привести к выпадению сульфата кальция. Доза кислоты зависит от щелочности питательной воды, температуры процесса дистилляции и кратности упаривания и составляет обычно 70–90 % щелочности исходной воды. Передозировка кислоты может вызвать коррозию конструкционных материалов испарительной установки с водородной деполяризацией, в связи с чем необходим тщательный контроль за процессом дозирования. Применение бисульфата натрия аналогично подкислению, так как в результате диссоциации NaHSO_4 образуются ионы водорода.

Доза бисульфата для испарителей, работающих на океанской воде ($\text{Щ}_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) при температуре 79 °С, равна 240 мг/дм³ ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³).

Для подкисления можно использовать хлорное железо, при этом наряду с ионами водорода при гидролизе образуется взвесь гидроксида железа, частицы которого служат центрами кристаллизации накипеобразователей. По экспериментальным данным, при работе на океанской воде расход хлорного железа должен составлять 100 мг/ дм³ для вакуумных испарителей и 200 мг/ дм³ для испарителей при давлении выше атмосферного.

Физико-химические методы. В основе рассматриваемых методов лежит применение химических реагентов – поверхностно-активных веществ, вводимых в испаряемую воду в настолько малом количестве (1–20 мг/ дм³), что реакция их с примесями воды не играет существенной роли. Эффективность таких присадок обусловлена тем, что вследствие их большой поверхностной активности кристаллизация накипеобразователей на поверхности нагрева резко снижается. Поверхностно-активные вещества адсорбируются в виде мономолекулярной пленки на поверхности зародышевых кристаллов, либо препятствуя росту кристаллов, либо затрудняя адгезию их на поверхности.

Сильными стабилизирующими пептизирующими свойствами, способными предотвращать коагуляцию частиц в широком диапазоне

содержания твердой фазы, характеризуются некоторые вещества – антинакипины, образующие сетчатую гелеобразную структуру и присутствующие в растворе обычно в виде мицелл и микромолекул (полиметакриловые кислоты, лигнины и др.).

Помимо перечисленных реагентов, являющихся главным образом стабилизаторами, используются также некоторые комплексообразователи, например гексаметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_6$ и некоторые другие полифосфаты, и для стабилизационной обработки пресной охлаждающей воды. После успешных испытаний гексаметафосфата натрия в вакуумных испарителях при температуре 50–55 °С он был рекомендован в качестве компонента комплексной противонакипной присадки в смеси с дубильным экстрактом. Антинакипины должны обладать устойчивостью в условиях длительного кипячения испаряемой воды, а так как полифосфаты характеризуются невысокой термической устойчивостью, то их обычно применяют при температуре до 55 °С.

При высокой температуре (до 120 °С) и большой жесткости воды хороший эффект дало применение антинакипных реагентов, содержащих в различных соотношениях такие компоненты, как производные лигнин-сульфоновой кислоты, полиакриловую кислоту, соли ЭДТК (трилон Б), танины, сульфанол, вещества ОП-10 и ОС-20 и др. Для широкого внедрения присадок такого типа необходима дальнейшая работа по выявлению оптимальных антинакипинов и организация их производства.

Применение рассмотренных методов по предотвращению образования накипи в испарительных установках не позволяет обходиться без удаления (очистки) накипи с поверхностей аппаратов. К основным методам очистки относится самоочищение – частичное отделение накипи с поверхностей нагрева вследствие разности коэффициентов линейного расширения нагревательных элементов и слоя накипи при резком изменении температуры, создаваемом закачкой холодной воды в аппарат и прекращением подачи пара в нагреватель; химическая очистка с применением реагентов, которые широко используются в теплоэнергетике, а именно соляной кислоты, органических кислот (лимонной, уксусной и др.), комплексообразующих реагентов типа ЭДТК и композиций на их основе; механическая или ручная очистка.

Конструктивные и технологические методы ограничения накипнеобразования применяются прежде всего в испарительных установках с вертикальнотрубными греющими секциями. Примером конст-

руктивного метода служит испаритель с вынесенной зоной кипения (рис. 5.4). Он отличается от обычных тем, что над верхней трубной доской греющих секций располагается подъемная труба с определенной (2–3 м) высотой столба испаряемой воды, создающей избыточное давление по сравнению с давлением, соответствующим температуре насыщения. Поэтому вода начинает закипать только в подъемной трубе-расширителе, что облегчает борьбу с накипеобразованием.

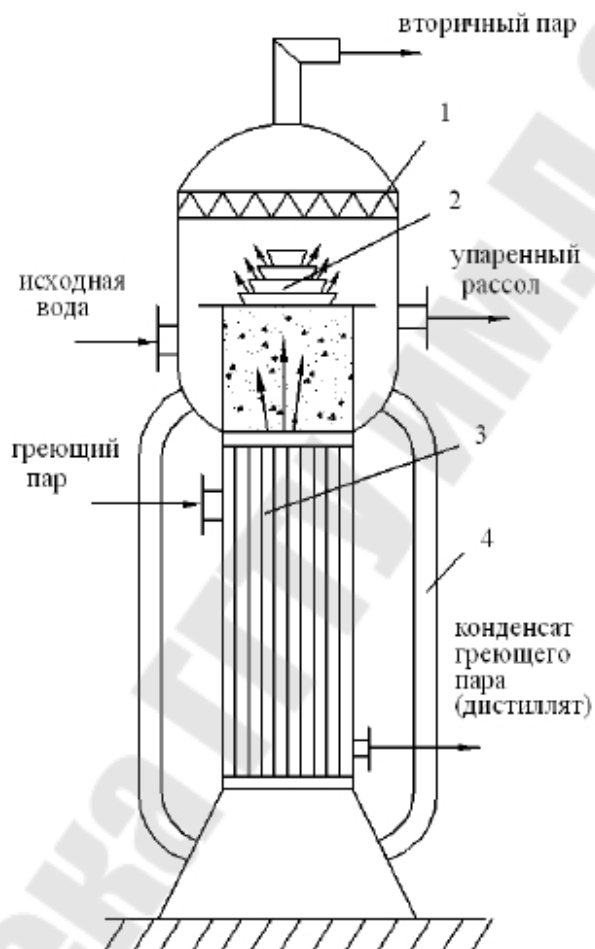


Рис. 5.4. Испаритель с вынесенной зоной кипения:

1 – сепаратор; 2 – отбойники пара; 3 – греющая камера; 4 – опускная труба

Примером технологических методов ограничения накипеобразования может быть использование организованно удаляемого газа (газовой сдувки) испарителей для насыщения диоксидом углерода питательной воды. При термическом распаде бикарбонатов в газовую фазу, как известно, выделяется CO_2 . Смешивая его с водой в таком количестве, которое превышает равновесное значение, воде придают

агрессивные свойства по отношению к карбонату кальция, что препятствует его выделению в подогревателях питательной воды. Следует учитывать, однако, что при избыточном содержании CO_2 в воде, снижающем рН, интенсифицируются коррозионные процессы конструкционных материалов.

Глава 6. МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Существует множество мембранных процессов разделения, основанных на различных принципах разделения и применимых для разделения элементов различных размеров. Однако все мембранные процессы имеют одно общее свойство, а именно мембрану, которую можно рассматривать как селективно проницаемый барьер между двумя фазами. Разделение достигается благодаря тому, что один компонент переносится через мембрану со значительно большей скоростью, чем другой компонент или компоненты. То есть *мембрана* – это перегородка, обладающая свойством преимущественно пропускать определенные компоненты жидких или газовых смесей. В основном перенос компонентов через мембрану происходит без химических реакций.

Отличие мембранного процесса разделения от процесса фильтрации заключается в том, что при фильтрации происходит разделение веществ, находящихся только в разных агрегатных состояниях (жидкость и твердое тело, газ и твердое тело, жидкость и газ). При мембранном разделении разделение веществ может происходить как для веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях, так и для веществ, находящихся в одном агрегатном состоянии. Второе отличие заключается в том, что при фильтрации продукт откладывается в виде кристаллического или аморфного осадка на поверхности фильтра, в то время как в мембранных процессах образуются два раствора, один из которых обогащен растворенным веществом.

Мембранные процессы разделения имеют ряд неоспоримых преимуществ перед другими процессами разделения (ректификацией, экстракцией, адсорбцией и другими):

- непрерывность процесса;
- низкие удельные расходы реагентов в процессе эксплуатации;
- технологичность и автоматизированность процесса;
- относительно низкие энергетические затраты;
- легкость сочетания с другими технологическими процессами;
- возможность масштабирования;
- легкость контроля.

К недостаткам мембранных процессов разделения относятся:

- концентрационная поляризация и отложение осадка на мембране (ее загрязнение);

- невозможность плавного регулирования производительности в широком диапазоне;
- непродолжительный срок эксплуатации некоторых видов мембран;
- во многих процессах низкая селективность мембран.

В сравнении с ионным обменом мембранные технологии имеют большее водопотребление и больший объем сточных вод, однако содержание этого стока на несколько порядков меньше, чем содержание стока ионного обмена. Таким образом, увеличение водопотребления водоподготовительной установкой компенсируется снижением засоленности стока, что гораздо важнее в разрезе экологичности процесса.

Мембраны, используемые в мембранных процессах водоподготовки должны удовлетворять следующим техническим требованиям:

- анизотропное строение и тонкое распределение пор по размерам;
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- высокая разделяющая способность по выделяемым компонентам (селективность);
- химическая стойкость к действию компонентов разделяемой системы, регенерирующим и стерилизующим реагентам;
- неизменность физико-механических и диффузионных характеристик в процессе эксплуатации и хранения (ресурс работоспособности);
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;
- отсутствие выноса материала мембраны в фильтрат;
- низкая стоимость;
- возможность утилизации мембран.

Исходный поток, подающийся на мембрану для разделения, называется сырьем.

Поток, прошедший сквозь мембрану, называется пермеатом.

Поток, не прошедший через мембрану, называется концентратом или ретентатом.

6.1. Классификация мембранных процессов разделения

Движущей силой мембранного процесса разделения является градиент потенциала по обе стороны мембраны. В зависимости от параметра градиента мембранные процессы различаются на:

- баромембранные при разности давлений (ΔP) – микрофльтрация, ультрафльтрация, нанофльтрация, обратный осмос;
- диффузионные при разности концентраций (ΔC) – диализ, пьезодиализ, осмос, первапорация, мембранное разделение газов;
- термомембранные при разности температур (ΔT) – мембранная дистилляция, термоосмос;
- электромембранные при разности электрохимических потенциалов (ΔE) – электродиализ, электродеионизация, электроосмос.

По задачам мембранного процесса они разделяются на:

- мембраны для концентрирования (необходимый продукт присутствует в низкой концентрации и растворитель должен быть отделен);
- мембраны для очистки (нежелательные примеси должны быть отделены);
- мембраны для фракционирования (смесь должна быть разделена на два или более необходимых компонента).

Для концентрирования или очистки растворов широко используются мембранные процессы, осуществляемые под действием перепада давления, или баромембранные процессы.

К таким процессам относятся:

- микрофльтрация;
- ультрафльтрация;
- нанофльтрация;
- обратный осмос.

Границы применения каждого процесса приведены на рис. 6.1.

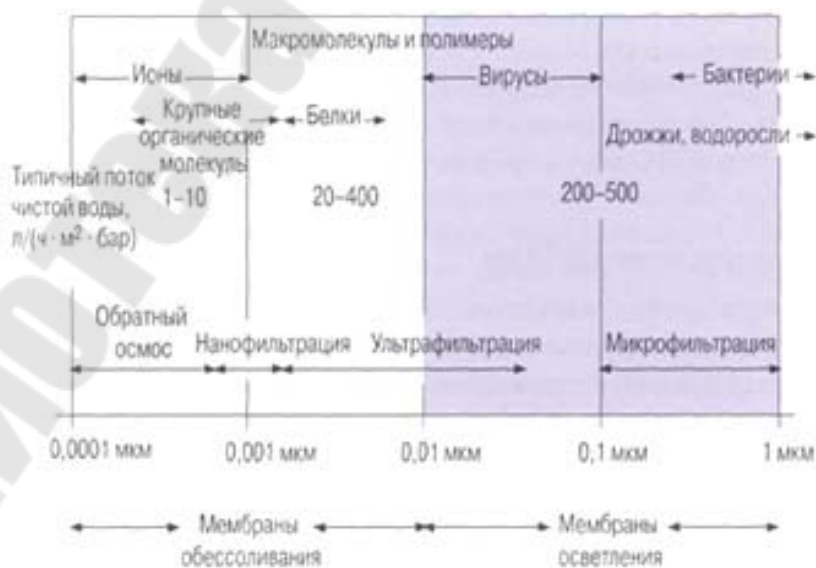


Рис. 6.1. Границы применения баромембранных процессов

Мембраны обратного осмоса – асимметричные или композитные мембраны с плотной пленкой, пропускающие воду и задерживающие все соли.

Мембраны нанофильтрации – мембраны обратного осмоса, задерживающие лишь поливалентные ионы и растворенные органические формы размером свыше нанометра (т. е. с молекулярной массой примерно 300 г/моль).

Мембраны ультрафильтрации – асимметричные или композитные мембраны, имеющие поры от 1 до 50 нм, они пропускают минеральные соли и органические молекулы и задерживают только макромолекулы и твердые частицы.

Мембраны микрофильтрации – пористые мембраны, чаще всего однородного или слабо асимметричного типа. Размер пор изменяется от 0,1 до 10 мкм. Они пропускают практически все растворенные формы и задерживают только твердые частицы.

Электромембранными в водоподготовке называются процессы разделения, движущей силой которых является разность электрических потенциалов, заставляющая ионы солей двигаться к электродам и разделяться, проникая через специальные мембраны.

Обессоленная вода – диллюат (диллюат, диализат), получается на стороне подаваемого потока, а концентрат образуется с той стороны мембраны, куда переходят ионы.

Мембраны подразделяются по знаку пропускаемых ионов на:

- катионитные (или катионитовые, катионообменные);
- анионитные (или анионитовые, анионообменные);
- биполярные.

По способу получения – на гетерогенные и гомогенные.

Электродиализ. Это процесс удаления из раствора ионов растворенных веществ путем избирательного их переноса через мембраны, селективные к этим ионам, в постоянном электрическом поле.

Электроредеионизация. Это процесс непрерывной деминерализации воды с использованием ионообменных смол, ионселективных мембран и постоянного электрического поля. Основной движущей силой процесса ЭДИ является разность потенциалов постоянного электрического поля по обе стороны мембранного канала, заполненного ионообменной смолой.

Электросорбция. Этот процесс похож на электродиализ, но не является непрерывным. Набор мембран для этого процесса состоит из ряда сплюснутых мембранных мешков, причем одна сторона мешка

проявляет катионо-, а другая – анионообменные свойства. При подаче электрического тока катионы, содержащиеся в исходной воде, омывающей мешок, переходят в него через сторону, проявляющую катионообменные свойства, а анионы – через другую сторону.

6.2. Обратный осмос

Принцип обратного осмоса основан на явлении осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор. Если чистую воду и водный раствор какого-либо вещества поместить в два отсека по обе стороны полупроницаемой мембраны, способной пропускать только молекулы воды, то в такой системе будет наблюдаться следующее. Из-за разности давления (концентраций) молекул (H_2O) в разных отсеках осуществляется переход молекул воды в объем с их меньшей концентрацией, т. е. в отсек концентрированного раствора. Объем раствора при этом постепенно увеличивается, сам раствор разбавляется, Δp уменьшается, тормозя дальнейший перенос молекул H_2O . Количественно процесс осмоса характеризуется значением осмотического давления p , которое согласно закону Вант-Гоффа прямопропорционально концентрации растворенного вещества C и абсолютной температуре T раствора:

$$p = \frac{iRTC}{M}, \quad (6.1)$$

где $i = (1 + \alpha)$ – коэффициент Вант-Гоффа (α – степень диссоциации растворенного вещества); R – универсальная газовая постоянная; M – масса 1 моля растворенного вещества.

Согласно этому уравнению, осмотическое давление раствора NaCl концентрацией 35 г/дм^3 при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ составит

$$p = \frac{1,8 \cdot 0,82 \cdot 293 \cdot 35}{58,5} = 2,58 \text{ МПа.}$$

Чтобы осуществить обработку высокоминерализованной воды обратным осмосом, нужно, создав (в отсеке с раствором) избыточное давление, превышающее осмотическое, заставить молекулы воды диффундировать через полупроницаемую мембрану в направлении, противоположном прямому осмосу, т. е. со стороны высокоминерализованной воды в отсек чистой воды (рис. 6.2).

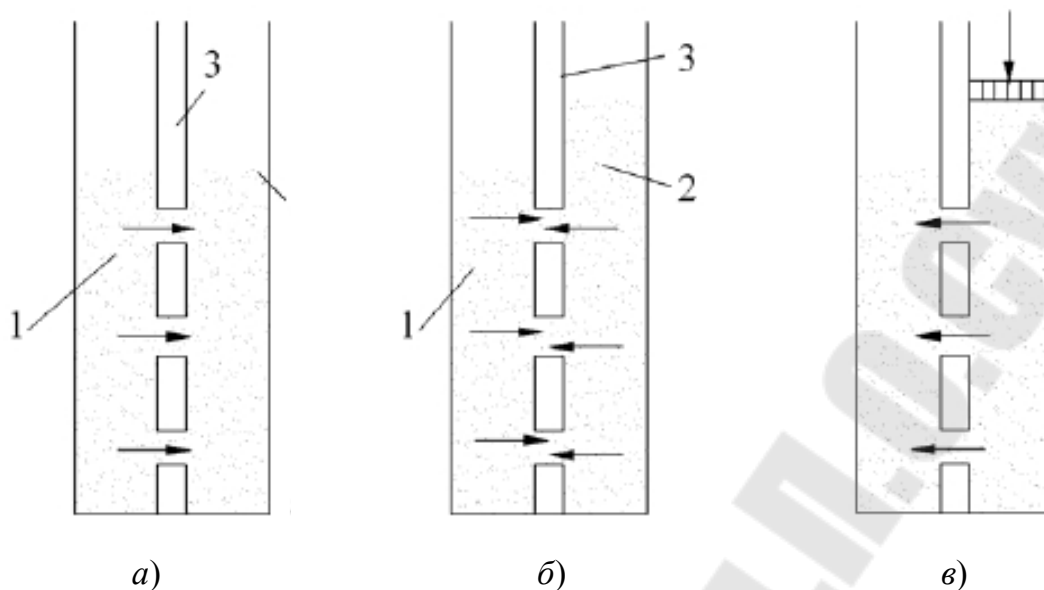


Рис. 6.2. Принципиальная схема прямого и обратного осмоса:
a – начало осмотического переноса; *б* – равновесное состояние;
в – обратный осмос:
 1 – пресная вода; 2 – соленая вода; 3 – мембрана

Преимущество обратного осмоса перед дистилляцией связано с отсутствием энергоемких фазовых превращений, однако для достижения длительного срока службы полупроницаемых мембран необходима предварительная глубокая очистка воды от коллоидных и глубокодисперсных примесей.

Несмотря на кажущуюся простоту процессов, характеризующих обратный осмос, до настоящего времени не сформировался единый взгляд на механизм переноса молекул растворителя через мембраны, но большинство исследователей поддерживают гиперфильтрационную гипотезу. Согласно этой капиллярно-фильтрационной модели в полупроницаемой мембране имеются поры диаметром, достаточным для прохода молекул воды ($\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 276 \text{ нм}$), но недостаточным для прохождения гидратированных ионов ($\delta > 0,5 \text{ нм}$) и молекул растворенных веществ.

Из-за невозможности создания реальных изопористых мембран в них имеются более крупные поры, через которые частично могут проникать гидратированные ионы, в результате чего снижается селективность (избирательность) процесса переноса. Гидратная оболочка ионов увеличивается, как известно, с возрастанием заряда ионов, а в ряду одинаковой валентности – с уменьшением кристаллографи-

ческого радиуса иона. С позиции капиллярно-фильтрационной модели с возрастанием степени гидратации ионов должна увеличиваться эффективность их задержки. Это подтверждается результатом работы установок обратного осмоса с ацетилцеллюлозными мембранами, в которых порядок задержки ионов соответствует лиотропному ряду (как при ионном обмене).

Изложенное показывает, что эффективность процесса обратного осмоса определяется главным образом свойствами мембран, которые должны характеризоваться высокой разделяющей способностью, селективностью и удельной проницаемостью, быть химически стойкими и механически прочными, иметь низкую стоимость. При обработке водных растворов материал полупроницаемой мембраны должен обладать также гидрофильными свойствами.

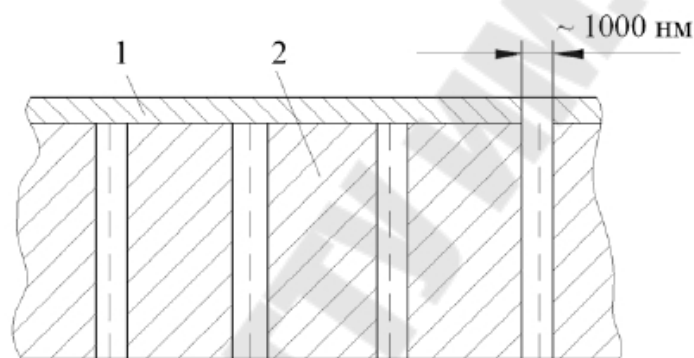


Рис. 6.3. Структура ацетилцеллюлозной мембраны:
1 – активный слой; 2 – поддерживающий слой

В настоящее время для обратноосмотических установок применяют полимерные мембраны из ацетатов целлюлозы, полученные путем частичного испарения растворителя и последующего осаждения полимера. Ацетилцеллюлозные мембраны имеют асимметрическую структуру (рис. 6.3), в которой поверхностный слой толщиной 0,25–0,5 мкм характеризуется высокой плотностью. Остальная масса толщиной около 150 мкм с размером пор 0,1–1 мкм обеспечивает лишь механическую прочность мембран и служит подложкой для поверхностного слоя, не выполняя функции селективного барьера. При опреснении раствор приводится в контакт с плотным активным слоем мембраны. Кроме ацетилцеллюлозных мембран типа МГА, отечественной промышленностью выпускаются полупроницаемые мембраны типа МГЭ на основе этилцеллюлозы и мембраны типа МГП на основе

ароматических полиамидов, основные характеристики которых приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Характеристика обратноосмотических мембран

Марка мембраны	Селективность к раствору NaCl 5 г/дм ³ , %	Удельная производительность при 5 МПа, кг/(м ² · сут)	Марка мембраны	Селективность к раствору NaCl 5 г/дм ³ , %	Удельная производительность при 5 МПа, кг/(м ² сут)
МГА-70	70	1000	МГЭ-80	80	200
МГА-80	80	600	МГЭ-90	90	150
МГА-90	90	350	МГП-80	75	490
МГА-95	95	250	МГП-90	90	290
МГА-100	97,5	150	МГП-95	95	200
МГЭ-70	70	350	МГП-100	98	150

Перечисленные марки мембран обладают различной селективностью и проницаемостью. Мембраны типа МГА находят применение для опреснения водных сред при рН = 5–8, в кислых и щелочных средах такие мембраны подвергаются гидролизу, оказывающему отрицательное воздействие на их характеристики, мембраны типа МГЭ – для обессоливания водных растворов с рН = 1–14, мембраны типа МГП – для разделения и концентрирования агрессивных сред, содержащих органические растворители, с рН = 1–12 при температуре до 150 °С.

Полупроницаемые мембраны в виде полых волокон получают из различных полимеров. Внутренний диаметр волокон составляет 30–150 мкм, толщина стенки 10–500 мкм, что позволяет получить высокую плотность их упаковки в обратноосмотических установках на уровне нескольких тысяч квадратных метров на 1 м³ объема аппарата.

6.3. Электродиализ

Электродиализ – процесс удаления из растворов (проводников второго рода) ионизированных веществ путем переноса их через мембраны в поле постоянного электрического тока. В такой системе возникает направленное движение ионов растворенных солей, а также

ионов H^+ и OH^- , причем катионы движутся к катоду, а анионы к аноду. При достижении катода катионы восстанавливаются.

Для предотвращения переноса ионов H^+ и OH^- электродиализатор разделяют на отсеки с помощью специальных мембран, проницаемых только для катионов или только для анионов (рис. 6.4).

При направленном движении ионов к соответствующим электродам катионы, встречающие на своем пути катионопроницаемую мембрану К, свободно проникают через нее. В то же время для анионов эти мембраны являются практически непроницаемыми. Аналогично происходит движение анионов через анионопроницаемую мембрану А, одновременно препятствующую переносу катионов.

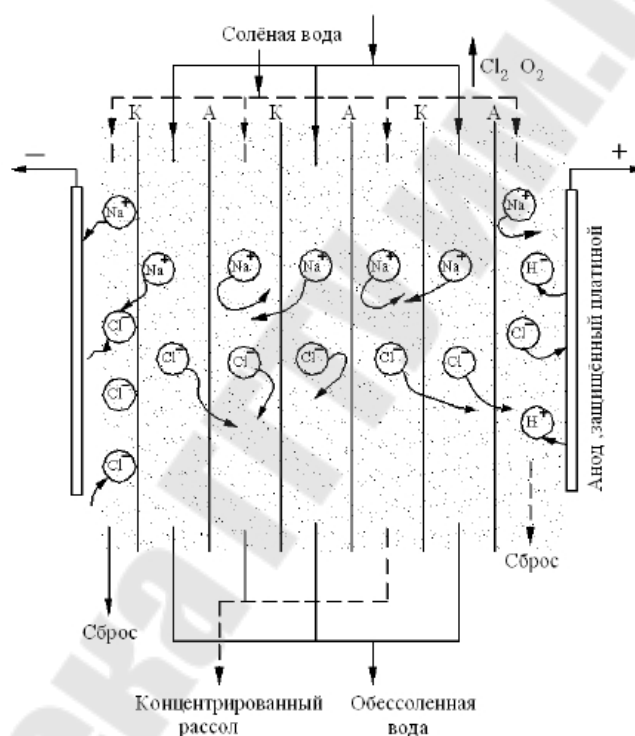


Рис. 6.4. Принципиальная схема многокамерного электродиализатора

Ионитные мембраны для процессов электродиализа должны обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, химической стойкостью, определяющей продолжительный срок службы в промышленных условиях.

В зависимости от знака заряда матрицы ионита и исходного вещества мембраны подразделяют на катионитные и анионитные, а по методу получения – на гетерогенные и гомогенные.

Таблица 6.2

Технологические характеристики ионитных мембран

Мембрана	Страна-изготовитель	Тип мембраны	Толщина, мм	Обменная емкость, ммоль/дм ³	Удельное поверхностное сопротивление, Ом · см ²	Селективность в 0,1 н. растворе NaCl
<i>Катионитные</i>						
МК-40	Россия	Гетерогенная	0,7	2,3	30	0,93
Пермаплекс С10	Великобритания	Гетерогенная	0,5	2,0	30,2	0,77
Амберплекс С1	США	Гетерогенная	0,5	3,3	34,2	0,79
МК-100	Россия	Гомогенная	0,3	2,8	2,5–5	0,96
СР-61	США	То же	0,75	2,8	–	0,98
<i>Анионитная</i>						
МА-40	Россия	Гетерогенная	0,7	3,0	35	0,93
Пермаплекс А10	Великобритания	Гетерогенная	0,5	1,3	9,4	0,77
МА-41	Россия	Гомогенная	0,6	2,5	9–12	0,93
МА-100	Россия	То же	0,3	2,3	5–6	0,97
АР-3	США	»	0,75	2,0	–	0,93

Гетерогенные мембраны представляют собой тонкодисперсный ионит, распределенный в пленке инертного связующего материала. Существует несколько основных способов их получения. Сухое связующее вещество и ионообменный материал в порошкообразной форме смешивают и спрессовывают в листы при определенных температуре и давлении. Порошкообразный ионит диспергируют в легкоиспаримом растворителе, смесь отливают на армирующую ткань (нейлоновую сетку) и высушивают.

С одной стороны, для получения мембран с хорошей электрической проводимостью необходимо высокое (более 65 %) содержание

ионита в пленке, с другой – увеличение концентрации смолы при набухании ее в воде ухудшает механические свойства мембран. В России выпускают гетерогенные катионитные и анионитные мембраны марок МК-40 и МА-40.

Гомогенные мембраны, получаемые в результате реакции поликонденсации или методом привитой полимеризации, характеризуются сплошной фазой ионита во всей структуре пленки. Гомогенные мембраны обладают лучшими электрохимическими свойствами по сравнению с гетерогенными, но меньшей механической прочностью. Основные технологические характеристики и показатели испытаний ионитных мембран различных типов приведены в табл. 6.2.

Вода, используемая в электродиализаторах, требует предварительной тщательной обработки. Ниже приведены рекомендации по эксплуатации электродиализаторов:

1. Исходная вода не должна содержать взвешенные частицы, которые могут осаждаться в камерах и вызывать повышенную поляризацию мембран; для удаления взвеси, как правило, достаточно установить механический фильтр.

2. Накопление шлама из частиц твердой фазы типов CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на мембранах или электродах вызывает увеличение омического сопротивления аппарата. Борьбу с отложениями на мембранах ведут путем подкисления исходной воды или периодической замены полярности электродов в аппарате.

3. При работе электродиализатора возможно образование твердой фазы вследствие электрокоагуляции коллоидных частиц. Такой осадок можно довольно легко удалять, быстро изменив скорость воды в тех частях установки, где он образуется.

4. Необратимое накопление в ионитных мембранах поливалентных ионов, имеющих малую подвижность (согласуется с поведением этих ионов в условиях обычного ионного обмена), приводит к «отравлению» мембран, т. е. к снижению их электрической проводимости. Частичное удаление с «отравленных» мембран иона достигается промывкой мембран кислотой с последующим переводом их в натриевую форму.

Указанные трудности при использовании мембран приводят к сокращению срока их службы. Для анионитных мембран в некоторых случаях наблюдалась полная потеря обменной емкости после 300 дней работы.

Глава 7. ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

7.1. Общие положения

Удаление из воды растворенных газов – важная часть комплексного технологического процесса обработки воды, реализуемого на ТЭС и АЭС. Необходимость этого процесса вызвана стремлением уменьшить интенсивность коррозии внутренних поверхностей теплового оборудования под действием растворенных в теплоносителе агрессивных газов. Кроме того, наличие в воде растворенной углекислоты отрицательно сказывается на эффективности работы анионитных фильтров, установленных в схеме очистки добавочной воды.

Один из основных потоков, подвергаемых дегазации – питательная вода котлов. Однако растворенные газы удаляют и из потоков, не являющихся непосредственно рабочим телом. Такими потоками являются химически очищенная вода, подпиточная вода тепловых сетей, конденсат пара, возвращаемый в тепловой цикл станции от внешних потребителей, охлаждающая вода конденсаторов турбин.

Кислород O_2 и диоксид углерода CO_2 присутствуют в воде в результате растворения при контакте воды с атмосферным воздухом. Углекислота появляется в воде также в процессе химического обессоливания после стадии Н-катионирования, а при умягчении воды методами Na- и Н-Na-катионирования вода дополнительно насыщается связанным диоксидом углерода. Азот – инертный газ, его наличие в воде обусловлено контактом воды с атмосферным воздухом, появление водорода H_2 в воде – коррозией внутренних поверхностей теплового оборудования. Аммиак NH_3 попадает в воду главным образом в результате аминирования питательной воды и, кроме того, присутствует в химически очищенной воде, если в схеме подготовки воды установлены NH_4 -катионитные фильтры. Такие газы, как сернистый ангидрид SO_2 и сероводород H_2S , могут присутствовать в теплоносителе при использовании на станции котлов среднего давления и обработке питательной воды сульфитом натрия.

Наиболее эффективный способ удаления растворенных газов из воды – *десорбция*. Этот способ основан на известных законах Генри–

Дальтона, характеризующих зависимость между концентрацией в воде растворенного газа и его парциальным давлением.

7.2. Удаление свободной углекислоты

Удаление из воды свободной углекислоты *методом аэрации* широко применяют на ВПУ ТЭС и АЭС. Использование термической деаэрации для удаления углекислоты в этих схемах нежелательно вследствие нагревания воды, которую пришлось бы после этого охладить для очистки в последующих ступенях схемы водоподготовки. Сущность метода аэрации заключается в продувании воздуха, свободного от углекислоты, через воду. Таким образом, при использовании данного метода, так же как и при термической деаэрации воды, над поверхностью обрабатываемой воды создается атмосфера, в которой парциальное давление углекислоты ничтожно мало по сравнению с парциальным давлением углекислоты в воде.

Удаление углекислоты производят в аппаратах, называемых декарбонизаторами, а сам процесс носит название *декарбонизации*. Декарбонизацию проводят в аппаратах как пленочного, так и барботажного типа. Принципиальная схема декарбонизатора пленочного типа представлена на рис. 7.1.

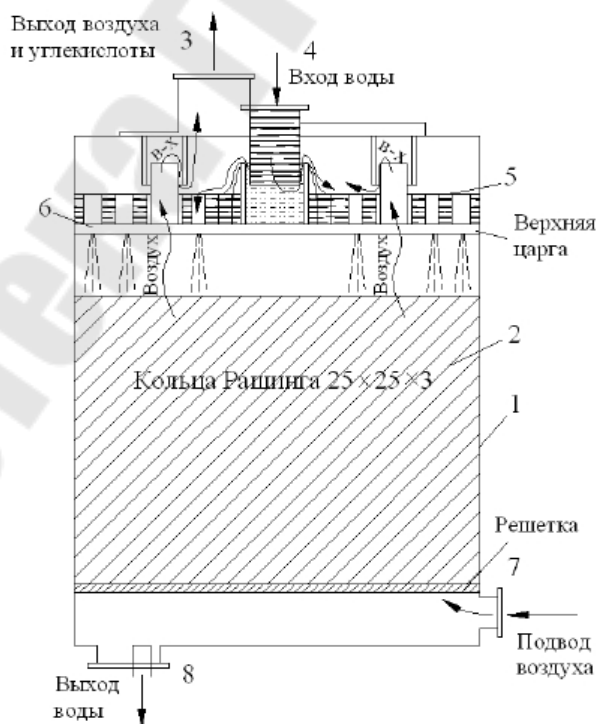


Рис. 7.1. Принципиальная схема декарбонизатора

Декарбонизатор представляет собой цилиндрический стальной бак 1, внутри которого располагается насадка 2, состоящая из деревянных досок, уложенных в шахматном порядке с зазором, или из колец Рашига, представляющих собой керамические кольца. Вода подается в декарбонизатор сверху через патрубок 4. Со щита 6 она сливается через распределительные сопла 5 на поверхность насадки. Обрабатываемая вода омывает элементы насадки тонким слоем, а навстречу ей движется воздух, подаваемый в декарбонизатор вентилятором через патрубок 7. Удаляемая из воды углекислота переходит в воздух и вместе с ним выводится из декарбонизатора в атмосферу через патрубок 3. Прошедшая очистку вода стекает в поддон декарбонизатора и через гидравлический затвор по патрубку 8 поступает в бак декарбонизированной воды, который располагается под днищем декарбонизатора.

При правильно выбранной площади поверхности контакта воды с воздухом и достаточном расходе воздуха использование декарбонизатора пленочного типа позволяет снизить концентрацию растворенной углекислоты в декарбонизированной воде до 3–7 мг/дм³.

Конструкция барботажного декарбонизатора предусматривает продувку сжатого воздуха снизу через всю площадь сечения бака, в который сверху поступает обрабатываемая вода. Для этих аппаратов требуется более высокое давление воздуха, подаваемого компрессором, чем для декарбонизаторов пленочного типа.

Кроме того, необходимо предусматривать очистку воздуха от смазочного масла компрессора.

В практике обработки воды получили широкое применение декарбонизаторы с насадкой из колец Рашига. Расчет декарбонизатора состоит в определении геометрических размеров необходимой поверхности колец Рашига и определении напора, создаваемого вентилятором. Площадь поперечного сечения декарбонизатора определяется по плотности орошения насадки, т. е. по расходу воды, приходящемуся на единицу площади поперечного сечения декарбонизатора. Плотность орошения для декарбонизатора с насадкой из колец Рашига принимают равной 60 м³/(м²·ч).

Таким образом, площадь поперечного сечения декарбонизатора, м²:

$$f = \frac{Q}{60}, \quad (7.1)$$

где Q – производительность декарбонизатора, м³/ч.

Диаметр декарбонизатора в метрах определяют из уравнения:

$$D = \sqrt{\frac{4f}{3,14}}. \quad (7.2)$$

Размер колец Рашига независимо от производительности декарбонизатора составляет $25 \times 25 \times 3$ мм. Поверхность единицы объема колец Рашига равна $204 \text{ м}^2/\text{м}^3$, а масса $532 \text{ кг}/\text{м}^3$. Количество колец при беспорядочной загрузке составляет $53200 \text{ шт}/\text{м}^3$, свободный объем на 1 м^3 насадки равен $0,74 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

Необходимую поверхность насадки в метрах определяют из уравнения:

$$F = Gk_{\text{ж}}\Delta C_{\text{ср}}, \quad (7.3)$$

где G – количество удаляемого газа, $\text{кг}/\text{ч}$; $k_{\text{ж}}$ – коэффициент десорбции, $\text{м}/\text{ч}$; $\Delta C_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила десорбции, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Значения $\Delta C_{\text{ср}}$ и $k_{\text{ж}}$ определяют соответственно по графикам на рис. 7.2 и 7.3.

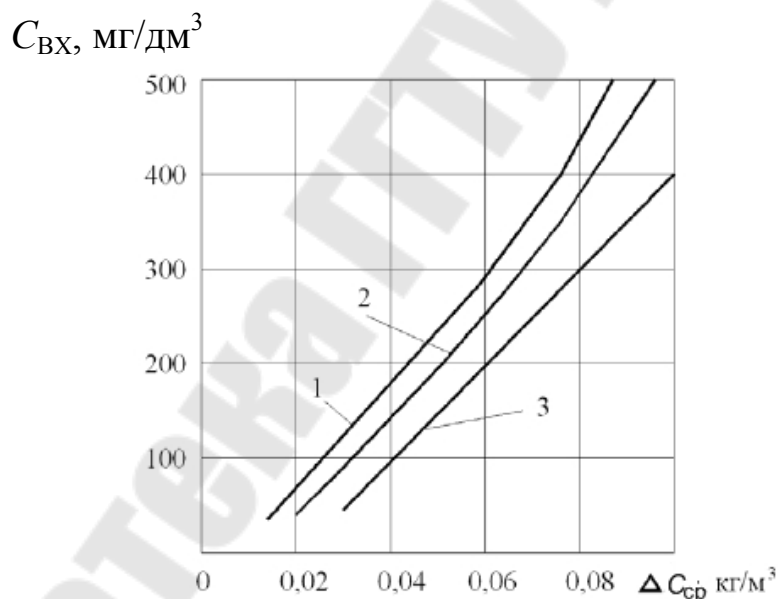


Рис. 7.2. Зависимость средней движущей силы десорбции от концентрации углекислоты в воде до декарбонизатора при концентрации CO_2 в декарбонизированной воде 3(1), 5(2) и 10(3) $\text{мг}/\text{дм}$

G определяют исходя из значений концентрации углекислоты в воде, поступающей в декарбонизатор, $C_{\text{вх}}$ и в декарбонизированной воде $C_{\text{вых}}$ и нагрузки декарбонизатора Q :

$$G = Q(C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}). \quad (7.4)$$

Значение $C_{\text{вых}}$ обычно принимают в пределах 3–10 мг $\text{CO}_2/\text{кг}$ H_2O . Значение $C_{\text{вх}}$, $\text{мг}/\text{дм}^3$, можно определить по уравнению:

$$C_{\text{вх}} = 44J_{\text{к}} - C_{\text{нач}}, \quad (7.5)$$

где $J_{\text{к}}$ – карбонатная жесткость воды после предочистки, $\text{ммоль}/\text{дм}^3$; $C_{\text{нач}}$ – концентрация свободной углекислоты в исходной воде, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

$$C_{\text{нач}} = 0,268(J_{\text{к}})^3. \quad (7.6)$$

Высота слоя в метрах насадки из колец Рашига определяется из уравнения:

$$h = \frac{v}{f}, \quad (7.7)$$

где v – объем, занимаемый кольцами Рашига при беспорядочной загрузке, м^3 .

$$v = \frac{F}{204}, \quad (7.8)$$

где 204 – площадь поверхности единицы объема слоя насадки из колец Рашига, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

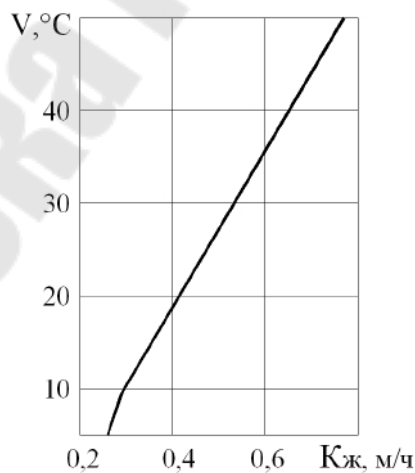


Рис. 7.3. Зависимость коэффициента десорбции от температуры обрабатываемой воды

На основании расчета необходимо произвести выбор декарбонизатора из выпускаемых промышленностью, при этом необходимо

обеспечить 25-процентный запас производительности по воде против расчетного.

7.3. Удаление кислорода физико-химическими методами

Удаление кислорода из воды производится десорбционными (физическими) и химическими методами.

Десорбционный метод удаления кислорода реализуется в термических деаэраторах, в которых происходит нагрев воды паром до температуры ее кипения при одновременном равномерном разбрызгивании жидкости и удалении из нее растворенных газов. В соответствии с законами Генри и Дальтона условиями хорошей работы деаэраторов являются нагревание воды до температуры кипения при давлении, поддерживаемом в аппарате, что обеспечивает практически равенство давления водяных паров общему давлению в газовой фазе, тонкое распыливание и равномерное распределение воды по сечению деаэратора, хорошее удаление паро-воздушной смеси из аппарата (количество выпара должно поддерживаться в пределах 3–5 % расхода греющего пара, что составляет 1–2 кг пара), достаточное время для выделения газов, определяемое правильным выбором размеров деаэраторной головки, равномерную нагрузку аппарата.

7.4. Деаэрация в деаэраторах атмосферного и пониженного давления

Деаэраторы атмосферного давления, точнее работающие под небольшим избыточным давлением, применяются на ТЭС для деаэрации питательной воды паровых котлов, испарителей, паропреобразователей, подпиточной воды теплосетей (с охлаждением в водоводяных теплообменниках) (рис. 7.4), а также для предварительной деаэрации загазованных составных частей питательной воды паровых котлов ВД и СВД (обессоленная вода, бойлерный конденсат, дистиллят, дренажи, конденсат из запасных баков – БЗК и др.), если их нельзя направить для предварительной деаэрации в конденсаторы турбин.

Защитные устройства – гидрозатворы – для предотвращения заброса воды из деаэраторного бака во внезапно остановившуюся турбину применяются на ТЭС.

Вакуумная деаэрация может применяться при температуре 40–80 °С и абсолютном давлении 0,0075–0,05 МПа. Вакуум создается и поддерживается водяными эжекторами типов ЭВ-1, ЭВ-75, а при большой производительности (более 400 м³/ч) еще и паровыми эжекторами, например типа ЭП-3-25/75 ХТГЗ, а также вакуум-насосами. Наиболее целесообразна последовательная установка эжекторов: сначала парового (первой ступени), а затем водяного, выполняющего одновременно роль конденсатора. Водяной эжектор работает на деаэрируемой воде, подаваемой затем в деаэратор.

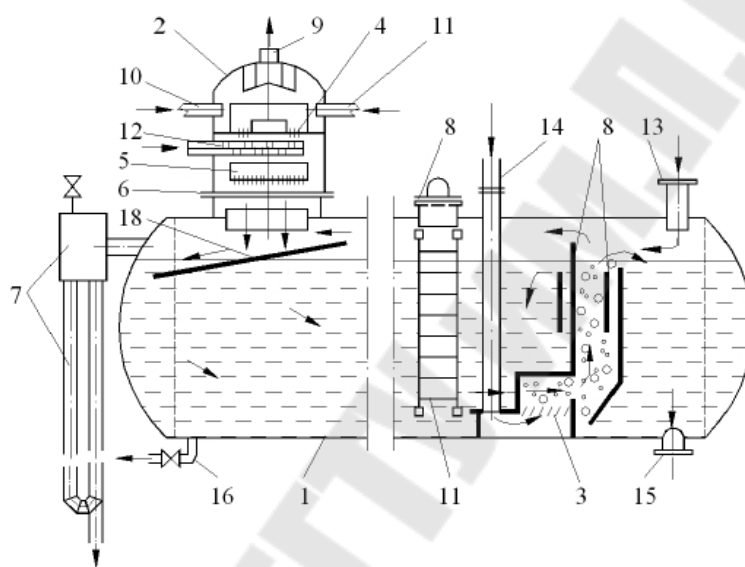


Рис. 7.4. Струйно-барботажный деаэратор атмосферного давления (ДСА-ДА):

- 1 – деаэраторный бак; 2 – деаэрационная колонка; 3 – барботер «домик»;
- 4, 5 – верхняя и нижняя тарелки; 6 – фланцевый разъем;
- 7 – гидрозатвор-перелив; 8 – лаз; 9 – отвод выпара в охладитель;
- 10 – подвод химически обработанной воды;
- 11, 12 – подвод холодного и горячего конденсата; 13, 14 – подвод основного и барботажного пара; 15 – отвод деаэрированной воды; 16 – опорожнение;
- 17 – лестница; 18 – направляющий лист

При коагуляции воды без известкования вакуумный деаэратор может быть установлен на ВПУ после ввода реагентов, так как это позволяет уменьшить содержание в воде кислорода и СО₂, выделившейся при коагуляции.

В схемах с параллельным или последовательным Н-На-катионированием или голодным Н-катионированием деаэратор целесообразно устанавливать вместо декарбонизатора после смешивания кислой воды со щелочной.

В качестве вакуумных, кроме специальных конструкций (рис. 7.5), могут применяться и деаэраторы обычного типа после проверки их прочности и производительности при работе под полным вакуумом и необходимого укрепления стенок деаэраторных баков, а в отдельных случаях и колонок. Могут быть применены и смешивающие деаэраторы-подогреватели (рис. 7.6). В них вода подогревается и деаэрируется как в струях, так и в водяном объеме путем барботаж. Деаэраторы должны снабжаться автоматическими регуляторами уровня, температуры и вакуума.

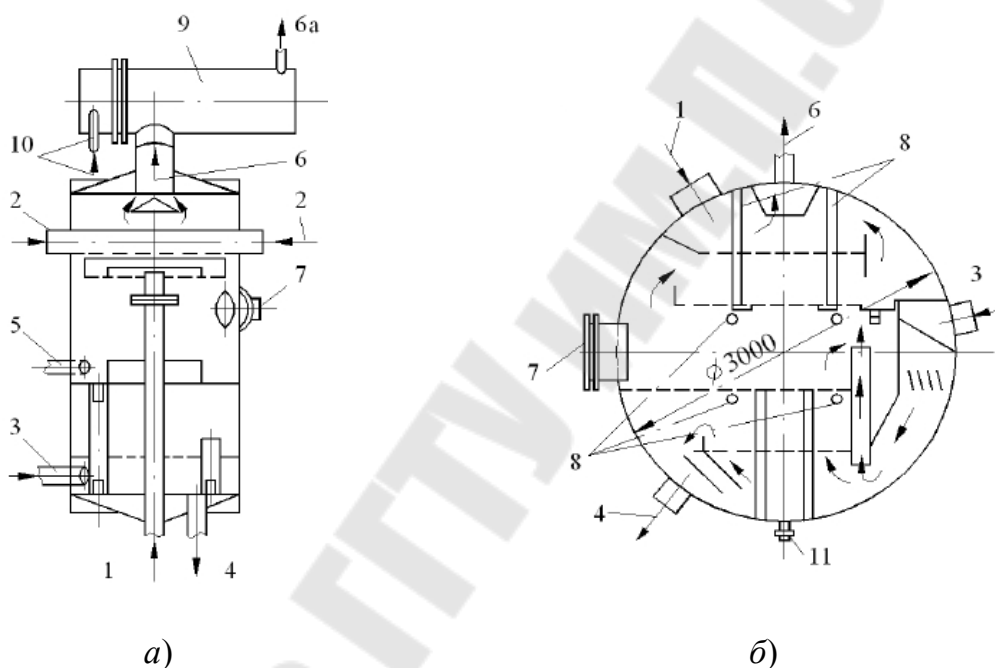


Рис. 7.5. Вакуум-деаэраторы:

a – ДСВ-ДВ $Q = 25\text{--}300$ т/ч; *б* – ДСВ-ДВ $Q = 400$ т/ч; (одна секция $l = 2000$ мм):

1 – вход воды; 2 – вход воды из охладителя выпара; 3 – вход пара;

4 – отвод воды; 5 – ввод конденсата; 6 – выход выпара; 6а – к эжектору;

7 – лаз ($d = 400\text{--}500$ мм); 8 – подвески-стяжки;

9 – охладитель выпара; 10 – подвод и отвод воды в охладитель выпара;

11 – дренаж

Применяя последние конструкции вакуумных деаэраторов большой производительности, можно деаэрировать подпиточную воду тепловых сетей с водогрейными котлами, используя для подогрева пар, получаемый при самоиспарении подогретой прямой сетевой воды. Возможен также подогрев холодной деаэрируемой воды горячей сетевой водой в поверхностных подогревателях с коррозионностойкими поверхностями нагрева, а также подогрев-кипячение воды, в деаэраторных баках горячей прямой сетевой водой (взамен парового барботаж).

Основным условием для обеспечения надежной работы вакуумного деаэратора, кроме обеспечения вакуума в соответствии с температурой воды является высокая герметичность, обеспечивающая отсутствие подсосов, особенно в водяной части. Трубопровод от колонки до деаэраторного бака должен быть цельносварным. Отдельную деаэрационную колонку необходимо размещать на высоте 11–12 м (но не менее 4–5 м) над деаэраторным баком, чтобы вода в нем, арматура и насосы находились под давлением. Это дает возможность избежать подсосов воздуха. Если невозможно размещение вакуумно-деаэраторной колонки на такой высоте, необходимо более надежно обеспечить отсутствие подсосов воздуха в агрегате (водяное уплотнение сальников, задвижек, насосов и других приборов и аппаратов установки).

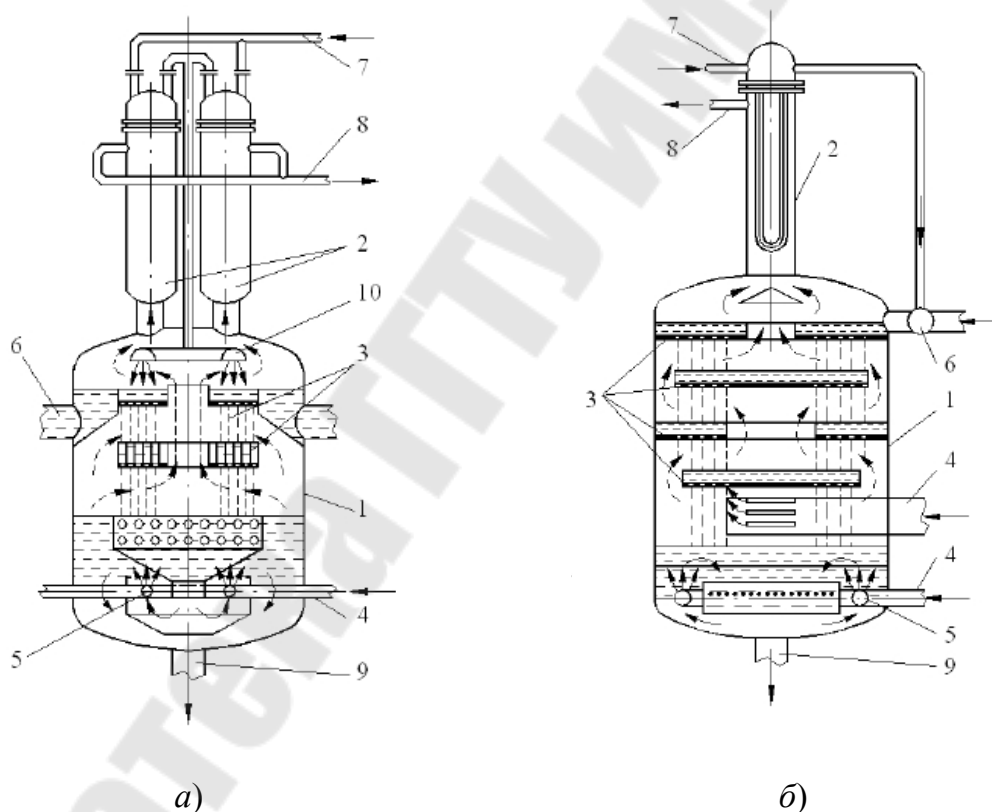


Рис. 7.6. Смешивающий вакуумный струйно-барботажный деаэратор:

- a, б* – варианты: 1 – корпус (корпус фильтра);
 2 – охладитель пара; 3 – разбрызгивающие тарелки с отверстиями;
 4 – подвод пара в барботер; 5 – барботер; б – подвод воды;
 7 – подвод охлаждающей воды в охладители пара;
 8 – отвод пара к эжектору; 9 – отвод деаэрированной воды;
 10 – разбрызгиватель

В деаэрационные баки воду из колонок следует подводить снизу и организовывать в баках паровую или газовую (азотную) подушку, устанавливать поплавки, применять «одеяла» из герметика и т. д.

Скорости в трубопроводах, подводящих воду в колонки деаэраторов, не должны превышать 1,5 м/с, а отводящих воду – 1 м/с. Скорость в трубопроводах паровоздушной смеси должна быть не более 10 м/с. Для сокращения длины трубопровода, отводящего паровоздушную смесь, и уменьшения объема парогазовой смеси необходимо охладители выпара устанавливать над колонками, а паровые эжекторы – возможно ближе к ним на 5–7 м выше уровня в баке рабочей воды, и на охлаждение подавать наиболее холодную воду.

7.5. Химические методы удаления газов из воды

Химическое связывание кислорода в коррозионно-инертные вещества производится несколькими способами, в основе каждого из которых лежат окислительно-восстановительные процессы. Так как эти процессы характерны еще для целого ряда типичных приемов водообработки, например, для очистки от биологических загрязнений, и важны при оценке коррозии конструкционных материалов основного и вспомогательного оборудования, то напомним читателям вначале их основные положения.

Окислительно-восстановительные реакции состоят из процессов *окисления* (отдачи электронов веществом) и *восстановления* (получения или смещения электронов к веществу). Вещество, отдающее свои электроны в процессе реакции, называется *восстановителем*, а вещество, принимающее электроны – *окислителем*.

Некоторые вещества могут существовать в окисленной и восстановленной формах и способны переходить из одной формы в другую, получая электроны или теряя их. За исключением кислорода и водорода, которые в состоянии действовать соответственно только как окислительный и только как восстановительные агенты, остальные вещества в зависимости от условий могут быть либо окислителями, либо восстановителями, что характеризуется окислительно-восстановительным или редокс-потенциалом реакционной системы.

Наиболее сильными окислителями являются ионы MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, используемые для определения перманганатной или бихроматной окисляемости, а также фтор, озон и хлор.

Химические методы удаления из воды растворенных газов заключаются, как отмечалось, в связывании их в новые химические соединения. Строгое нормирование кислородсодержания при использовании восстановительных водных режимов в контурах ТЭС с барабанными котлами, в теплосетях определяет необходимость использования не только физических методов дегазации, но и химических методов дообескислороживания, основанных на окислительно-восстановительных процессах с участием кислорода и специальных восстановителей.

К числу используемых восстановителей относятся такие реагенты, как сульфит натрия, гидразин и окислительно-восстановительные группы, создаваемые на высокомолекулярных, нерастворимых в воде полимерах (например, на редокс-ионитах).

Определяющим при выборе типа ионита для посадки на него восстановительно-окислительных веществ является способность матрицы прочно удерживать нанесенные соединения. Эта способность зависит от знака заряда поверхности ионита. Так, отрицательно заряженная фаза катионита с макропористой структурой (типа КУ-23) прочно связывает положительно заряженные гидроксиды металлов, не допуская смывания их в обрабатываемую воду.

Литература

1. Громогласов, А. А. Водоподготовка: процессы и аппараты : учеб. пособие для вузов по специальности «Технология воды и топлива на тепловых электростанциях» / А. А. Громогласов, А. С. Копылов, А. П. Пильщиков ; под ред. О. И. Мартыновой. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
2. Дойников, В. Б. В помощь персоналу по организации водного режима котлов и очистки их от накипи (в вопросах и ответах) / В. Б. Дойников, Ю. П. Прохнич. – Минск : БОИМ, 2001. – 186 с.
3. Копылов, А. С. Водоподготовка в энергетике : учеб. пособие / А. С. Копылов. – 2-е изд., стер. – М. : МЭИ, 2006. – 309 с.
4. Кострикин, Ю. М. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления : справочник / Ю. М. Кострикин, Н. А. Мещерский, О. В. Коровина. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 252 с.
5. Лапотышкина, Н. П. Водоподготовка и воднохимический режим тепловых сетей / Н. П. Лапотышкина. – М. : Энергоиздат, 1982. – 201 с.
6. Лифшиц, О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок малой мощности» / О. В. Лифшиц. – М. : Энергия, 1973.
7. Маргулова, Т. Х. Водные режимы тепловых и атомных электростанций : учеб. для вузов / Т. Х. Маргунова. – М. : Высш. шк., 1981. – 320 с.
8. Стоянов, Н. И. Водоподготовка : курс лекций / Н. И. Стоянов, Е. И. Беляев, Й. Я. Куклите ; Северо-Кавказ. федер. ун-т. – Ставрополь : СКФУ, 2018. – 109 с. : схемы табл. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=494813>.
9. Чиж, В. А. Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС : учеб. пособие для вузов / В. А. Чиж, Н. Б. Карницкий, А. В. Нерезько. – Минск : Выш. шк., 2010. – 350 с.

Учебное издание

Макеева Екатерина Николаевна

**ВОДОПОДГОТОВКА
И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ
КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК**

Учебно-методическое пособие

Электронный аналог печатного издания

Редактор *Н. Г. Мансурова*
Компьютерная верстка *И. П. Минина*

Подписано в печать 02.12.25.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Ризография. Усл. печ. л. 5,11. Уч.-изд. л. 5,62.

Изд. № 50.

<http://www.gstu.by>

Издатель и полиграфическое исполнение
Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого.
Свидетельство о гос. регистрации в качестве издателя
печатных изданий за № 1/273 от 04.04.2014 г.
пр. Октября, 48, 246746, г. Гомель