

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

А.С. Ковчур
В.И. Столяренко

**ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНЫЙ РЕЖИМ КОТЕЛЬНЫХ
УСТАНОВОК**

Курс лекций

для студентов специальности
7-07-0712-02 «Теплоэнергетика и теплотехника»

Витебск
2025

УДК 621.311.22
ББК 31.37
К 56

Рецензенты:
кандидат технических наук, доцент, кафедры
«Экология и химические технологии» УО «ВГТУ»
Гречаников А. В.;
начальник котельной «Южная» ОАО «Витязь»
Мовсисян В. Ю.

Одобрено кафедрой теплоэнергетики,
протокол № 8 от 22.05.2025.

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским
советом УО «ВГТУ», протокол № 9 от 28.05.2025.

Ковчур, А. С.

К 56 Водоподготовка и водный режим котельных установок : курс лекций /
А. С. Ковчур. В. И. Столяренко – Витебск : УО «ВГТУ», 2025. – 152 с.
ISBN 978-985-481-789-7

В курсе лекций приведены основные методы очистки природных вод от примесей и подготовке к использованию в энергетике с учетом требований, предъявляемых теплотехническим оборудованием, в том числе оборудованием АЭС. Подробно описаны специфические особенности ведения водно-химических режимов котельных установок, эксплуатирующихся в Республике Беларусь. Уделено внимание современным и перспективным методам обработки воды.

Предназначено студентам дневной, заочной формы и заочной формы на базе ССУЗ получения образования Учреждения образования «Витебский государственный технологический университет».

УДК 621.311.22
ББК 31.37

ISBN 978-985-481-789-7

© УО «ВГТУ», 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Лекция 1. Примеси природных вод и показатели качества воды.....	7
1.1 Поступление примесей в воду.....	7
1.2 Классификация, характеристика вод и их примесей	9
1.3 Технологические, качественные показатели воды.....	10
Лекция 2. Назначение химводоочистки на ТЭС.....	18
2.1 Применение воды в качестве теплоносителя	18
2.2 Источники загрязнения теплоносителей.....	21
2.3 Влияние примесей воды на надежность работы энергетического оборудования.....	23
2.4 Выбор источника и производительности водоподготовки	25
Лекция 3. Физико-химические основы процессов водоподготовки	27
3.1 Выбор технологических процессов обработки воды.....	27
Лекция 4. Предварительная очистка воды и физико-химические процессы очистки	32
4.1 Очистка воды методом коагуляции	32
4.2 Осаждение методами известкования и содоизвесткования	43
Лекция 5. Фильтрация воды на механических фильтрах	48
5.1 Введение.	48
5.2 Основные характеристики фильтрующих материалов.....	48
Лекция 6. Обработка воды методами ионного обмена.....	58
6.1 Введение	58
6.2 Физико-химические основы ионного обмена.....	58
6.3 Ионообменные материалы и их характеристики	60
6.4 Технология ионного обмена.....	64
6.5 Перспективные технологии водоочистки	70
Лекция 7. Термический метод очистки воды.....	76

7.1	Метод дистилляции	76
7.2	Предотвращение накипеобразования в испарительных установках физическими методами	79
7.3	Предотвращение накипеобразования в испарительных установках химическими, конструктивными и технологическими методами.....	81
	Лекция 8. Очистка высокоминерализованных вод	85
8.1	Обратный осмос	85
8.2	Электродиализ.....	88
	Лекция 9. Очистка воды от растворенных газов	92
9.1	Общие положения.....	92
9.2	Технология удаления диоксида углерода в декарбонизаторе.....	93
9.3	Удаление кислорода физико-химическими методами	96
9.4	Технология удаления газов в деаэраторах.	97
9.5	Химические методы удаления газов из воды	103
	Лекция 10. Выбор схем обработки воды	105
10.1	Изучение принципиальных схем технологического процесса водоподготовки в котельных, при применении различных методов обработки воды технологической схемы и основного оборудования котельных установок	105
10.2	Выбор схемы водоподготовительных установок	109
	Лекция 11. Стоки электростанций и технологии их обезвреживания ..	116
11.1	Общие положения. Сточные воды систем охлаждения	116
11.2	Стоки, загрязненные нефтепродуктами	118
11.3	Обмывочные воды регенеративных воздухоподогревателей мазутных котлов	121
	Лекция 12. Перспективные и дополнительные технологии обработки воды ВПУ.....	123
12.1	Технология обратного осмоса (гиперфильтрации) и ультрафильтрации.....	123

12.2	Фосфатные методы обработки воды. Коррекционные методы обработки сетевой и питательной воды	138
12.3	Магнитная обработка воды.....	146
12.4	Электрохимическая обработка воды.	147
12.5	Ультразвуковая обработка.....	148
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	150

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;
- уменьшение сбрасываемых экологических загрязнителей от теплоэнергетических объектов в биосферу, отрицательно влияющих на здоровье населения (экологическая безопасность);
- экономия сжигаемого топлива, так как образующиеся отложения на поверхности нагрева обладают высоким термическим сопротивлением, что вызывает большие потери топлива. [1]

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). [1]

Актуальность задач водоподготовки и водоочистки в настоящее время весьма высока, 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. Следовательно, необходимо постоянное совершенствование технологии подготовки воды и водно-химических режимов на котельных и ТЭС.

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

Лекция 1. Примеси природных вод и показатели качества воды

1.1 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 (моря, 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/дм^3 . Просачиваясь через грунт, вода встречается с различными минеральными солями (NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaCO_3 , силикатами и др.) и органическими веществами, растворяет или механически захватывает их. При одновременном присутствии в воде кислорода, органических веществ и микроорганизмов (бактерий), постоянно находящихся в поверхностных слоях почвы, создаются условия для перевода основных составляющих ряда органических веществ 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 Са, 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). [1]

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. [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 воднохимический 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.

1.2 Классификация, характеристика вод и их примесей

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

- ультрапресная до 0,1;
- пресная более 0,1 до 1,0;
- слабо пресная более 1,0 до 3,0;
- соленая более 3,0 до 10,0;
- сильносоленая более 10,0 до 50,0;
- рассол более 50,0 до 300,0;
- ультра рассол более 300,0.

Общая минерализация представляет собой суммарный количественный показатель содержания растворенных в воде веществ. Этот параметр также называют *содержанием растворимых твердых веществ или общим солесодержанием*, так как растворенные в воде вещества находятся именно в виде солей. К числу наиболее распространенных относятся неорганические соли (в основном бикарбонаты, хлориды и сульфаты кальция, магния, калия и натрия) и небольшое количество органических веществ, растворимых в воде.

Большое распространение получила предложенная Олегом Александровичем Алексиним система, по которой *воды различаются по преобладающему в них аниону*: гидрокарбонатный класс вод (С) с преобладающим анионом HCO_3^- или суммой анионов HCO_3^- и CO_3^{2-} , сульфатные воды (S), хлоридные воды (Cl). По преобладающему катиону классы вод делятся на три группы: кальциевую (Ca), магниевую (Mg) и натриевую (Na). [1]

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) 1 микрометр [мкм] = 1000 нанометр [нм].

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 10^{18} 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°C соответственно около $70,4 \text{ мм/с}$. [2]

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.

1.3 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, кремнийсодержание, удельная электропроводность и т.д.*

Для перерасчета показателей качества воды из мг/кг в мг-экв/кг используется понятие «эквивалент» вещества – это такое количество химического вещества, которое реагирует с 1 г водорода или вытесняет такое же количество водорода из его соединений.

Концентрация грубодисперсных веществ в воде может быть достаточно точно определена фильтрованием воды через бумажный фильтр с последующим его высушиванием при температуре 105–110 °С до постоянной массы. Однако на практике предпочитают использовать методы определения грубодисперсных веществ по прозрачности и мутности воды.

Мутность – показатель качества воды, обусловленный присутствием в ней механических взвешенных частиц (глины, песка, почвы, ила, растительных и животных остатков), а также нерастворенных и коллоидных веществ неорганического и органического происхождения, кремниевая кислота, гидроокиси железа и алюминия, органические коллоиды, микроорганизмы и планктон).

Прозрачность воды определяют при повышенных концентрациях ГДП в воде при помощи стеклянной трубки высотой 60 см и диаметром 2,5 см градуированная делениями по 10 мм, залитой водой, на дне которой расположен шрифт или крест. Образец шрифта для помещения под пробирку, состоящий из черного шрифта на белом фоне (высота знаков 3,5 мм, ширина линии 0,35 мм), или юстировочная метка (например, черный крест на белой бумаге), входящий в комплект поставки оборудования ИСО 7027. [2]

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 нефilterованной и filterованной воды.

Таблица 1.1 – Классификация воды по прозрачности [1]

Прозрачность	Высота столба, см
Прозрачная	Более 30
Мало мутная	25–30
Средней мутности	20–25
Мутная	10–20
Очень мутная	Менее 10

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 800 °С 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/кг или мг-экв/кг), определяемых методами химического анализа. Правильность проведения анализа должна подтверждаться выполнением закона электронейтральности: $\sum A = \sum K$ (сумма положительных зарядов во всех водных пространствах равна сумме отрицательных зарядов).

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_O называется суммарная концентрация, ионов кальция и магния выражаемая в мг-экв/кг, а при малых значениях – в мкг-экв/кг. В международной системе единиц (СИ) жесткость принято измерять в моль/м³, однако на практике удобнее использовать такие единицы как ммоль/дм³ или мг-экв/л: $1 \text{ моль/м}^3 = 1 \text{ ммоль/дм}^3 = 1 \text{ мг-экв/л} = 1000 \text{ мкг-экв/кг}$. [1]

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 (временная, устранимая) жесткостью J_K , а остальная часть, эквивалентная содержащимся в воде другим

анионам (Cl^- , SO_4^{2-} и др.), – некарбонатной (постоянная) жесткостью $Ж_{НК}$. (рис. 1.1) [1]

Пример: вода гидрокарбонатная натриево-кальциевая.

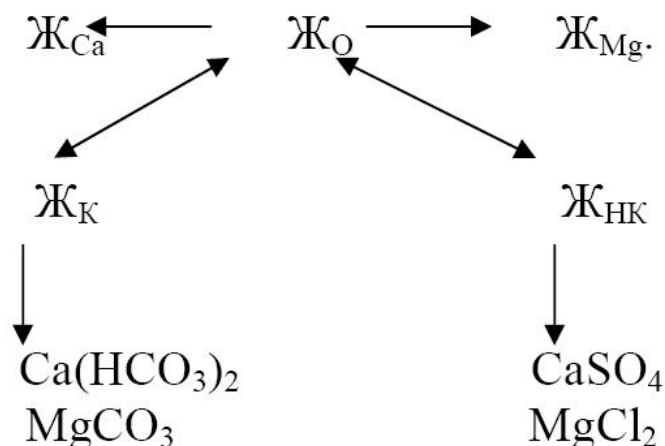


Рисунок 1.1– Виды жесткости

Значения жесткости воды некоторых котлов эксплуатирующихся в РБ до 10 мкг-экв/кг.

По жесткости вода подразделяется, в мкг-экв/л на: [1]

- $Ж_0 < 1,5$ – очень мягкая;
- $Ж_0 = 1,5-4,0$ – мягкая;
- $Ж_0 = 4,0-8,0$ –средней жесткости;
- $Ж_0 = 8,0-12,0$ – жесткая;
- $Ж_0 > 12,0$ – очень жесткая.

Таблица 1.2 – Соотношение единиц жесткости [2]

Единицы жесткости воды				
Моль/м ³ (мг-экв/л)	Немецкий градус, d°	Французский градус, f°	Американский градус	ppm (мг/дм ³) <i>CaCO₃</i>
1,000	2,804	5,005	50,050	50,050

Общей щелочностью воды $Щ_0$ (ммоль/дм³ или мг-экв/кг) называется суммарная концентрация всех анионов слабых кислот и ионов гидроксида за вычетом концентрации ионов водорода:

$$Щ_0 = \sum C_{An}^{сл.км} + C_{OH}^- - C_{OH}^+. \quad (1.1)$$

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

Обычно в природных водах бикарбонатная щелочность 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^+ .

Нормы годности воды по величине щелочности на различных этапах подготовки воды (например, для котла ГМ-50/14) и подпитки теплосети:

- исходная вода щелочность общая – 1,5–2,3 мг-экв/кг;
- осветленная вода щелочность общая – 0,6–1,3 мг-экв/кг;
- подпиточная вода щелочность общая – 0,5–1,3 мг-экв/кг;
- питательная вода щелочность общая – 0,5–1,3 мг-экв/кг.

Удельная электропроводность воды (См/см) (Sm/cm) характеризуется электрической проводимостью слоя воды, находящегося между двумя противоположными гранями куба с ребром, равным 10^{-2} м. Чем выше жесткость воды, тем больше ее удельная электропроводность. Единицей измерения служат Сименс (См) или микросименс (мкСм). Чаще всего ее выражают в виде удельной электропроводности (отнесенной к единице длины проводника) в мкСм/см.

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 ≈ 20 °С составляет 0,04 мкСм/см. В растворах связь между электропроводимостью и концентрацией ионных примесей зависит от множества факторов, в том числе от температуры, вида ионов, степени диссоциации, что существенно затрудняет измерение. Более определенная связь существует в растворах при постоянных температуре и степени диссоциации. Пресная 50–1500 мкСм/см, осмотическая 0,1–5 мкСм/см дистиллированная 0,5–5 мкСм/см. [2]

Концентрация растворенных газов в воде зависит от множества факторов: природы газа, температуры воды, степени минерализации воды, парциального давления газа над водой, pH 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 мг/дм³ (10–5 моль/дм³) при температуре 293 К ≈ 20 °С [2]

Концентрация O_2 в значительной степени зависит от содержания в воде органических веществ и температуры. При увеличении

температуры от 1 °С до ≈ 35 °С концентрация кислорода в чистой воде уменьшается от 14,6 до 6,5 мг/дм³. [2]

Показатель концентрации водородных ионов (pH) 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 pH водных растворов определяет интенсивность диссоциаций содержащихся в них слабых кислот или оснований. Главное заключается в том, что *pH – показатель интенсивности, но не количества*. То есть, pH отражает *степень* кислотности или щелочности среды, в то время как *кислотность* и *щелочность* характеризуют количественное содержание в воде веществ, способных нейтрализовать соответственно щелочи и кислоты.

В зависимости от уровня pH можно условно разделить воду на несколько групп:

Таблица 1.3 – Классификация воды по величине pH [1]

Группа воды	Величина
Сильнокислые воды	< 3
Кислые воды	3–5
Слабокислые воды	5,0–6,5
Нейтральные воды	6,5–7,5
Слабощелочные воды	7,5–8,5
Щелочные воды	8,5–9,5
Сильнощелочные воды	> 9,5

С понижением pH, 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. pH природной воды обычно колеблется в пределах 6–8 и зависит в основном от соотношения в воде концентраций HCO₃⁻ (гидрокарбонат ион) и H₂CO₃ (угольная кислота). Измерение pH 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 (KMnO₄) или бихромат

калия ($K_2Cr_2O_7$), 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, приближенно 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. [2]

Стабильность – одно из важнейших и обязательных требований к известкованной воде. Чем ближе вода, представляющая собой в процессе обработки пресыщенный раствор, к состоянию равновесия, тем она стабильнее и тем меньше ее склонность к образованию впоследствии отложений на трубопроводах и на зернах фильтрующего материала осветлительных фильтров (не изменяют химический состав). Основана на изменении концентрации в воде CO_2 и карбонат ионов. *Степень отклонения от стабильности на практике характеризуют так называемой нестабильностью*, т.е. возможным последующим снижением щелочности и жесткости известкованной воды. На практике нестабильность определяют по разности щелочностей воды на выходе из осветлителя и щелочности фильтрата осветлительных фильтров, установленных после осветлителя.

Кислотностью называют содержание в воде веществ, способных вступать в реакцию с гидроксид-ионами (OH^-). Кислотность воды определяется эквивалентным количеством гидроксида, необходимого для реакции нейтрализации. В теплоэнергетике данный показатель используется при контроле за ходом химической промывки

оборудования, нейтрализации кислых стоков и так далее. Он является показателем неприродной воды, а технологической.

Кремнийсодержание. Кремневая кислота находится в природной воде в основном в недиссоциированном состоянии. Ангидрид кремневой кислоты SiO_2 образует с водой ряд кислот (мета-, орто- и поликремневые). Их целесообразнее не идентифицировать, а определять в виде суммарного кремнийсодержания воды, которое существенно зависит от ионного состава воды. Кремневые кислоты в воде практически нерастворимы и образуют в ней коллоидные соединения. Оценивают кремнийсодержание в SiO_2 мг/кг.

Лекция 2. Назначение химводоочистки на ТЭС

2.1 Применение воды в качестве теплоносителя

В настоящее время вода широко используется в различных областях промышленности в качестве теплоносителя, чему способствует широкое распространение воды в природе и ее особые термодинамические свойства, связанные со строением молекул. *Полярность молекул воды, характеризующаяся дипольным моментом, определяет большую энергию взаимного притяжения молекул воды (ориентационное взаимодействие) при температуре 10–30 °С и соответственно большую теплоту фазового перехода при парообразовании, высокие теплоемкость и теплопроводность.* [3]

Значение диэлектрической постоянной воды, также зависящей от дипольного момента, определяет своеобразие свойств воды как растворителя.

Основным хранилищем воды на Земле являются океаны, в которых сосредоточено более 98 % всего количества воды. Океанская вода содержит до 35 г/дм³ растворенных солей, главным образом ионов натрия и хлора. На долю вод с содержанием менее 1 г/дм³ (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 обработки являться теплоносителем в теплоэнергетических установках, поскольку современные ТЭС и АЭС в энергетическом цикле используют воду высокого качества с содержанием примесей в пределах 0,1–1,0 мг/дм³. [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.

Использование водного теплоносителя высокого качества упрощает также решение задач получения чистого пара, минимизации скоростей коррозии конструкционных материалов котлов, турбин и оборудования конденсатно-питательного тракта. Таким образом, качество обработки воды на ТЭС и АЭС тесным образом связано с надежностью и экономичностью эксплуатации современного высокоинтенсивного котлотурбинного оборудования, с безопасностью ядерных энергетических установок.

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:

- в качестве исходного вещества для получения пара в котлах, парогенераторах, ядерных реакторах кипящего типа, испарителях, паропреобразователях;
- для конденсации отработавшего в паротурбинах пара;
- для охлаждения различных аппаратов и агрегатов ТЭС и АЭС; г) в качестве теплоносителя в тепловых сетях и системах горячего водоснабжения.

Одновременно с очисткой природной воды для подготовки используемой на электростанциях чистой воды необходимо решать комплексно вопросы, связанные с утилизацией различными методами образующихся при этом сточных вод.

Такое решение является мерой защиты от загрязнения природных источников питьевого и промышленного водоснабжения.

Исходная Природная (техническая) вода ($D_{исх}$) 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 (не всегда в лит. источниках упоминается).

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 турбинного и возвратного конденсата, добавочной воды, ($D_{т.к.}$, $D_{д.в.}$, $D_{в.к.}$) и конденсата регенеративных подогревателей.

Котловая вода, вода парогенератора и реактора ($D_{к.в.}$) – вода, находящаяся в элементах указанных агрегатов.

Продувочная вода ($D_{пр}$) – 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 ($D_{o.v.}$) используется в конденсаторах паровых турбин для конденсации отработавшего пара.

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

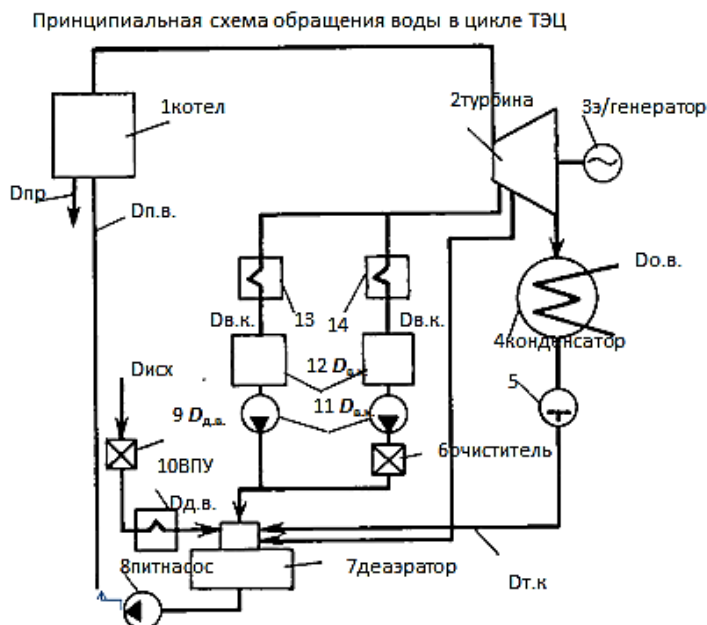


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема обращения воды в цикле ТЭЦ; [3]

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

При эксплуатации ТЭС и АЭС возникают следующие внутростанционные потери пара и конденсата:

- в котлах при непрерывной и периодической продувке, при открытии предохранительных клапанов, при обдувке водой или паром наружных поверхностей нагрева от золы и шлака, на распыливание жидкого топлива в форсунках, на привод вспомогательных механизмов;
- в турбогенераторах через лабиринтные уплотнения и паровоздушные эжекторы;
- в проботборных точках;
- при прогреве турбины парогенератора и при его аварийном отключении;
- в баках, насосах, трубопроводах при переливе, испарении горячей воды, просачивании через сальники, фланцы и т.п. Обычно внутри-

станционные потери пара и конденсата, восполняемые добавочной питательной водой, не превышают в различные периоды эксплуатации на ТЭС 1,2–1,6 %, на АЭС 0,5–1 % их общей паропроизводительности.

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

2.2 Источники загрязнения теплоносителей

Существует несколько источников загрязнений теплоносителя в пароводяных трактах ТЭС и АЭС: примеси добавочной воды, вводимой в цикл для покрытия внутренних и внешних потерь пара и конденсата; присосы в конденсат пара охлаждающей воды в конденсаторах или сетевой воды в теплообменниках; примеси загрязненного конденсата, возвращаемого от внешних потребителей пара на ТЭЦ; примеси искусственно вводимые в пароводяной тракт для коррекции водного режима (фосфаты, гидразин, аммиак, другие разнообразные добавки); продукты коррозии конструкционных материалов, переходящие в теплоноситель. На АЭС примеси, кроме того, могут поступать в тракт в виде продуктов деления ядерного топлива через негерметичные участки оболочек тепловыделяющих элементов и образовываться в активной зоне реакторов за счет процессов воды, а также протекания радиационных превращений и радиационно-химических реакций. В зависимости от типа основного теплоэнергетического оборудования и условий работы вклад и влияние каждого из перечисленных источников (табл. 2.1) в суммарное загрязнение водного теплоносителя ТЭС и АЭС могут значительно варьироваться.

Таблица 2.1 – Характеристика загрязнений трактов ТЭС и АЭС [3]

Источники загрязнений	Характеристики загрязнений
Добавочная вода	В зависимости от схемы очистки может содержать в различных концентрациях соли натрия и аммония, кремниевую кислоту, соединения железа, органические вещества, растворенные газы.
Присосы охлаждающей воды	Все примеси природных вод в количестве, соответствующем удельному значению присоса.
Коррозия конструкционных материалов	Оксиды и ионы железа, меди, алюминия, хрома и других элементов.

Окончание таблицы 2.1

Возвратный конденсат внешних потребителей пара на ТЭЦ	Оксиды железа, нефтепродукты, ионы кальция и магния, специфические загрязнения, определяемые типом пароиспользующего предприятия.
Примеси, искусственно вводимые в пароводяной тракт для коррекции водного режима	Фосфаты, гидразин, аммиак, другие разнообразные добавки.
Не плотности элементов АЭС и радиационно-химические реакции в теплоносителе	Радионуклиды различных типов, аммиак, пероксид водорода.

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

Продукты коррозии конструкционных материалов переходят в теплоноситель большей частью в виде коллоидных и грубодисперсных форм.

В воде реакторных контуров обычно присутствуют радионуклиды хрома, марганца, железа, кобальта, йода, цезия и другие радионуклиды, определяющие удельную активность в пределах 106–108 Бк/дм³.

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

2.3 Влияние примесей воды на надежность работы энергетического 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 (сульфата кальция) 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 трубах.

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: Ca –25,96 %; MgO –1,97 %; Fe_2O_3 –23,46 %; SiO_2 –6,2 %; SO_3 –0,42 %; потери при прокаливании составляют 36 %. [3]

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* (дефект поверхности, представляющий собой локальную пологую выпуклость,

образовавшуюся вследствие местного перегрева металла), *свищей* (отверстие небольшого диаметра, через которое поступает находящаяся под давлением жидкость), и даже разрывов экранных труб.

Отложения, образующиеся непосредственно на поверхностях нагрева, (солей карбонатов и сульфатов кальция и магния, гидроокиси магния и железа принято называть *первичной накипью*; грубодисперсные частицы, находящиеся в объеме воды (шлам) при ее многократном обороте, впоследствии могут оседать на поверхности нагрева, кристаллизуясь, образуя *вторичные отложения (вторичная накипь с известковым налетом)*.

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:

- *на накипи щелочноземельных металлов*, которые содержат CaCO_3 ; (сульфат кальция) CaSO_4 ; (силикат кальция) CaSiO_3 ; (ортофосфат кальция) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$; (ортофосфат магния) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В зависимости от преобладающего аниона они разделяются на карбонатные, сульфатные, фосфатные и силикатные.
- *железнокислые и железнофосфатные накипи*;
- *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 (Силикат кальция 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 комковые отложения. *Железнокислые* накипи, состоящие в основном из магнетита (Fe_3O_4), отлагаются обычно в зоне высоких температур (экранные трубы).

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

2.4 Выбор источника и производительности водоподготовки

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 водоподготовительных установок (ВПУ) должна быть достаточной для покрытия потерь воды и пара в схеме котельной 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 %. [3]

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.

Лекция 3. Физико-химические основы процессов водоподготовки

3.1 Выбор технологических процессов обработки 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, действующих 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 Леонида Адольфовича Кульского и Михаила Ивановича 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, которая обеспечивала бы надежность, экологичность и экономичность.

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



Рисунок 3.1 – Стадии водоочистки [4]

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, следовательно, к резкому (в 4–8 раз) снижению срока службы. Присутствие в воде ионов железа в концентрации свыше 50 (микрограмм) мкг/дм³ вызывает отравление мембран при очистке воды электролизом. Массовая концентрация (C или β) – отношение массы компонента, содержащегося в системе (растворе), к объему этой системы (V). Это самая распространенная у российских аналитиков форма выражения концентрации:

$$\beta(X) = m \cdot (X) / V_{(смеси)}. \quad (3.1)$$

Единица измерения массовой концентрации – кг/м^3 или г/м^3 , кг/дм^3 или г/дм^3 (г/л), кг/см^3 , или г/см^3 (г/мл), мкг/л или мкг/мл и т.д. Арифметические пересчеты из одних размерностей в другие не представляет большой сложности, но требуют внимательности. Например, массовая концентрация хлороводородной (соляной) кислоты $C(\text{HCl}) = 40 \text{ г} / 1 \text{ л} = 40 \text{ г/л} = 0,04 \text{ г/мл} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ мкг/л}$ и т.д. Обозначение массовой концентрации C нельзя путать с обозначением мольной концентрации (c), которая рассматривается далее. Типичными являются соотношения $\beta(X)$: $1000 \text{ мкг/л} = 1 \text{ мкг/мл} = 0,001 \text{ мг/мл}$.

Массовая концентрация – это отношение массы к объему системы, а отношение массы к массе это – *массовая доля*.

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 предочистки 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 предочистки воды, относятся *коагуляция*, *известкование* и *магнезиальное обескремнивание* (для новых станций не применяется). 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 предочистки воды, но является безреагентным методом.

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

Таблица 3.1 – Методы обработки поверхностных вод [4]

Качество исходной воды	Метод обработки	Основное оборудование
Взвешенных веществ до 50 мг/кг	Фильтрование (удаление взвешенных веществ)	Механические фильтры с загрузкой антрацитом или кварцем. Высота слоя $\leq 1 \text{ м}$, $d = 0,5 \dots 1,2 \text{ мм}$

Окончание таблицы 3.1

Взвешенных веществ до 100 мг/кг	Осветление с последующим фильтрованием	Механические фильтры с двухслойной загрузкой. Первый слой – кварцевый песок $d = 0,5 \dots 1,2$ мм, высота слоя 0,7... 0,8 м. Второй слой – дробленый антрацит $d = 0,8 \dots 1,8$ мм, высота слоя 0,7...0,5 м
Взвешенных веществ более 100 мг/кг, жесткость < 2 мг-экв/кг	Коагуляция в осветлительном фильтре и фильтрование в механических фильтрах. Уменьшается количество взвешенных веществ и снижается окисляемость	Осветление с последующим фильтрованием на однослойных осветлительных фильтрах
Взвешенных веществ более 100 мг/кг, жесткость > 2 мг-экв/кг	Известкование с коагуляцией с последующим фильтрованием, снижается окисляемость, частично снижается щелочность	Осветление с последующим фильтрованием на однослойных осветлительных фильтрах

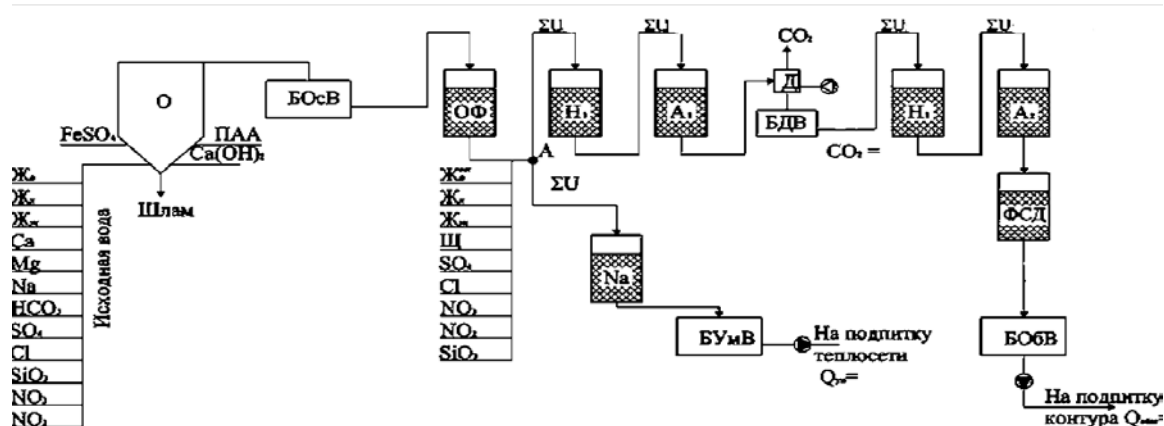


Рисунок. 3.2 – Схема водоподготовительной установки (ВПУ) [4]

Описание схемы. Схема состоит из предочистки, где вода проходит обработку методом умягчения гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с одновременной коагуляцией сернокислым железом FeSO_4 и добавлением флокулянта полиакриламида в осветлителе (изменения показателей качества исходной воды приведены выше). После

осветления воды на осветлительных фильтрах в точке «А» поток разделяется на два:

- первый направляется в схему трехступенчатого обессоливания воды для подпитки основного цикла;
- второй – в систему умягчения воды для подпитки системы теплоснабжения.

В данной схеме водород-катионитовые фильтры предназначены для удаления из воды катионов и замены на ион H^+ в количестве:

- на 1 ступени $\Sigma U_{H1} = Ж_0^{ост} + 2,15Na$, мг-экв/кг,
- где $Ж_0^{ост}$ – остаточная жесткость после предочистки;
- на 2 ступени $\Sigma U_{H2} = 0,2 - 0,3$ мг-экв/кг.

В кислом фильтрате происходит распад бикарбонат-ионов с переходом их в свободную углекислоту CO_2 . Для ее удаления в схеме предусмотрен декарбонизатор. Остаточная концентрация CO_2 после декарбонизатора принимается в диапазоне 3–10 мг/кг, $\mathcal{E}_{CO_2} = 44$.

Первая ступень анионирования A_1 (слабоосновное анионирование). Щелочность воды после $A_1 - 0,2$ мг-экв/кг.

Вторая ступень анионирования A_2 (сильноосновное анионирование). При двухступенчатом обессоливании фильтры A_2 удаляют в основном SiO_3^{2-} и $CO_{2ост}$ после декарбонизатора.

Качество обессоленной воды после A_2 в схеме двухступенчатого химобессоливания: солесодержание (не более 0,2 мг/кг); кремниевая кислота (не более 0,04 мг/кг).

При упрощенном обессоливании фильтры A_2 удаляют из воды анионы всех кислот, оставшиеся после предочистки. Качество обессоленной воды после A_2 в схеме упрощенного обессоливания: солесодержание (0,5–5 мг/кг); кремниевая кислота (0,1–0,3 мг/кг).

Фильтр смешанного действия в схеме трехступенчатого химического обессоливания глубоко удаляет из воды катионы и анионы. Качество воды после ФСД: солесодержание (не более 0,1 мг/кг); кремниевая кислота (не более 0,03 мг/кг).

Второй поток осветленной воды направляется в схему умягчения на натрий-катионитовые фильтры, где происходит обмен катионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} на катион Na^+ в количестве: $\Sigma U_{Na} = Ж_0^{ост}$, мг-экв/кг.

На схеме необходимо указать ионный состав исходной воды и воды после предочистки. А также показатели изменения качества воды после прохождения фильтра.

Лекция 4. Предварительная очистка воды и физико-химические процессы очистки

4.1 Очистка воды методом коагуляции

Под *коагуляцией* понимают физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образования грубодисперсной макрофазы (флоккул), с последующим ее выделением из воды. *Коагулированием* (в переводе с латыни – свертывание) называется технологический процесс обработки воды реагентами, который завершается укрупнением коллоидных примесей. Реагенты, применяемые для этой цели называют *коагулянтами*. [5]

Чтобы понять сущность процесса коагуляции необходимо разобраться с причинами устойчивости коллоидных растворов. Дело в том, что эти частицы имеют исключительно малые размеры, находятся в непрерывном и беспорядочном броуновском движении, что способствует выравниванию концентрации частиц по объему. Между ними действуют силы взаимного притяжения и отталкивания. Силы взаимного отталкивания обусловлены тем, что коллоидные частицы имеют электрические заряды одного знака. Они обладают значительной адсорбционной способностью и накапливают на своей поверхности ионы электролитов одного знака, которые образуют адсорбционный слой. *Адсорбцией* называют явление изменения содержания конкретного компонента в поверхностном слое по сравнению с содержанием его во внутренних слоях. Коллоидная частица вместе с адсорбционным слоем называется *гранулой*. И так как гранула имеет электрический заряд, то вокруг нее концентрируются ионы с зарядами противоположного знака – *противоионы*. Противоионы не связаны с гранулой прочно, они сохраняют способность к диффузии в окружающую жидкость, образуя вокруг гранулы диффузионный слой. Гранула вместе с диффузионным слоем называется *мицеллой* (рис. 4.1.).

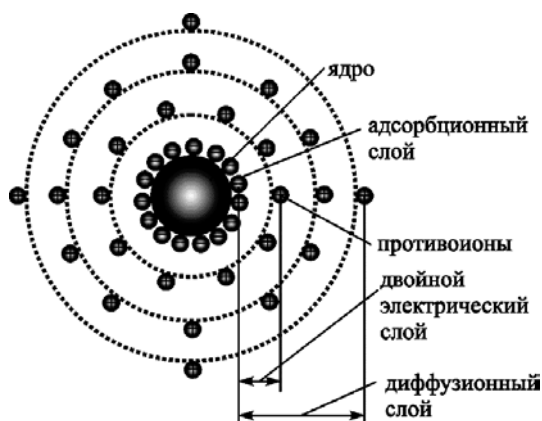


Рисунок 4.1 – Строение мицеллы [5]

При броуновском движении вместе с коллоидной частицей движется двойной электрический слой, состоящий из ионов адсорбционного слоя и части противоионов диффузионного слоя. Остальные противоионы, расположенные вокруг двойного электрического слоя, отрываются от движущейся частицы, и она приобретает некоторый заряд, одинаковый по знаку с зарядом гранулы.

Наиболее эффективным методом понижения электрокинетического потенциала является взаимная коагуляция коллоидов, т.е. взаимная нейтрализация их потенциалов путем добавления к природному коллоиду противоположно заряженного коллоида. Данный способ широко используется в технологии водоподготовки. Для коллоидных примесей природных вод характерен отрицательный потенциал, поэтому для их коагуляции (укрупнения) применяют вещества (коагулянты) продукты гидролиза которых имеют положительный потенциал.

Схема коагуляционной структуры (рис. 4.2.)

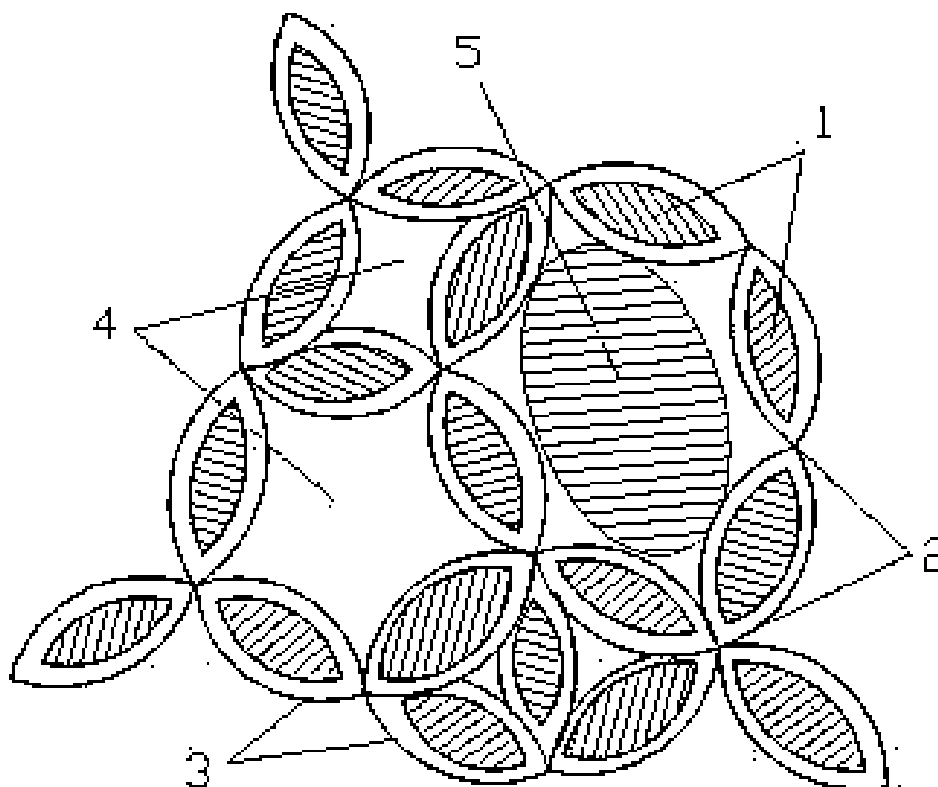


Рисунок 4.2 – Схема коагуляционной структуры: [5]

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

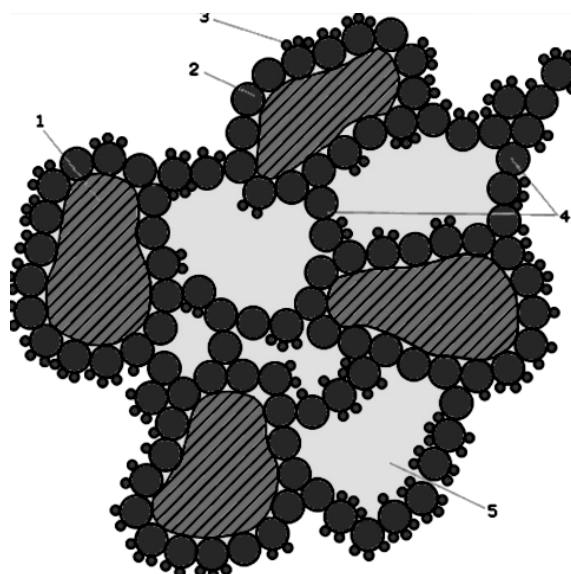
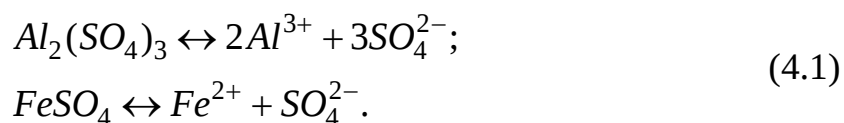
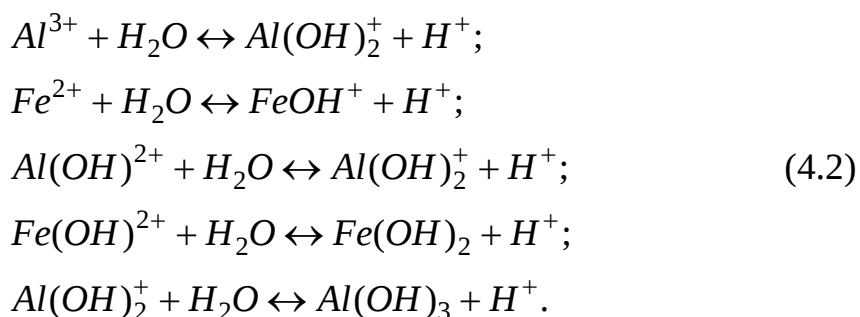


Рисунок 4.3 – Схема образования коагуляционных хлопьев: [5]
 1 – частицы ГДП; 2 – частицы гидроокиси (от коагулянта); 3 – органические вещества (исходные коллоидные примеси); 4 – «клеевые» мостики; 5 – полости, заполненные водой.

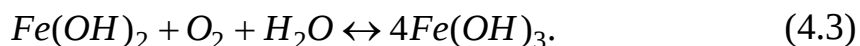
В качестве реагентов, называемых *коагулянтами*, обычно применяют сернокислые соли: $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ или $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$. Эти соли в воде почти полностью диссоциируют:



Легко подвергаются гидролизу:



При $pH > 8$ – щелочная среда:



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



Выбор типа предочистки коагуляцией производят по величине карбонатной жесткости исходной воды (J_K):

- при карбонатной жесткости J_K исходной воды менее 2 мг-экв/кг целесообразно применять коагуляцию воды сернокислым алюминием $Al_2(SO_4)_3$ в осветлителе с последующим осветлением в осветлительных фильтрах.
- при J_K исходной воды более 2 мг-экв/кг осуществляют коагуляцию сернокислым железом $FeSO_4$ с известкованием в осветлителе с последующим осветлением в осветлительных фильтрах.

В зависимости от выбранного метода предочистки производится пересчет показателей качества воды. Таким образом, при гидролизе коагулянтов: $Al_2(SO_4)_3$ 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 $Al_2(SO_4)_3$ ведется при $pH=5,5-7,5$ при дозе 0,25–1,2 мг-экв/кг, а с помощью $FeSO_4$ при $pH > 8$ при дозе 0,25–1. [5]

Процесс коагуляции имеет скрытую и явную стадии. На скрытой стадии происходит формирование коллоидных гидроксидов 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. Оптимальная доза коагулянта, т.е. то его минимальное количество, которое обеспечивает максимальное снижение концентрации коллоидных и грубодисперсных примесей в обрабатываемой воде, определяется главным образом качественным и количественным составом коллоидных и растворенных примесей, их физическими и физико-химическими свойствами.

В настоящее время теоретические разработки не дают возможности точного расчетного выбора необходимой дозы коагулянта, что связано, с одной стороны, с отсутствием количественных характеристик различных по составу коллоидных примесей в водах различных типов, с другой – с необходимостью учитывать при расчетах сложность совокупного механизма формирования коагулированной взвеси, когда физические процессы гетерокоагуляции (взаимная коагуляция, т.е. процесс слипания разноименно заряженных частиц, который происходит за счет сил притяжения) сопровождаются химическими, такими как хемосорбция.[5]

(Хемосорбция – поглощение вещества поверхностью какого-либо тела (хемосорбента) в результате образования химической связи между молекулами вещества и хемосорбента), образование малорастворимых гидрокомплексов, их полимеризация и кристаллизация, усложняемыми влиянием кинетических факторов. Поэтому оптимальные дозы коагулянта устанавливаются опытным путем для каждого источника водоснабжения в характерные периоды года методом параллельного введения в термостатированные сосуды с определенным объемом воды различных количеств коагулянта с последующей оценкой интенсивности хлопьеобразования, скорости оседания хлопьев и определением остаточных концентраций органических веществ, железо- и кремне содержащих соединений, ионов алюминия. Вспомогательные процессы и средства коагуляции обеспечивают интенсификацию и повышение технико-экономической эффективности 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. 4.4). При этом ускоряются процессы образования хлопьев и их осаждение, повышается плотность агрегатов, и осадков. (Флокуляция не заменяет процесс коагуляции, а лишь позволяет снизить расход коагулянта.) [5]

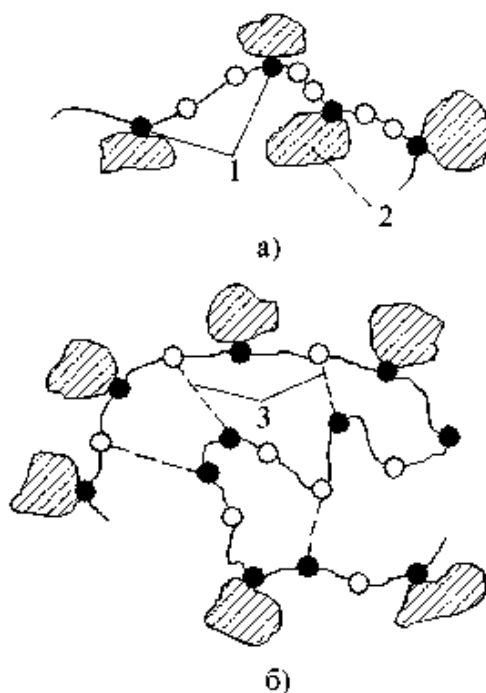


Рисунок 4.4 – Адсорбция микрочастиц флокулянтами: [5]

а) вытянутая молекула; б) свёрнутая 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, карбоксиметил-целлюлоза и др. Синтетические флокулянты получили более широкое применение из-за лучших флокуляционных свойств, среди них этих веществ практическое применение получили два флокулянта – полиакриламид (ПАА – слабый анионный) и ВА-2 (катионитного типа).

При добавлении ПАА в воду, в которой уже возникли хлопья коагулянта или находится осаждаемая взвесь, происходит укрупнение и утяжеление хлопьев, что ускоряет их осаждение. Сам по себе ПАА не вызывает коагуляцию коллоидов и образование взвеси. Сорбируясь частицами имеющего осадка, ПАА как бы «сшивает» их и образует сетчатую структуру среды, способствующую образованию больших флоккул (крупных частиц). Такой сетчатый комплекс оказывается компактнее и тяжелее разрозненных частиц и осаждается быстрее их.

Полиэлектролит ВА-2 не требует применения коагулянта, поскольку он сам вызывает коагуляцию коллоидов. Большая часть последних несет на поверхности частиц отрицательный заряд. Молекулы же ВА-2 заряжены положительно. Поэтому происходит взаимная нейтрализация зарядов, в результате которой молекула ВА-2 сорбируется частицами возникающей взвеси с образованием крупных агрегатов и комплексов, ускоряющих ее осаждение. Полимерный флокулянт ВА-2 представляет собой порошкообразный или слегка вязкую жидкость желтого цвета с концентрацией 11 %. Доза ВА-2 зависит от концентрации взвешенных веществ и при 10–180 мг/л не превышает 1,0–1,5 мг/л. Полиэлектролит ВА-2 может успешно использоваться так же и при обработке цветных вод увеличенными дозами. [5]

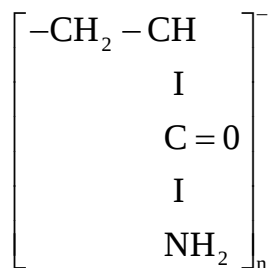


Рисунок 4.5 – Структурная формула полиакриламида [5]

Полиакриламид выпускается промышленностью в виде 8%-го геля, который обычно растворяют в быстрорастворимых мешалках на ВПУ до концентрации 0,1 %. Дозировка флокулянта составляет 0,5–1,5 мг реже

2,0 мг на 100 мг взвешенных веществ в исходной воде. Раствор ПАА вводится через 0,5–2 мин после ввода коагулянта.

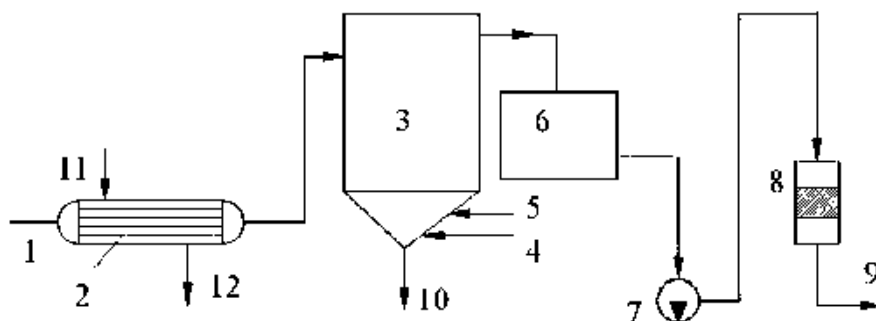


Рисунок 4.6 – Схема процессов известкования и коагуляции: [5]

1 – исходная вода; 2 – теплообменный подогреватель; 3 – осветлитель; 4 – ввод извести; 5 – ввод коагулянта; 6 – бак осветлённой воды; 7 – перекачивающий насос; 8 – осветлительный фильтр; 9 – на ионитные фильтры или потребление; 10 – сброс осадка с продувочной водой; 11 – греющий пар; 12 – конденсат греющего пара

Осветлитель является аппаратом, в котором одновременно протекают химические реакции, связанные с вводом реагентов, а также физические процессы формирования образовавшихся осадков (шлама) в объеме воды осветлителя и фильтрования обрабатываемой воды через их слой. Контактная среда в осветлителе, называемая шламовым фильтром, формируется из ранее образовавшихся и вновь образующихся частиц шлама, находящихся во взвешенном состоянии за счет действия восходящего потока воды. Прошедшая через шламовый фильтр вода освобождается от грубодисперсных частиц, содержащихся в исходной воде и сформировавшихся в результате химических реакций в осветлителе. [5]

Поэтому их остаточная концентрация обычно находится в пределах 5–10 мг/дм³, если не нарушены химический и гидравлический режимы в осветлителе. При конструировании осветлителя учитывается, что гидравлические процессы в нем включают в себя следующее: поддержание во взвешенном состоянии твердых частиц, образующих контактную среду, восходящим потоком воды; удаление избытка этих частиц из зоны контактной среды; режимы движения воды в контактной среде, а также на входе в осветлитель и на выходе из него.

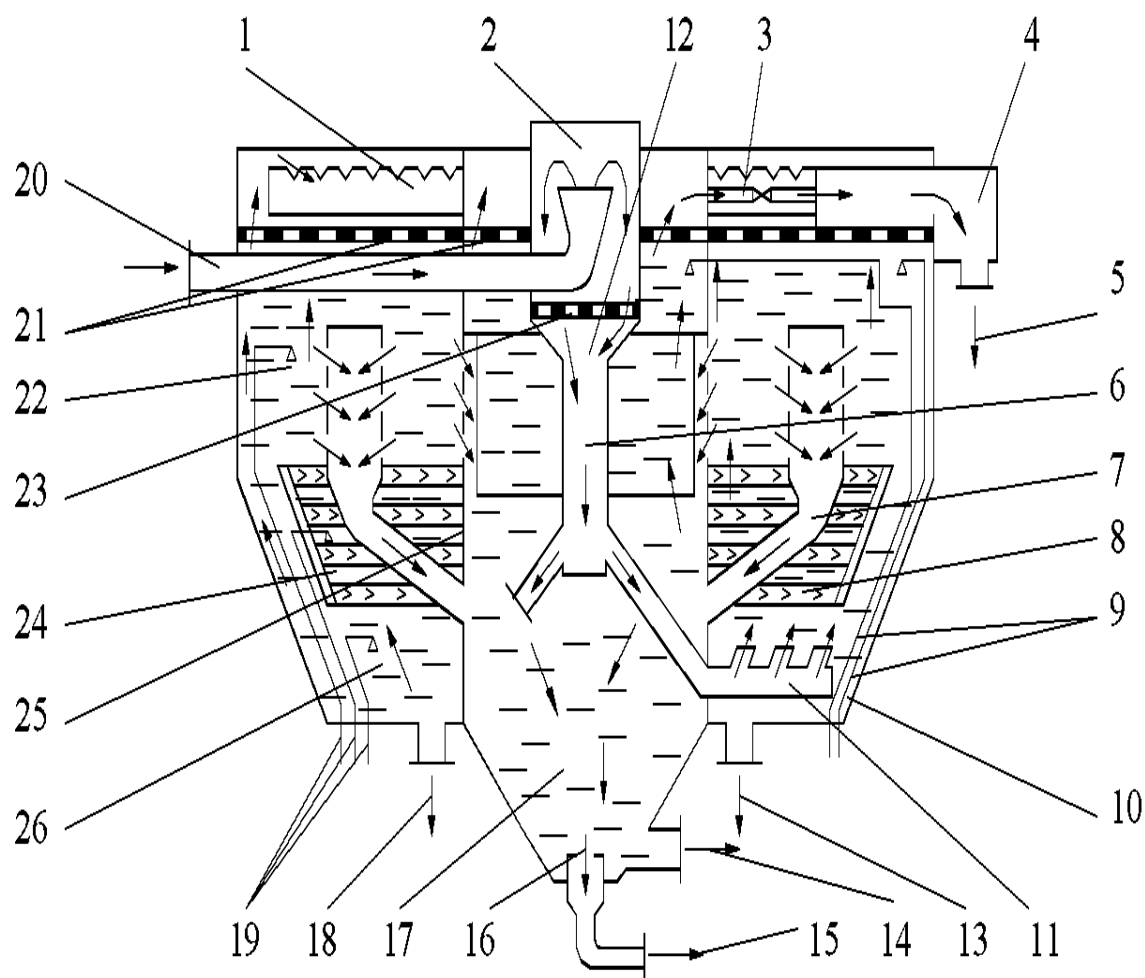


Рисунок 4.7 – Схема работы осветлителя: [5]

1 – желоб для сбора осветлённой воды; 2 – воздухоотделитель; 3 – труба отвода осветлённой воды из шламоуплотнителя «отсечка»; 4 – сливочный короб; 5 – выход осветлённой воды; 6 – центральная труба; 7 – шлагоотводящая труба; 8 – щелевая переборка; 9, 19 – отбор проб воды; 10 – ввод раствора коагулянта; 11 – труба с водораспределительными соплами; 12 – раствор извести; 13, 18 – дренаж; 14 – периодическая продувка; 15 – трубопровод опорожнения осветлителя; 16 – сборник шлама; 17 – шлагоуплотнитель; 20 – ввод воды в осветлитель; 21 – дренажные решетки; 22 – выходная (цилиндрическая) зона осветлителя; 23 – предохранительная решетка; 24 – ввод флокулянтов; 25 – направляющий кожух; 26 – входная (коническая) зона осветлителя.

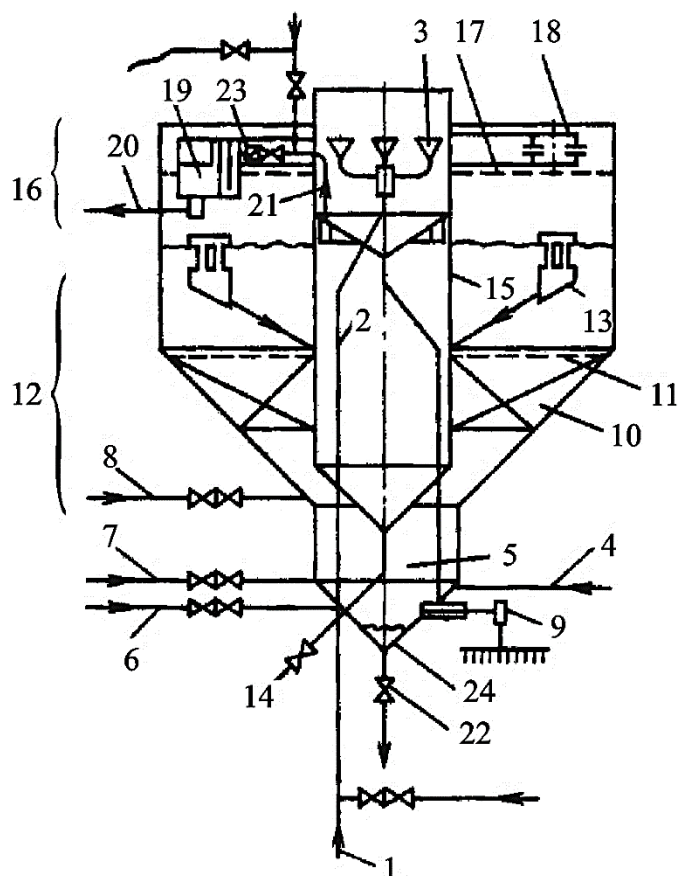


Рисунок 4.8 – Схема осветлителя производительностью 1000 м³/ч СКБ ВТИ для известкования воды: [5]

- 1 – подвод исходной воды; 2 – подъемный трубопровод; 3 – воздухоотделитель;
 4 – подача в осветлитель промывочных вод осветлительных фильтров; 5 – смеситель воды и реагентов; 6 – подача известкового молока; 7 – подача коагулянта;
 8 – подача флокулянта; 9 – опускная труба с регулирующим устройством;
 10 – вертикальные перегородки; 11 – горизонтальные перегородки; 12 – зона контактной среды; 13 – шламоприемные окна; 14 – продувка шламоуплотнителя;
 15 – шламоуплотнитель; 16 – зона осветления; 17 – распределительная решетка;
 18 – сборный желоб; 19 – распределительное устройство; 20 – трубопровод подачи осветленной воды в бак; 21 – отвод осветленной воды из шламоуплотнителя;
 22 – трубопровод сброса грубых частиц грязи и опорожнения осветлителя;
 23 – задвижка; 24 – грязевик.

Исходная вода, подогретая в подогревателе исходной воды до заданной температуры, подается по восходящему трубопроводу в воздухоотделитель, где освобождается от пузырьков воздуха. Из воздухоотделителя по опускной трубе через тангенциально направленный ввод с регулирующим устройством исходная вода поступает в нижнюю часть аппарата смеситель воды и реагентов. Тангенциальный подвод сообщает потоку исходной воды вращательное движение, которое способствует хорошему перемешиванию воды с реагентами. Известковое молоко, раствор коагулянта и флокулянт ПАА поступают в смеситель по радиально направленным трубопроводам.

Известковое молоко вводится выше, чем исходная вода, раствор коагулянта выше известкового молока, а раствор ППА в верхнюю часть смесителя. Химическое взаимодействие реагентов с растворенными в воде веществами завершается в нижней части осветлителя. Образование, увеличение размеров и задержание хлопьев происходит на дальнейшем пути восходящего движения воды. Этот процесс наиболее оптимально протекает в спокойной гидродинамической обстановке, поэтому вращательное движение воды гасится установленными выше вертикальными и горизонтальными перфорированными перегородками. Восходящий поток воды поддерживает образующийся шлам во взвешенном состоянии, создавая таким образом контактную среду, выполняющую роль взвешенного фильтра, способного задерживать мельчайшие примеси. Эта контактная среда имеет громадную поверхность и создает весьма благоприятные условия для протекания физико-химических процессов (сорбция, кристаллизация и др.), обеспечивающих эффективную обработку воды. Верхняя граница взвешенного шлама, образующего контактную среду, находится на уровне верхней кромки шламоприемных окон шламоуплотнителя. Некоторая часть воды из верхней части контактной среды вместе с наиболее крупными частицами осадка через шламоприемные окна поступает в шламоуплотнитель. Основной поток обрабатываемой воды после контактной среды проходит зону осветления и сливается через отверстия в приемный желоб, а оттуда в распределительное устройство и по трубопроводу отводится в бак осветленной воды. В шламоуплотнителе происходит осаждение шлама; проходящая через него вода возвращается в сборный коллектор, откуда в распредустройство и далее вместе с основным потоком осветленной воды поступает в сборный бак.

Расход возвращаемой из шламоуплотнителя воды (так называемая *отсечка*) регулируется специальной задвижкой. Скапливающийся в шламоуплотнителе осадок удаляется при продувке (непрерывной и периодической) в дренаж. Находящийся в работе осветлитель представляет собой систему, состояние равновесия и устойчивости которой требует строгой стабилизации таких параметров, как температура поступающей в осветлитель воды (колебания допускаются не более ± 1 °C) и производительность осветлителя. Эти два параметра определяют нормальную работу воздухоотделителя, так как их колебания в ту или иную сторону изменяют растворимость и общее количество газа, выделяющегося из воды. Пузырьки воздуха, попадая в нижнюю часть осветлителя, а затем в зону контактной среды, будут сорбироваться частицами взвешенного осадка, что вызовет резкое ухудшение качества осветленной воды.

Применение осветлителей необходимо при концентрации взвешенных веществ в исходной воде 100–200 мг/л и выше. Для

окончательного осветления вода после осветлителей направляется на осветлительные фильтры.

Однако необходимо отметить, что осветлители данного типа были разработаны ВТИ более 30 лет назад и к настоящему времени морально устарели. Разработаны и прошли промышленные испытания два типа новых осветлителей: с рециркуляцией активного шлама и жалюзийного типа. Через данные конструкции осветлителей можно пропускать обрабатываемую воду с более высокими скоростями, их эксплуатация возможна без жесткого соблюдения постоянного расхода обрабатываемой воды, более эффективно происходит удаление органических веществ, а вынос шлама значительно меньший, чем в старых конструкциях за счет более стабильной работы шламового фильтра. Конструктивно такие осветлители значительно проще и более удобны в управлении. Представлена технологическая схема работы осветлителя ОРАШ-30 (рис. 4.9). Исходная вода с помощью гидроэлеватора проходит ограничительный трубопровод 1, имеющий в верхней части отбойное устройство. В верхнюю часть этого трубопровода вводится известковое молоко. Затем поток делает поворот на 180° и направляется вниз по большому ограничительному устройству 2, имеющему форму перевернутой воронки. При этом происходит отделение воздуха. В конусную часть большого ограничительного устройства вводится коагулянт. Часть нисходящего потока воды с образовавшимся шламом направляется к гидроэлеватору и вновь смешивается с потоком исходной воды, другая часть шламового потока направляется в зону контактной среды. За счет резкого снижения скорости восходящего потока на выходе из зоны контактной среды, шлам отделяется от обрабатываемой воды и попадает в шламоприемное устройство 3, где происходит его уплотнение. Далее поток обрабатываемой воды, пройдя зону осветления 4, попадает в тонкослойный отстойник 5 (жалюзийный сепаратор) для очистки осветленной воды от тонкодисперсной взвеси и через кольцевой водосборный желоб 6, направляется самотеком в бак осветленной воды. Управление технологическими процессами в осветлителе ОРАШ-30 автоматическое. Качество осветленной воды взвешенных веществ – 1–2 мг/кг.

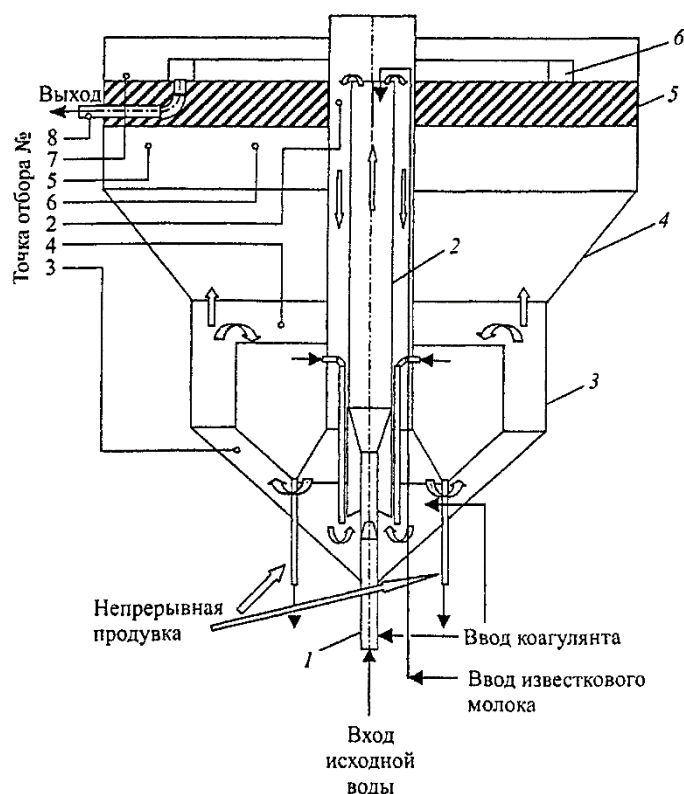


Рисунок 4.9 – Технологическая схема работы осветлителя ОРАШ-300 [5]

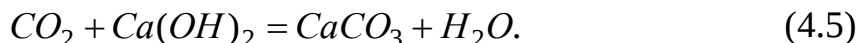
Основные параметры, характеризующие работу осветлителя в конкретных условиях (производительность, характеристики шлама, значение непрерывной продувки и частота периодических продувок шламоуплотнителя и грязевика, качество обработанной воды) уточняются при наладке осветлителей.

4.2 Осаждение методами известкования и содоизвесткования

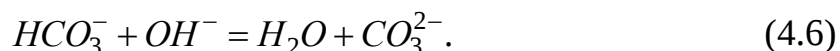
Известкование воды, т.е. обработка воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$, применяется для снижения *щелочности (декарбонизации)* исходной воды, при этом одновременно уменьшаются жесткость и сухой остаток, удаляются грубодисперсные примеси, соединения железа. В подогретую до температуры около $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 карбонат 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. При известковании воды происходят следующие процессы: [5]

Прежде всего из воды удаляется свободная углекислота, связываясь с известью, образуется углекислый кальций CaCO_3 , выпадающий в осадок:



При введении извести в большем количестве, чем это нужно для связывания свободной углекислоты, в воде повышается концентрация гидроксильных ионов, что ведет к превращению бикарбонат ионов в карбонат ионы по уравнению реакции:

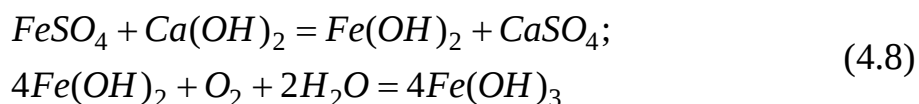


Карбонаты образуют с находящимися в воде ионами кальция выпадающий в осадок карбонат кальция по реакции:



Коагуляция воды при известковании является процессом, улучшающим формирование осадка и протекание процесса удаления примесей. В качестве коагулянта используется железный купорос.

При введении в воду железного купороса совместно с известью, происходит его гидролиз, т.е. окисление растворенным в воде кислородом с образованием гидроокиси железа по реакции:



Коагулянт образует нерастворимый осадок, имеющий пористую поверхность. Если вместе с коллоидными веществами в воде имеются взвешенные грубодисперсные частицы (глина, ил, песок), образовавшиеся хлопья коагулированных коллоидов обволакивают эти взвешенные частицы и вместе с ними выпадают в осадок.

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+} , мг-экв/кг	более 3	1,0–3,0	0,5–1,0
Щелочность, мг-экв/кг	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/дм^3 . Предельно допустимое содержание их не должно быть более 20 мг/дм^3 . В эксплуатационной практике из-за трудоемкости и длительности определения концентрации взвешенных веществ используют косвенный показатель – прозрачность воды. [5]

Малая нестабильность (менее $0,1 \text{ мг-экв/кг}$) – 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.

При расчете дозы извести для конкретного типа вод необходимо учитывать их ионный состав. Для практического использования расчетная доза извести $D_{\text{и}}$, мг-экв/дм³, определяется для большинства типов вод, для которых:

$$\begin{aligned} J_o + D_k &\geq \text{Щ}^{\text{исх}} - \text{Щ}^{\text{обр}}; \\ D_u &= C_{\text{CO}_2}^{\text{исх}} + \text{Щ}^{\text{исх}} + J_{\text{Mg}} + D_k + I_u. \end{aligned} \quad (4.9)$$

принимая в первом приближении при оценочных расчетах щелочность обработанной воды $\text{Щобр} = 0$. Конкретизация значения $D_{\text{и}}$ проводится обычно при наладке работы осветлителя.

Характеристики эксплуатационных условий проведения процессов известкования и коагуляции, а также обычно наблюдаемые результаты представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Характеристика и результаты эксплуатационной обработки воды методами осаждения [5]

Характеристика и результаты процесса	Известкование коагуляция	Коагуляция в осветлителе
1	2	3
Реагенты	FeSO_4 , CaO , ПАА	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Температура, °C	30–40	25–30
Состав шлама	$\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{mgo} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Снижение перманганатной окисляемости, %	40–60	50–75
Остаточная концентрация ГДП, мг/дм ³	Менее 10	Менее 10
Рн	9,5–10,2(10,3)	5,5–7,5
Углекислота свободная, мг/дм ³	Удаляется полностью	Возрастает на Дк·44
Ион HCO_3^{2-} , мг-экв/кг	Титрованием не обнаруживается	Уменьшается на Дк
Ион CO_3^{2-} , мг-экв/кг	0,4–0,7	–
Ион OH^- , мг-экв/кг	0,05–0,3(0,05–0,2)	–
Щелочность общая, мг-экв/кг	0,7–1,0 (0,6–1,3)	Снижается на Дк
Жесткость некарбонатная, мг-экв/кг	Увеличивается на Дк	Увеличивается на Дк
Жесткость общая (остаточная), мг-экв/кг	(0,7 + ЖИ.В. + ДК) Жнк + Дк + (0,8–1,2)	Не изменяется
Кремниевая кислота, мг/дм ³	Снижается на 50 %	Снижается на 20–50 %
Сульфаты, мг-экв/кг	Увеличивается на Дк	Увеличивается на Дк

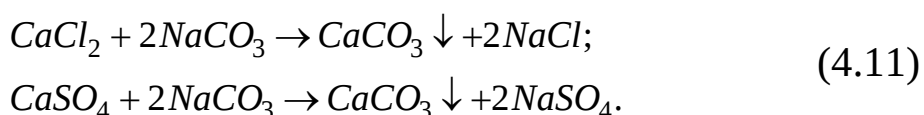
Технологический процесс известкования воды широко применяется на ТЭС для вод со щелочностью, превышающей 1,5 мг-экв/кг. Наряду с благоприятным изменением основных показателей качества обработанной воды (см. табл. 4.1), приводящим к экономии кислоты и щелочи при последующем химическом обессоливании известкованной воды, следует отметить, что при известковании примеси переходят в сбросные воды в виде твердой фазы, что упрощает их переработку при создании бессточных схем, а содержащиеся в продувочных водах щелочные компоненты – карбонат кальция и гидроксид магния – могут быть использованы для нейтрализации кислых стоков.

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

Для более глубокого умягчения воды необходимо ввести известь ионы CO_3^{2-} , а для выделения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ требуется увеличить дозу извести. Это достигается известково-содовой обработкой воды, при которой наряду с известью дозируют также кальцинированную соду Na_2CO_3 , которая за счет диссоциации создает в воде избыток ионов CO_3^{2-} , способствующих переводу в твердую фазу ионов Ca^{2+} . Дозировку соответствующих реагентов при содоизвестковании выбирают так: извести – по уравнению, принимая повышенный избыток извести в пределах 0,2–0,35 мг-экв/кг, соды – с учетом остаточной концентрации ионов Ca^{2+} при известковании по формуле:

$$D_c = J_o^{\text{исх}} - C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{исх}} + D_k + I_u + I_c. \quad (4.10)$$

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 ($I_u = 0,2\text{--}0,35$ мг-экв/кг), что обеспечивает снижение общей жесткости в содоизвесткованной воде до 0,3–0,4 мг-экв/кг. 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.

Лекция 5. Фильтрация воды на механических фильтрах

5.1 Введение.

Даже при хорошо налаженном режиме работы наиболее распространенных типов осветлителей не удастся 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. Фильтрация представляет собой сложный процесс очистки воды от грубодисперсных примесей при течении воды через пористую среду.

Эффективность процесса фильтрации 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 фильтрация*), так и на его поверхности (*пленочное фильтрация*).

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* фильтрация, а в схемах очистки конденсата – *пленочное*.

5.2 Основные характеристики фильтрующих материалов

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 недорогим и легко доступным.

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

Однако из всех упомянутых 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 мг (силиката иона на кубический дециметр) $\text{SiO}_3^{2-}/\text{дм}^3 \text{H}_2\text{O}$, окисляемости не более 8 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3 \text{H}_2\text{O}$; сухого остатка не более 10 мг/дм³. Механическая прочность антрацита такова, что годовые потери его не превышают 2,5 %. В технологических схемах очистки конденсата используют чаще всего сульфоуголь или катионит КУ-2. [6]

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.

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. [6]

Напорный однопоточный фильтр (рис. 5.1) состоит из цилиндрического корпуса с приваренными к нему сферическими днищами. 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.

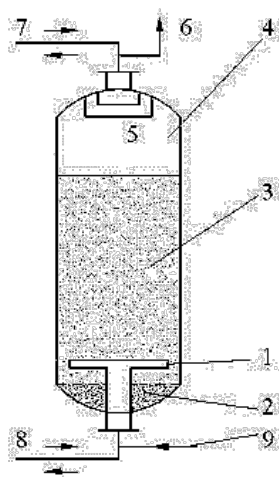


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема вертикального однопоточного механического фильтра: [6]

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 осветлённой и подвод промывной воды; 9 – сжатый воздух

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:

$$g = i_{\text{пром}} \cdot F_{\phi}, \quad (5.1)$$

где F_{ϕ} – площадь поперечного сечения фильтра, м^2 ; $i_{\text{пром}}$ – интенсивность промывки, составляющая в зависимости от размера фракций и высоты слоя от 12 до 15 $\text{кг(л)/(с} \cdot \text{м}^2)$. (литр на кв. м в секунду).

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.

Конструкции двух- и трехкамерных фильтров состоят из тех же основных элементов. Различие состоит в том, что корпуса этих фильтров по высоте разделены глухими плоскими перегородками, и каждая камера имеет верхние и нижние дренажно-распределительные устройства.

Многокамерные фильтры позволяют существенно сократить расход металла и площадь, необходимую для установки фильтров. Высота фильтрующего материала, загруженного в фильтр, составляет около одного метра. Часть полости фильтра остается свободной для возможности расширения слоя материала при его взрыхляющей промывке.

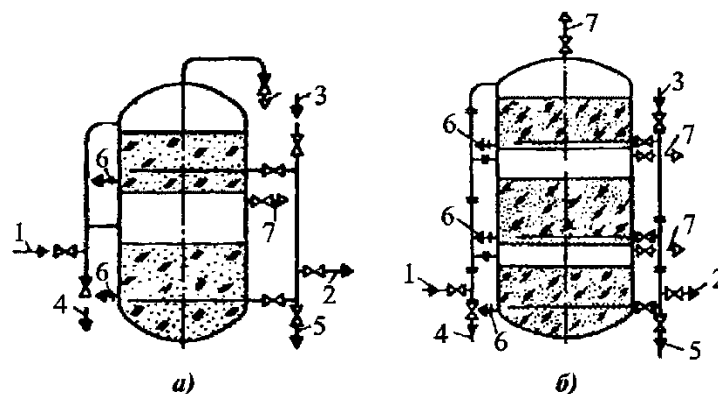


Рисунок 5.2 – Схемы работы осветлительных фильтров: [6]

а – двухкамерного, б – трехкамерного;

1 – подвод исходной воды; 2 – отвод отработанной воды; 3 – подвод промывочной воды; 4 – отвод промывочной воды; 5 – сброс первого фильтрата; 6 – гидравлическая загрузка фильтрующего материала.

Намывные фильтры

Особенностью намывных фильтров является фильтрование воды через тонкий слой (4–6 мм) порошкообразного материала (порошкообразная или волокнистая целлюлоза, смесь порошкообразных ионообменных смол, перлит, диатомит). Приготовленную пульпу намывают циркуляционными насосами на фильтрующие элементы фильтра. Конструкции фильтрующих элементов весьма разнообразны, но во всех случаях они представляют собой трубу диаметром 30–50 мм с отверстиями, закрытыми чехлами из полимерной или металлической сетки с отверстиями диаметром порядка 100 мкм. Иногда на трубу, служащую каркасом, навивается нержавеющая проволока с расстоянием между витками 100–150 мкм. Схема намывного фильтра (рис. 5.3). В цилиндрическом корпусе 1 установлена трубная доска 2, к которой крепятся фильтрующие элементы 3. [6]

Фильтрующий материал в необходимом количестве загружается в бак 6, заливается водой и размешивается до получения однородной суспензии, которая затем насосом 7 подается на фильтрующие элементы через распредустройство 4. Суспензия фильтруется через сетки, вода уходит в бак 6, а материал образует на поверхности элемента фильтрующий слой. После зарядки фильтра на него подают обрабатываемую воду до тех пор, пока не истощится грязеемкость фильтрующего слоя. Затем материал смывают и удаляют из фильтра. [6]

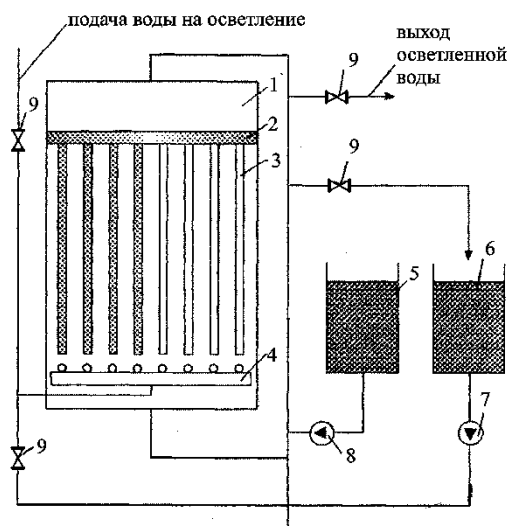


Рисунок 5.3 – Схема намывного фильтра; [6]

1 – корпус фильтра; 2 – трубная доска; 3 – фильтрующие элементы;
4 – распределительное устройство; 5 – бак промывочных вод; 6 – бак приготовления
фильтрующего материала; 7,8 –насосы; 9 – арматура.

Очистку воды или конденсата на намывных фильтрах производят при скорости фильтрования 5–10 м/ч. Во время работы контролируют перепад давления на фильтре Δp . Отключают на перезарядку при достижении перепада давления порядка 0,2 МПа или при снижении нагрузки примерно на 50 % по сравнению с нагрузкой на свеженамытом фильтре. Отработанный материал смывают и удаляют из фильтра в дренаж. На очищенную фильтрующую поверхность намывают свежий слой фильтрующего материала. Намывные фильтры обеспечивают высокую степень осветления воды. За счет больших площадей фильтрования они высокопроизводительны и компактны, имеют низкие расходы воды на собственные нужды. Однако данные фильтры требуют дополнительных затрат, связанных с приготовлением и намывом пульпы, а также с тем, что пульпа используется однократно. Намывные фильтры используются на ТЭС и АЭС при подготовке питательной воды, для очистки реакторных вод и конденсата от масел и продуктов коррозии теплоэнергетического оборудования. Использование намывных фильтров целесообразно для «мягкого» регулирования борной кислоты при очистке теплоносителя I контура ВВЭР. Для данных фильтров допустимы более высокие температурные пределы, чем это возможно для конденсатоочистки с насыпными ФСД. Они могут размещаться в тепловой схеме дальше от конденсаторов и очищать не только турбинный конденсат, но и питательную воду, что расширяет возможности использования углеродистых сталей для конденсатно-питательного тракта АЭС. Намывные фильтры с использованием ионообменных смол обеспечивают хорошую очистку от коллоиднодисперстных примесей, а при обессоливании конденсатов

с малым солесодержанием качество фильтрата на намывных ионообменных фильтрах выше, чем фильтрата ФСД с насыпным слоем.

Электромагнитные фильтры

Перспективным методом удаления железоксидных соединений из воды и высокотемпературного теплоносителя АЭС является *электромагнитная сепарация*. Она основана на магнитном взаимодействии намагниченных элементов наполнителя фильтра с нерастворимыми соединениями железа $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (тиоционат), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающими ферромагнитными свойствами. Конструкция фильтра представлена на рисунке 5.8.

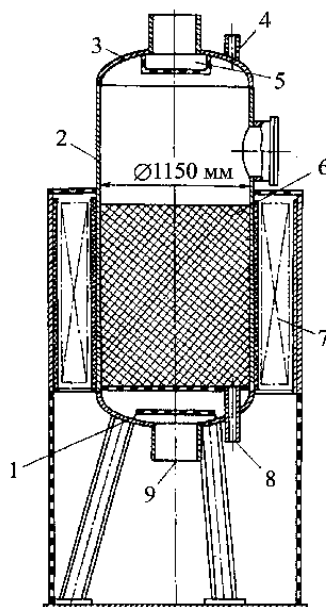


Рисунок 5.8 – Электромагнитный фильтр АФЭм-1,15-10: [6]

1 – нижнее распределительное устройство; 2 – корпус; 3 – патрубок для выхода очищенной и промывочной воды; 4 – патрубок для загрузки шариковой засыпки; 5 – верхнее распределительное устройство; 6 – шариковая засыпка; 7 – соленоид; 8 – патрубок для выгрузки шариковой засыпки; 9 – патрубок для ввода исходной воды и отвода промывочной воды

Фильтр состоит из корпуса 2, окруженного обмоткой соленоида 7 и содержащего засыпку из стальных шариков диаметром 6...7 мм. Под действием магнитного поля соленоида оксиды железа располагаются между шариками в виде концентрических сфер; притом электромагнитный фильтр частично работает и как механический фильтр. Соленоид 7 работает на постоянном токе напряжением до 500 В. Степень очистки воды или конденсатов от магнитных продуктов коррозии зависит в основном от «железоемкости» фильтра, т.е. от количества оксидов железа, приходящихся на 1 кг шариковой засыпки, и с ростом «железоемкости» снижается. Реальное значение «железоемкости» составляет 1,5 г/кг. Высота слоя шариковой засыпки колеблется в пределах 500–1000 мм. Его эффективность определяется

соотношением магнитных и электромагнитных форм соединений железа в фильтруемой среде, магнитных и гидродинамических сил, действующих на эти соединения. Электромагнитный фильтр более эффективен при фильтровании жидкости с повышенной концентрацией железа, в которой присутствуют относительно крупные его соединения, обладающие большой силой взаимодействия с намагниченными частицами наполнителя фильтра. В данной жидкости более вероятен процесс укрупнения соединений железа в условиях взаимодействия магнитного поля и образования агрегатов из этих соединений. При эксплуатации электромагнитных фильтров большое значение имеют выбор места установки фильтра и оптимальная периодичность его включения в работу. Электромагнитные фильтры целесообразно устанавливать в местах конденсатопитательного тракта ТЭС и АЭС с возможно большей температурой воды, где наиболее вероятно преобладание ферромагнитных форм железоксидных соединений. Достоинствами электромагнитного фильтра являются его высокая производительность (скорость фильтрования может достигать 100 м/ч), малый расход воды на собственные нужды и возможность полной автоматизации процесса очистки. К недостаткам можно отнести его высокую стоимость и комплектующих его устройств.

Способы удаления железа в природных водах

Железо находится в природной воде в растворенном коллоидном и взвешенном состоянии в виде различных химических соединений:

- двухвалентное – растворенное в виде ионов Fe^{2+} ;
- трехвалентное – в виде взвеси или осадка коллоидов Fe^{3+} ;
- органическое – в виде различных растворимых комплексов с природными органическими кислотами (гуматами) коллоидов;
- бактериальное – продукт жизнедеятельности железобактерий; железо находится в их оболочке.

Подход к очистке вод от железа определяется формой его существования в данной воде, концентрацией, требованием к качеству воды. Вода, содержащая железо в виде хорошо растворимого бикарбоната закисного железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, сперва прозрачна и чиста на вид. Но даже при непродолжительном контакте с кислородом воздуха железо окисляется с образованием труднорастворимого гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, придавая воде желтовато-бурую окраску. Это делает воду, содержащую железо в концентрациях более 0,3 мг/кг, неприемлемой для использования для технических и питьевых нужд без предварительного обезжелезивания. Удаление из воды железа – одна из самых сложных задач в практике водоочистки. В настоящее время существует целый ряд способов обезжелезивания: окисление, каталитическое окисление, ионный обмен, мембранные методы, дистилляция. Однако универсального и экономически оправданного

метода нет. Каждый применим только в определенных пределах и имеет как достоинства, так и существенные недостатки. [6]

Метод обезжелезивания, в каждом конкретном случае, определяется исходя из ионного баланса соединений железа, эксплуатационных и технологических возможностей комплекса водоподготовки, влияния метода обезжелезивания на качество подпиточной и котловой воды.

Для обезжелезивания поверхностных вод используются только реагентные методы с последующей фильтрацией. Обезжелезивание подземных вод осуществляют фильтрованием в сочетании с одним из способов предварительной обработки воды.

Окисление с последующей фильтрацией.

При содержании железа в воде до 10 мг/кг и показателе pH более 6,8 находит применение упрощенная схема аэрации воды воздухом. По данной схеме ввод сжатого воздуха производят в трубопровод исходной воды с последующим фильтрованием ее на напорных осветлительных фильтрах. Образовавшийся в результате реакции окисления труднорастворимый гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ задерживается на фильтрующей загрузке. Однако необходимо учитывать, что при этом в обработанной воде в результате гидролиза $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ увеличивается содержание свободной углекислоты CO_2 , уменьшается щелочность, вода содержит некоторое количество избыточного кислорода. Поэтому при использовании данного метода обезжелезивания для подготовки подпиточной воды паровых котлов деаэратор должен работать безупречно. Если концентрация железа в воде превышает 10 мг/кг, аэрацию рекомендуется производить в специальных устройствах (типа декарбонизатора), а затем направлять воду также на осветлительные фильтры. Вместо воздуха возможно применение более сильных окислителей (хлора, озона, перекиси водорода, перманганата калия). [6]

Каталитическое окисление с последующей фильтрацией.

Суть метода заключается в том, что реакция окисления железа происходит на поверхности гранул специальной фильтрующей среды на основе диоксида марганца (MnO_2), обладающей свойствами катализатора (ускорителя химической реакции окисления). Для загрузки напорных фильтров наибольшее распространение получили оксидирующие загрузки типа Manganese Greensand (регенерируются раствором KMnO_4) или Birm, Mandix (не требующие регенерации). Железо в присутствии диоксида марганца быстро окисляется и оседает на поверхности гранул фильтрующей среды. Впоследствии большая часть окисленного железа удаляется в дренаж при обратной промывке фильтра. Таким образом, слой гранулированного катализатора одновременно является и фильтрующей средой. К достоинствам таких фильтров можно отнести компактность, высокую производительность, достаточно полное окисление растворенного железа. К недостаткам –

неэффективность в отношении органического железа и ограничение применения при содержании железа в воде 10–15 мг/кг. [6]

Ионообменные фильтры, в которых ионы Fe^{2+} обмениваются на ионы Na^+ . Этот метод удобен тем, что удаление ионов железа происходит одновременно с умягчением воды. Однако, процесс ионного обмена не позволяет снизить концентрацию железа менее 0,3 мг/кг. Кроме того, под воздействием растворенного в воде кислорода происходит окисление двухвалентного железа Fe^{2+} в трехвалентное Fe^{3+} с образованием труднорастворимого соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которое обволакивает зерна катионита и лишь частично удаляется при регенерации. В результате это приводит к снижению рабочей обменной емкости смолы, а затем и к полной ее деградации. Поэтому использование смолы ионообменных установок для удаления растворенного железа ограничивается его исходной концентрацией до 2 мг/кг. Тем не менее, именно применение ионообменных смол рассматривается как наиболее перспективное направление в борьбе с железом и марганцем в воде. Однако для этого нужны такие ионообменные смолы, которые не отравлялись бы органическим железом и гидроксидом железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ведущие фирмы-производители ионообменных смол ведут в этом направлении активную работу. [6]

Мембранные методы. Применение мембран пока не входит в число стандартных методов борьбы с присутствием в воде железа, тем не менее, микрофильтрационные мембраны пригодны для удаления окисленного трехвалентного железа, ультра – и нанофильтрационные мембраны также способны удалять коллоидное и бактериальное железо, а обратноосмотические мембраны удаляют даже растворенное органическое и неорганическое железо. Практически применение мембранных систем ограничено тем, что они требуют тщательной предварительной подготовки воды и весьма недешевы. [6]

Дистилляция является давно известным и проверенным способом глубокой очистки воды. Вода, испаряясь, освобождается практически ото всех растворенных и нерастворенных примесей, включая все формы железа, но дистилляторы потребляют значительное количество энергии (электрической или тепловой), что делает их использование не рентабельным. [6]

Лекция 6. Обработка воды методами ионного обмена

6.1 Введение

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).

6.2 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

воды 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. [7]

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, аммиак, $-\text{NH}_3 + +\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ аммоний), либо диссоциации функциональных групп (сульфогруппа) под действием молекул воды (например, $-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{H}^+$) (серангидрид). 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. 6.1).

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, например, если в результате обмена ионов в раствор попадают ионы H^+ , то они могут реагировать с гидрокарбонат ионами HCO_3^- с образованием CO_2 . При этом концентрация ионов H^+ в растворе понижается, и создается впечатление неэквивалентности обмена ионов.

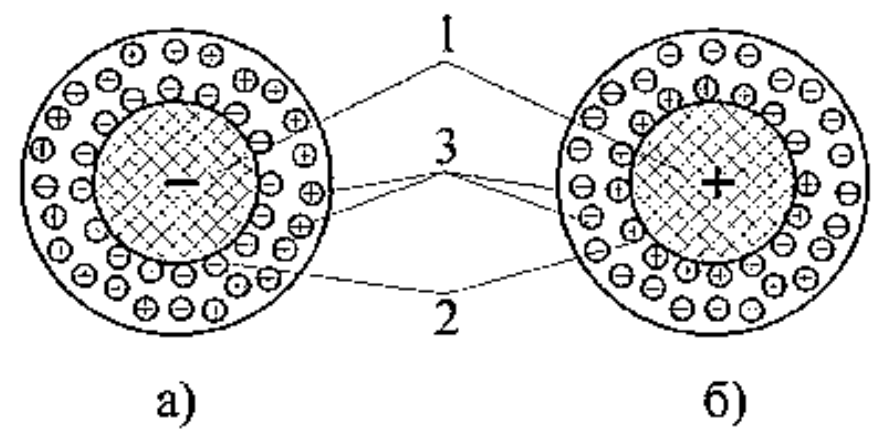


Рисунок 6.1 – Схема структуры зерна ионита: [7]

а – катионит; б – анионит;

1 – матрица (твёрдый многоатомный каркас ионита); 2 – потенциалообразующие ионы (связанные с каркасом не подвижные ионы активных групп); 3 – ионы диффузионного слоя (ограниченно подвижные ионы активных групп, способные к обмену)

Обратимость процесса обмена ионов является одной из важнейших закономерностей, позволяющих экономично использовать ионообменный материал в технологических схемах. Преимущественное направление реакции ионного обмена определяется согласно закону 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.

6.3 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 сульфоуглей. 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: – SO_3H (сульфогруппа), – COOH (карбоксильная) и – 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, сульфоуголь). Характер группы существенно влияет на обменную емкость катионита в зависимости от pH. Сильнокислотные катиониты осуществляют обмен ионов в широкой области значений pH, тогда как слабокислотные в кислой области резко уменьшают способность ионов к обмену (уменьшается степень диссоциации функциональных групп), и используются при $\text{pH} > 7$. [7]

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 – NR_3OH 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 $\text{pH} < 7$. [7]

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* (способность реагировать с кислотами. Определяется для оксидов, гидроксидов).

В технологии ионного обмена применяются иониты с диаметром зерен 0,3–2 мм. Коэффициент неоднородности засыпаемой в фильтр фракции ионита не должен превышать 2 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_n , значение которого зависит от материала ионита, ионной формы, pH 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 (расщепление) ионитов, т.е. переход их в коллоидный раствор. Химическая стойкость ионитов зависит от pH среды, природы, 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 40 °С.

Обменная емкость является важнейшей технологической характеристикой ионитов. Она выражается количеством ионов, поглощенных единицей объема (грамм-эквивалентах задержанных катионов на 1 м³ катионита) (г-экв/м³) или (моль/дм³) ионита или реже единицей массы (моль/дм³).

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. *Рабочая обменная емкость* ионита выражается в грамм-эквивалентах ионов, поглощенных 1 м³ набухшего ионита (г-экв/м³). 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, температуры, геометрических характеристик слоя (высоты, ширины), гранулометрического состава*.

Слабо диссоциирующие катиониты и аниониты характеризуются более высокой полной обменной емкостью по сравнению с сильно диссоциирующими ионитами, что определяет их использование в схемах ВПУ. *Глубина удаления* поглощаемых ионов определяет эффективность ионообменной обработки воды, т.е. величину остаточной концентрации поглощаемого иона в фильтрате, при конкретных условиях обработки воды.

Таблица 6.1 – Типичные полные обменные емкости катионитов и анионитов различных типов [7]

Тип ионита	Е _п , г-экв/м ³
Сильнокислотный катионит, содержащий 8 % ДВБ (дивнилбензола), гелевого типа С100Е	1800
Слабокислотный катионит гелевого типа	3500
Сульфоголь	500
Сильноосновный анионит:	
типа 1	1000
типа 2	1300
Слабоосновный анионит	2600

Важным технологическим показателем является также *удельный расход реагента на регенерацию ионита, выражаемый в граммах этого вещества, затраченного на вытеснение из ионита 1 г-экв поглощенных ионов, (г/г-экв)*. Часто удельный расход реагента относят к 1 м³ ионита (во влажном состоянии) и выражают в кг/м³ или г-экв/м³.

Таблица 6.2 – Примерные значения рабочей обменной емкости ионитов [7]

Ионит	Страна-изготовитель	При Н катионировании	При Na катионировании	При OH-катионировании	
				Cl –	SiO ₃ ²⁻
Катиониты:					
C100E	США	1200	1200		
Сульфуголь	Россия	250	400		
КУ-2-8	Россия	800	800		
КБ-4	Россия	1300	1500		
Амберлайт IR-120	США	800	800		
Леватит 5100	ФРГ	800	850		
Аниониты:					
АН-31	Россия			1050	–
АВ-17	Россия			700	420
Амберлайт IRA-400	США			800	400
Леватит М-600	ФРГ			750	400

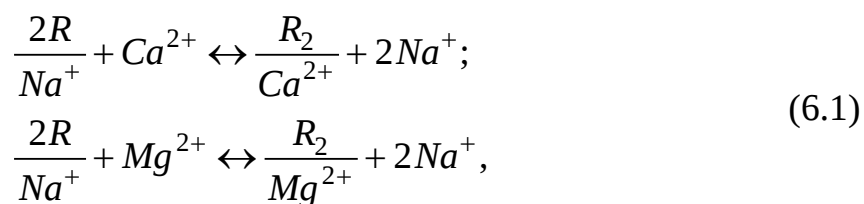
Процесс ионного обмена имеет циклический характер. По истощении ионита требуется восстановление его обменной способности – *регенерация*, при которой используется обратимость процесса обмена ионов. Для этого через истощенный слой ионита пропускается регенерационный раствор, содержащий первоначальные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

6.4 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* Принятые обозначения: *HR*, *NaR*, *NH₄R*, где *R* – комплекс матрицы и функциональной группы; *ОН-анионирование*, *ОН-анионный фильтр* и т.п. Обменными анионами при анионировании являются анионы *ОН* и *Cl*. Обозначения процессов *ROH*, *RCl*. 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:



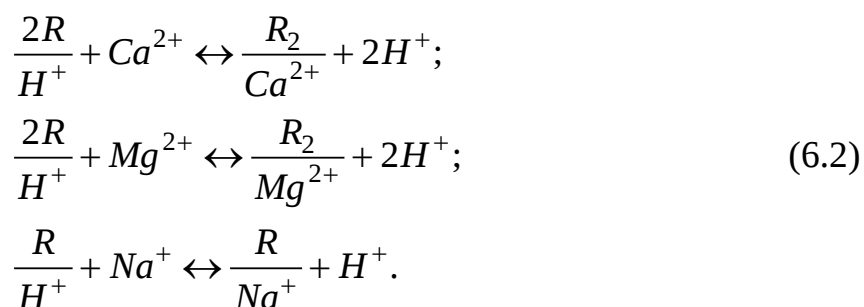
где R – комплекс матрицы и функциональной группы без обменного иона (его принято считать радикалом одновалентным).

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

Таким образом, солесодержание Na-катионированной воды несколько выше солесодержания 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 (мкг-экв/кг).

Регенерация истощенного катионита производится пропуском через него раствора поваренной соли (NaCl) ступенчато 2 % и 6–10 %.

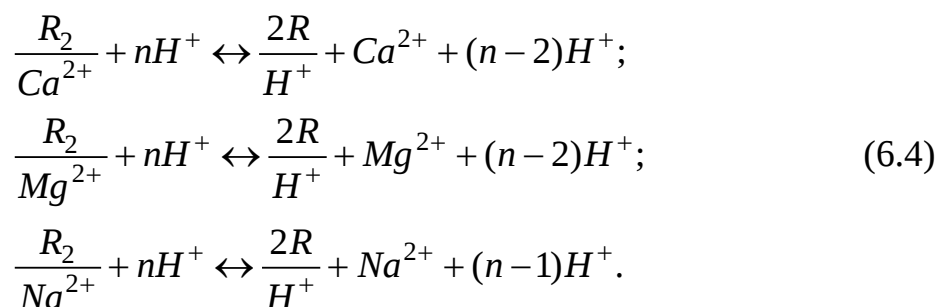
H-катионирование. Назначением H-катионирования является удаление всех катионов из воды с заменой их на ионы водорода. Оно применяется в схемах совместно с другими процессами ионирования. Обмен катионов при H-катионировании протекает согласно реакциям:



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 катионита (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 (3–4) 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. 6.2).

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 фильтрующего 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.

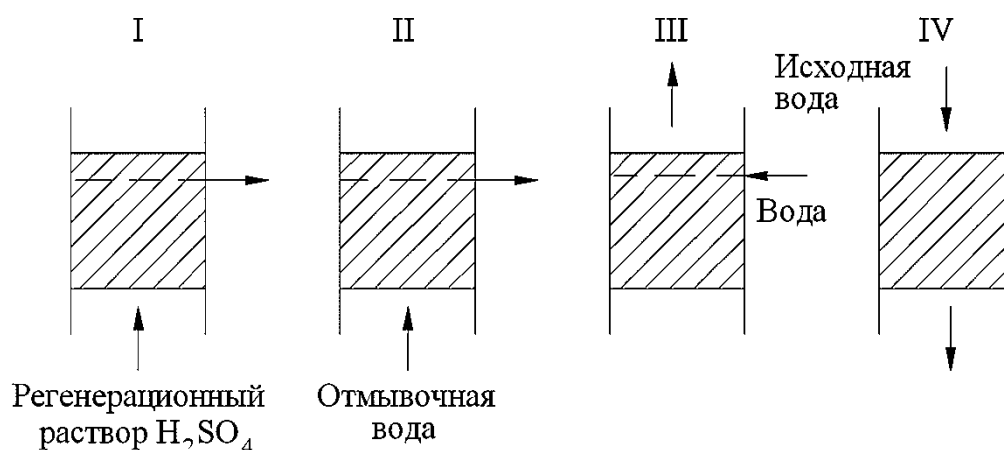


Рисунок 6.2 – Технологическая схема противоточной регенерации Н-катионитных фильтров: [7]

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

Противоионный эффект заметно проявляется при Н-катионировании вод со значительным содержанием ионов SO_4 и Cl . Более того, 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 – COOH (карбоксильная) и – OH (гидроксильная).

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. 6.3). 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.

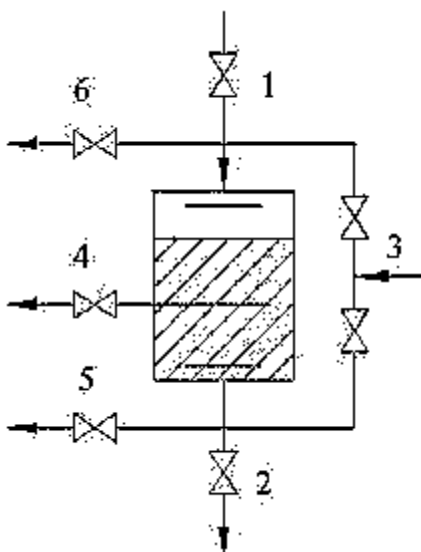
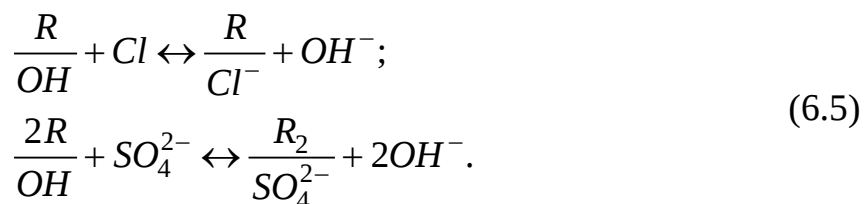


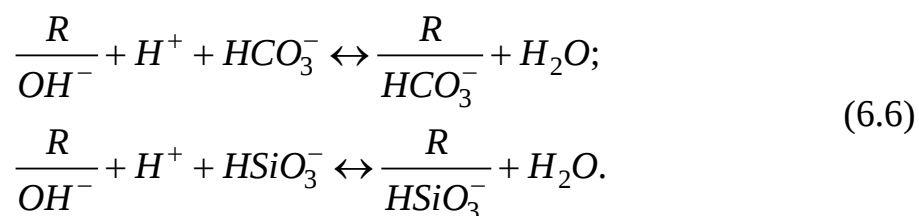
Рисунок 6.3 – Принципиальная схема двухпоточно-противоточного фильтра: [7]
1 – подвод обрабатываемой воды; 2 – отвод фильтрата; 3 – подвод регенерационного раствора; 4 – отвод регенерационного раствора; 5 – подвод воды для взрыхления; 6 – отвод взрыхляющей воды

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 pH, что в свою очередь сопровождается диссоциацией слабых кислот (угольной) H_2CO_3 и (кремниевой) H_2SiO_3 и переводу их в ионное состояние. Следовательно, они также могут участвовать в реакциях обмена, но лишь при использовании высокоосновных анионитов:



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. 6.4) 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 обоих отсеков высокоосновным анионитом остаточное кремнесодержание, равное 0,1 мг/дм³ SiO_3^{2-} , может быть обеспечено при удельном расходе NaOH в пределах 2–2,5 моль/моль. [7]

Основной задачей при использовании OH-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.

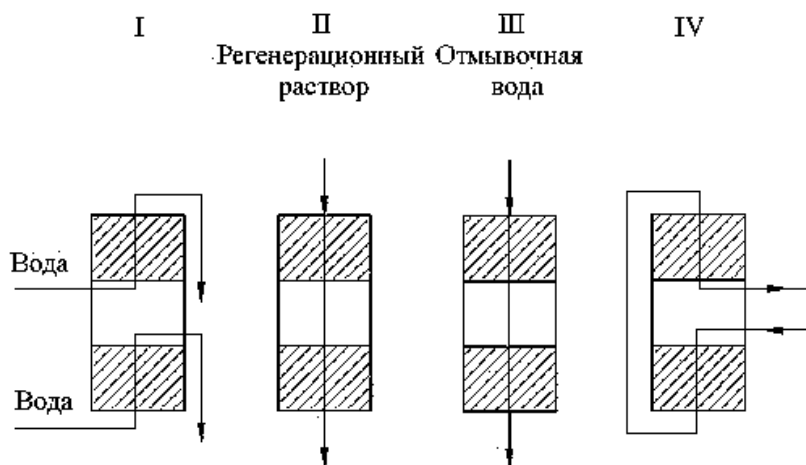


Рисунок 6.4 – Технологическая схема ступенчато-противоточной регенерации: [7]
I – взрыхление; II – пропуск регенерационного раствора; III – отмывка; IV – рабочий цикл.

6.5 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 проточной 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. Ионообменная технология очистки воды и конденсатов реализуется в насыпных ионитных фильтрах следующих типов: [8]

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

В условных обозначениях типоразмеров фильтров первое число после буквенных обозначений указывает на диаметр фильтра, м (1,0; 1,4; 2,0; 2,6; 3,0; 3,4), второе – на условное давление, МПа (0,6 или 1,0).

Параметрический ряд [8]

ФИПр-2,0-0,6; ФИПр-2,6-0,6; ФИПр-3,0-0,6; ФИПр-3,4-0,6. 2,0 диаметр 2000 мм, 0,6 Мпа рабочее давление. Конкретное технологическое предназначение фильтра (катионитный или анионитный) определяется типом загруженного в фильтр ионита. Различия в конструкциях фильтров первого и второго ступеней связаны с расчетными скоростями фильтрования, составляющими соответственно 10–25 и 40–50 м/ч. 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 (рис. 6.5) 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.

Особенности конструкции

В качестве фильтрующих элементов в конструкциях среднего и нижнего распределительных устройств (СРУ, НРУ) выбран фильтрующий элемент ФЭЛ-0,4-27-1-Н, изготовленный из нержа-

веющей стали, где 0,4 мм ширина щели, с высокой пропускной способностью – площадью фильтрации (живое сечение) 27 см² 100 мм диаметр и надежностью. Фильтр (рис. 6.6) 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.

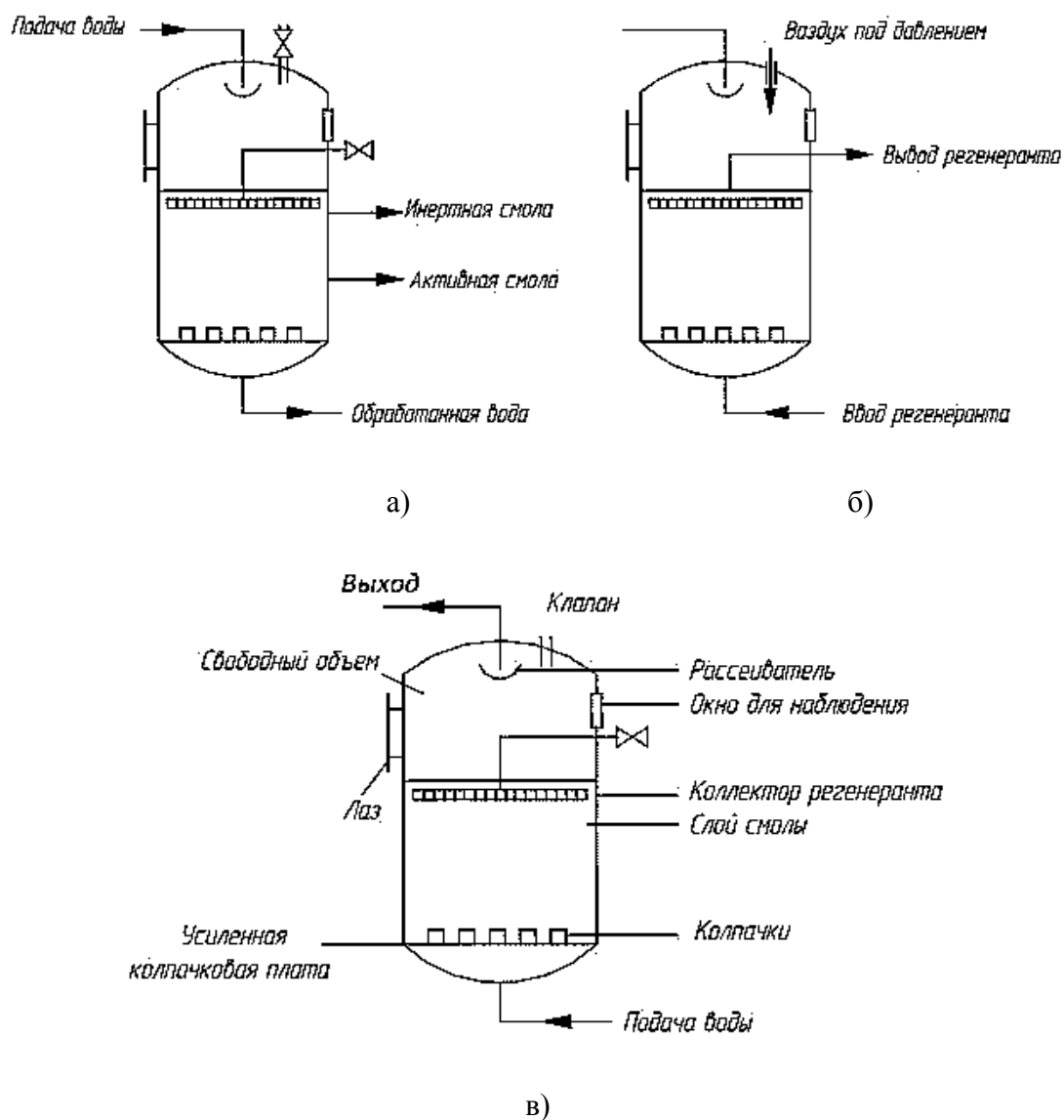


Рисунок 6.5 – Фильтр с противоточной регенерацией: [8]
а) – работа; б) – регенерация; в) – взрыхление.

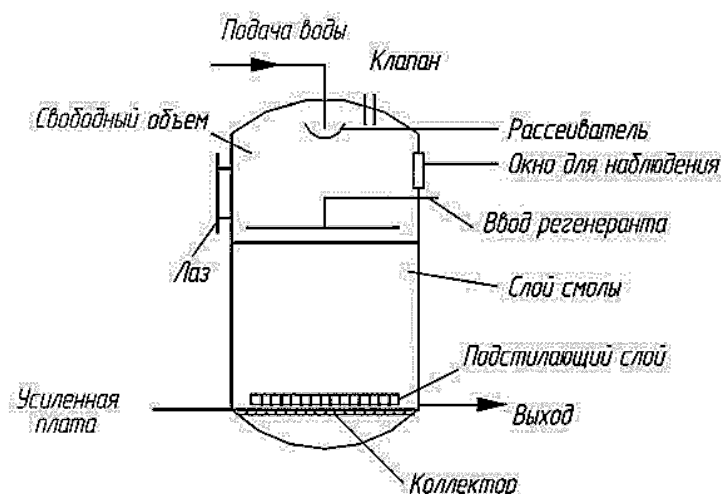


Рисунок 6.6 – Фильтр с прямоточной регенерацией [8]

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.

Примечание. ФСД – фильтр смешанного действия, в который загружается катионит и анионит; Н_{ГОЛ} – Н-катионитный фильтр с «голодной» регенерацией, т.е. катионит регенерирует с недостаточным стехиометрическим количеством кислоты.

Фильтры смешанного действия (ФСД) предназначены для глубокого обессоливания и обескремнивания добавочной воды в схемах ВПУ или турбинного конденсата в блочных обессоливающих установках (БОУ). Поток воды проходит через слой перемешанных зерен сильнокислотного катионита в Н-форме и сильноосновного анионита в ОН-форме. Перед проведением регенерации смешанный слой необходимо предварительно разделить на слой катионита и слой анионита. Способ регенерации определяет конструкцию ФСД. [8]

Первый способ предполагает вынос смешанного слоя ионита восходящим потоком воды в специальный аппарат, в котором производится разделение смеси на катионит и анионит, а затем в фильтры-регенераторы, где непосредственно и производится регенерация. Отрегенерированный и отмытый ионит перемешивают и подают обратно в ФСД. ФСД с выносной регенерацией может

обессоливать воду при скорости потока до 100 м/ч, но сама установка достаточно громоздка и процесс регенерации сложен. ФСД с выносной регенерацией нашли применение в схеме БОУ, где обработке подлежат большие объемы турбинного конденсата.

В схемах ВПУ предпочтение отдали ФСД с внутренней регенерацией (рис. 6.7). Фильтры данной конструкции оборудованы средней дренажной системой, которая ограничивает скорость потока обрабатываемой воды до 50 м/ч. Разделение смеси ионитов производится непосредственно в самом фильтре восходящим потоком взрыхляющей воды. По окончании разделения анионит располагается в верхнем слое, а катионит – в нижнем.

Общая высота слоя ионита 1 м, соотношение высоты слоев катионита и анионита 1:2. Это объясняется необходимостью одновременного истощения обоих слоев, а обменная емкость анионита меньше, чем катионита. Положение средней дренажной системы выбирается таким, чтобы в разделенном ионитном материале, она располагалась на границе между слоями анионита и катионита. Регенерация производится подачей раствора щелочи через верхнее распределительное устройство, кислоты – через нижнее с одновременным отводом отработанных регенерационных растворов через среднюю дренажную систему.

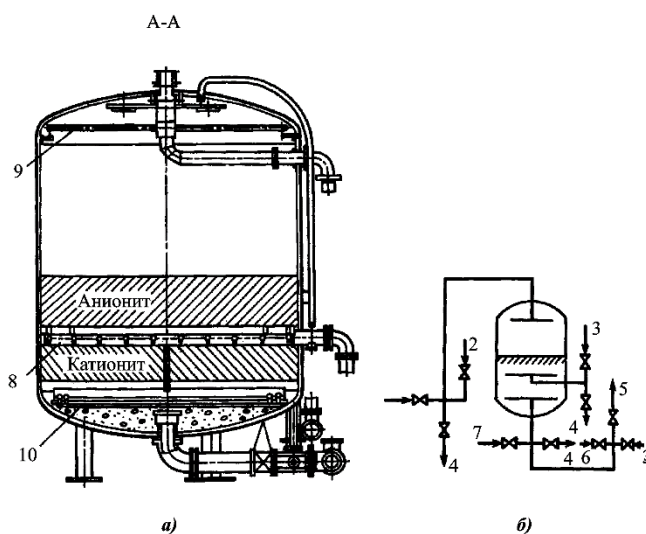


Рисунок 6.7 – Фильтр смешанного действия с внутренней регенерацией: [8]

а) – общий вид, б) – принципиальная схема работы:

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

Предварительная отмывка ионитов производится конденсатом или обессоленной водой в направлении пропуска регенерационных

растворов одновременно или поочередно по слоям. Затем ионит перемешивают сжатым воздухом и окончательно отмывают потоком сверху вниз.

На практике трудно произвести полное разделение слоев, поэтому регенерация в таком фильтре проходит несколько хуже, времени затрачивается больше. Однако в целом такая конструкция ФСД проще и гораздо компактней.

Каждый ФСД заменяет два последовательно включенных Н, и ОН ионитных фильтра, что позволяет вдвое снизить затраты на металл, помещение и эксплуатацию фильтра. Корпус и трубопроводы фильтров изготавливаются из углеродистой стали, их внутренние поверхности, соприкасающиеся с агрессивными средами, подлежат защите коррозионностойким покрытиями.

Лекция 7. Термический метод очистки воды

7.1 Метод дистилляции

Очистка (опреснение) вод с высоким солесодержанием, 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. 7.1) [9].

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).

Питание многоступенчатой установки может осуществляться по параллельной схеме с питанием каждого испарителя из общего коллектора, но чаще – по последовательной схеме, (рис. 7.2) [9].

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.

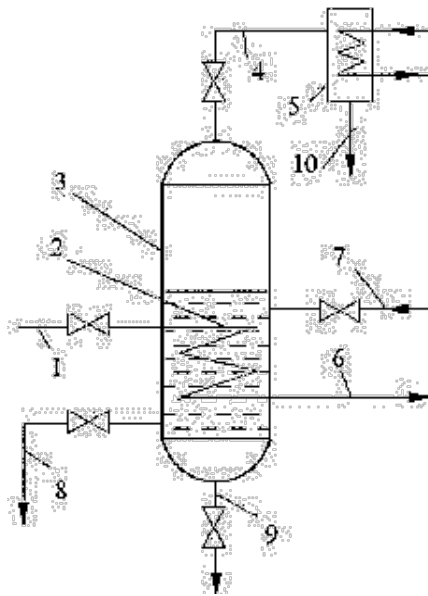


Рисунок 7.1 – Принципиальная схема испарительной установки: [9]
 1 – линия подвода первичного пара; 2 – греющая секция; 3 – корпус испарителя;
 4 – линия отвода, образующегося (вторичного) пара; 5 – конденсатор; 6 – линия отвода конденсата первичного пара; 7 – линия подвода питательной воды; 8 – линия продувки; 9 – линия опорожнения; 10 – линия отвода дистиллята.

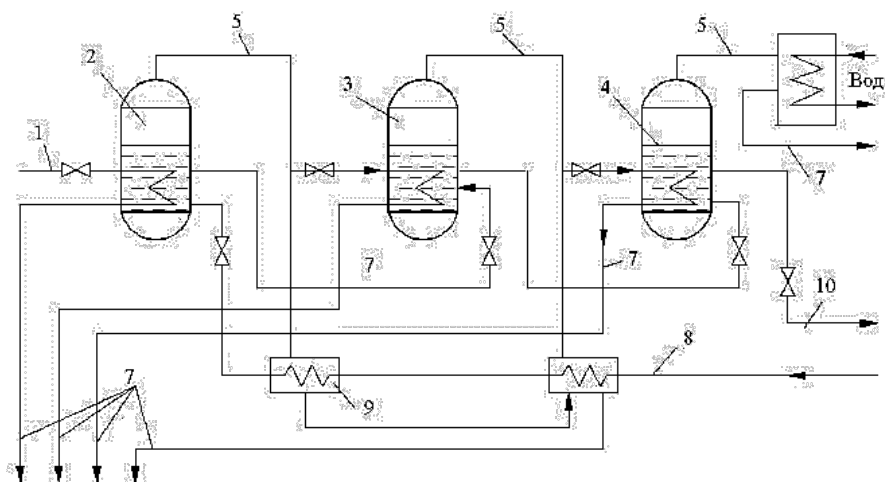


Рисунок 7.2 – Схема трёхступенчатой установки с последовательным питанием: [9]
 1 – линия подвода греющего пара; 2, 3, 4 – испаритель соответственно 1...3-й ступеней; 5 – линия отвода вторичного пара; 6 – конденсатор; 7 – линия отвода конденсата; 8 – линия подвода питательной воды; 9 – подогреватель питательной воды; 10 – продувочная линия.

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. Одноступенчатый испаритель мгновенного вскипания с принудительной циркуляцией (рис. 7.3) работает следующим образом.

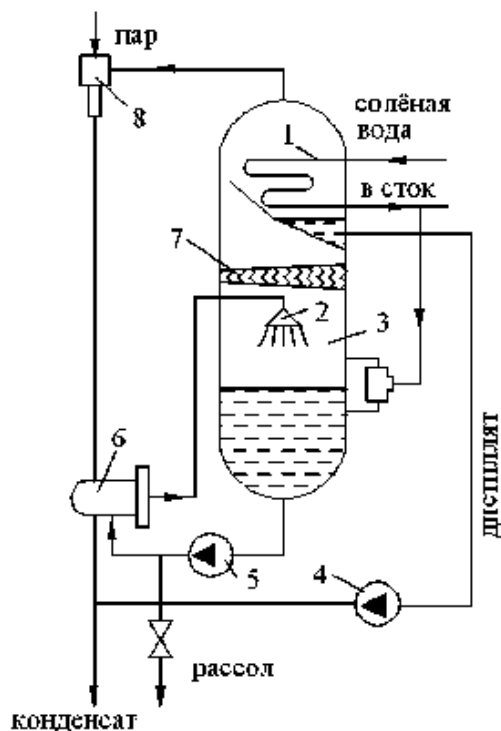


Рисунок 7.3 – Одноступенчатый испаритель мгновенного вскипания [9]

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.

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.

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.

7.2 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 постепенно 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. [9]

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 пресыщении 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. [9]

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 концентрация присадки составляет 8–10 г/дм³. В качестве затравки используют мел, измельченную известь, магнезию. [9]

Недостаток метода – неизбежное прикипание затравки и накипи к теплопередающей поверхности, работающей в режиме кипения, поэтому этот метод можно применять главным образом в не кипящих 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 CaCO_3 , 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 CaCO_3 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. [9]

7.3 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 ($\text{Що} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) при температуре 79 °С, равна 240 мг/дм³ ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) [9].

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. [9]

Сильными стабилизирующими поэтизирующими 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 (NaPO₃)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 накипеобразования применяются прежде всего в испарительных установках с вертикалотрубными греющими секциями. Примером конструктивного метода служит испаритель с вынесенной зоной кипения (рис. 7.4). [9]

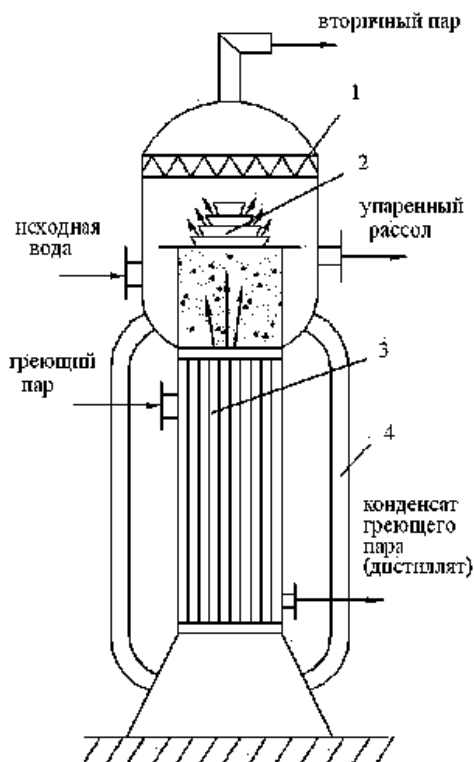


Рисунок 7.4 – Испаритель с вынесенной зоной кипения: [9]

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

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.

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 pH, интенсифицируются коррозионные процессы конструкционных материалов.

Лекция 8. Очистка высокоминерализованных вод

8.1 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 прямо пропорционально концентрации растворенного вещества C и абсолютной температуре T раствора:

$$p = iRTC / M, \quad (8.1)$$

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

Согласно этому уравнению, осмотическое давление раствора NaCl концентрацией 35 г/дм^3 при $t = 20^\circ\text{C}$ составит $p = 1,8 \cdot 0,82 \cdot 293 \cdot 35 / 58,5 = 2,58 \text{ МПа}$.

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. 8.1). [10]

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.

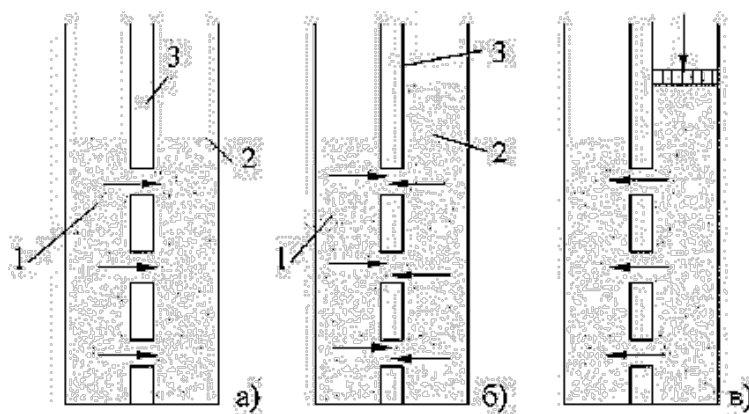


Рисунок 8.1. – Принципиальная схема прямого и обратного осмоса: [10]
а) – начало осмотического переноса; б) – равновесное состояние; в) – обратный осмос; 1 – пресная вода; 2 – солёная вода; 3 – мембрана.

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 (дельта) воды ($\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,276 \text{ нм}$), но недостаточным для прохождения гидратированных ионов ($\delta > 0,5 \text{ нм}$) и молекул растворенных веществ. [10]

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 кристаллографического 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.

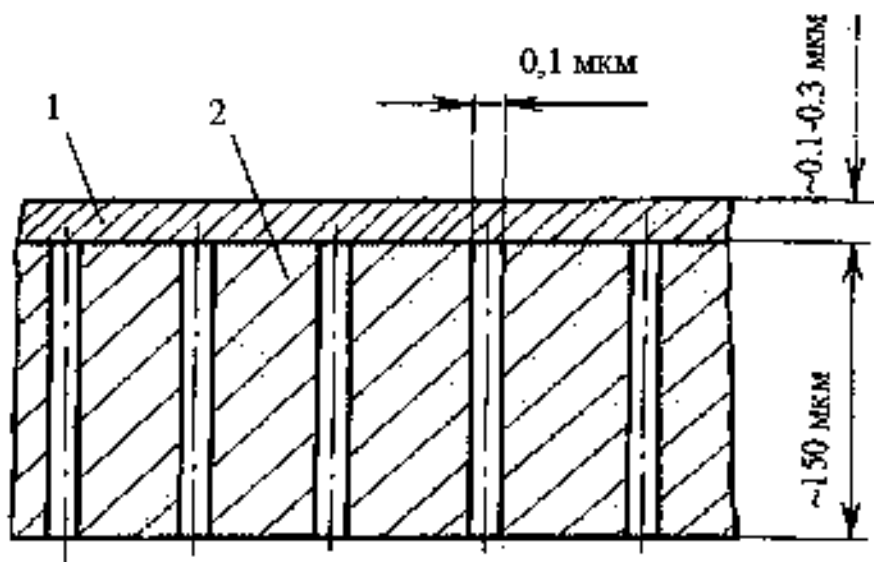


Рисунок 8.2. – Структура ацетилцеллюлозной мембраны: [10]
1 – активный слой; 2 – поддерживающий слой

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. 8.2), 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. 8.1.

Таблица 8.1 – Характеристика обратноосмотических мембран [10]

Марка мембраны	Селективность к раствору NaCl 5г/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 $\text{pH} = 5\text{--}8$, в кислых и щелочных средах такие мембраны подвергаются гидролизу, оказывающему отрицательное воздействие на их характеристики, мембраны типа МГЭ – для обессоливания водных растворов с $\text{pH} = 1\text{--}14$, мембраны типа МГП – для разделения и концентрирования агрессивных сред, содержащих органические растворители, с $\text{pH} = 1\text{--}12$ при температуре до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. [10]

Полупроницаемые мембраны в виде полых волокон получают из различных полимеров. Внутренний диаметр волокон составляет $30\text{--}150\text{ }\mu\text{м}$, толщина стенки $10\text{--}500\text{ }\mu\text{м}$, что позволяет получить высокую плотность их упаковки в обратноосмотических установках на уровне нескольких тысяч квадратных метров на 1 м^3 объема аппарата.

8.2 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. 8.3). [10]

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.

Многокамерные электродиализаторы (рис. 8.3), состоящие из большого числа узких камер (до 300 шт.). В крайних камерах аппарата помещают катод и анод, изготовленные для предотвращения их растворения из электрохимически инертного материала (платинированного титана). Исходная вода, поступающая в четные камеры (рис. 8.3), теряет ионы примесей, т.е. обессоливается. В нечетных камерах вода обогащается солями. Обессоленная вода и концентрат (рассол) собираются и выводятся из аппарата.

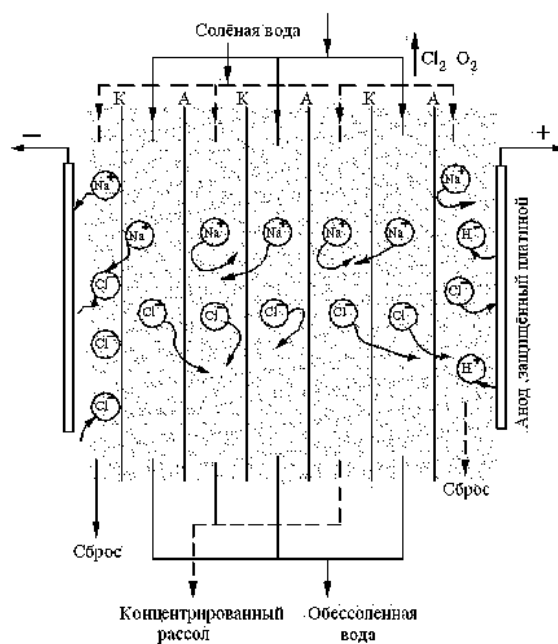


Рисунок 8.3. – Принципиальная схема многокамерного электродеализатора[10]

Ионитные мембраны для процессов электродеализа 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*.

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. 8.2.

Таблица 8.2 – Технологические характеристики ионитных мембран [10]

Мем-брана	Страна изготови-тель	Тип мембра-ны	Толщина, мм	Обмен-ная емкость, ммоль/д м ³	Удельное поверхност-ное сопротивление, Ом·см ²	Селек-тивность в 0,1 н. растворе NaCl
Катионитные						
МК-40	Россия	Гетеро-генная	0,7	2,3	30	0,93
Перма-плекс С10	Велико-британия	Гетеро-генная	0,5	2,0	30,2	0,77
Амбер-плекс С1	США	Гетеро-генная	0,5	3,3	34,2	0,79
МК-100	Россия	Гомо-генная	0,3	2,8	2,5–5	0,96
СР-61	США	Тоже	0,75	2,8	–	0,98
Анионитная						
МА-40	Россия	Гетеро-генная	0,7	3,0	35	0,93
Перма-плекс А10	Велико-британия	Гетеро-генная	0,5	1,3	9,4	0,77
МА-41	Россия	Гомо-генная	0,6	2,5	9–12	0,93
МА-100	Россия	Тоже	0,3	2,3	5–6	0,97
АР-3	США	Тоже	0,75	2,0	–	0,93

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

- 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;
- 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;
- 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;

- необратимое накопление в ионитных мембранах поливалентных ионитов, 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.

Лекция 9. Очистка воды от растворенных газов

9.1 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 теплосилового 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 теплосилового 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. [11]

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.

9.2 Технология удаления диоксида углерода в декарбонизаторе

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 охлаждать 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. [11]

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 (рис. 9.1)

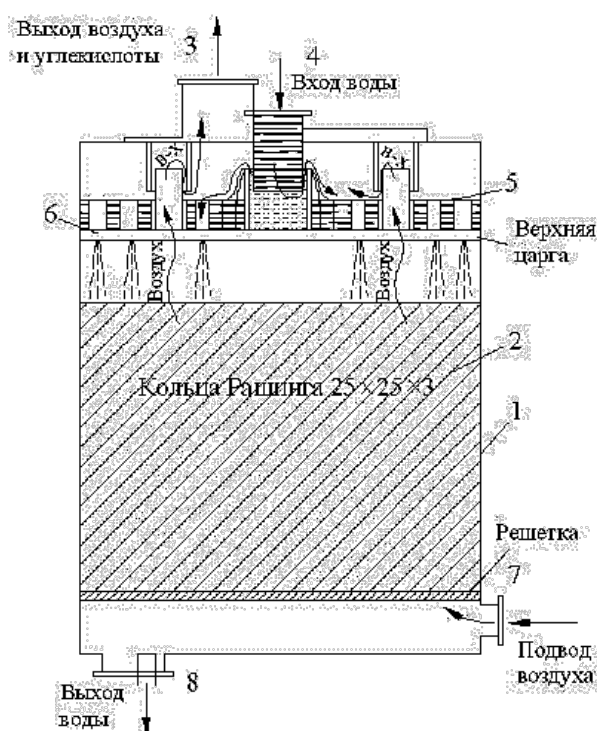


Рисунок 9.1 – Принципиальная схема декарбонизатора [11]

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 оmyвает 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 декарбонизованной 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 декарбонизованной 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:

$$f = \frac{Q}{60}, \quad (9.1)$$

где Q – производительность декарбонизатора, м³/ч.

Диаметр декарбонизатора в метрах определяют из уравнения:

$$D = \sqrt{\frac{4f}{3,14}}. \quad (9.2)$$

Размер колец Рашига независимо от производительности декарбонизатора составляет 25x25x3 мм. Поверхность единицы объема колец Рашига равна 204 м²/м³, а масса 532 кг/м³. Количество колец при

беспорядочной загрузке составляет 53200 шт/м³, свободный объем на 1 м³ насадки равен 0,74 м³/м³.

Необходимую поверхность насадки в метрах определяют из уравнения:

$$F = G \cdot k_{жс} \cdot \Delta C_{ср}, \quad (9.3)$$

где G – количество удаляемого газа, кг/ч; $\Delta C_{ср}$ – средняя движущая сила десорбции, г/м³; $k_{жс}$ – коэффициент десорбции, м/ч.

Значения $\Delta C_{ср}$ и $k_{жс}$ определяют соответственно по графикам (рис. 9.2 и 9.3.) $C_{вх}$, мг/дм³

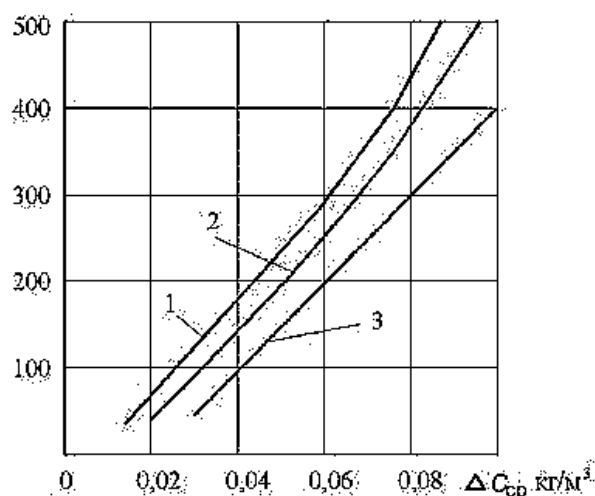


Рисунок. 9.2 – Зависимость средней движущей силы десорбции от концентрации углекислоты в воде до декарбонизатора при концентрации CO₂ в декарбонизированной воде 3(1), 5(2) и 10(3) мг/дм. [11]

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

$$G = \frac{Q(C - C_{вых})}{1000}. \quad (9.4)$$

Значение $C_{вых}$ обычно принимают в пределах 3–10 мг CO₂/кг H₂O. Значение $C_{вх}$, мг/дм³, можно определить по уравнению:

$$C_{вх} = 44 J_k C_{нач}, \quad (9.5)$$

где J_k – карбонатная жесткость воды после предочистки, ммоль/дм³:

$$C_{нач} = 0,268(J_k)^3. \quad (9.6)$$

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

$$h = \frac{v}{f}, \quad (9.7)$$

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

$$v = \frac{F}{204}, \quad (9.8)$$

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

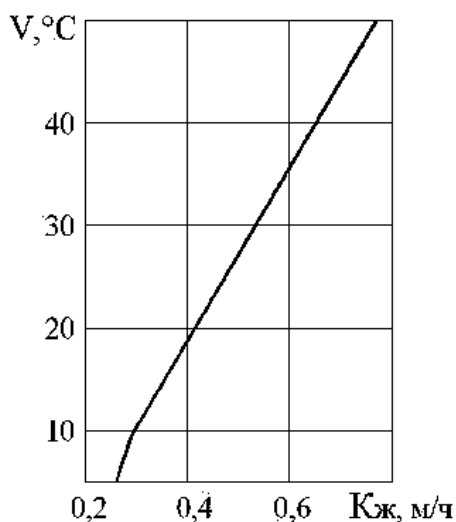


Рисунок 9.3 – Зависимость коэффициента десорбции от температуры обрабатываемой воды [11]

На основании расчета необходимо произвести выбор декарбонизатора из выпускаемых промышленностью, при этом необходимо обеспечить 25%-ый запас производительности по воде против расчетного.

9.3 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 паровоздушной 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. [11]

9.4 Технология удаления газов в деаэраторах.

Деаэрация воды – это процесс удаления газов из воды, который осуществляется в аппаратах, именуемых деаэраторами.

Деаэраторы различают также по способу контакта воды с паром: пленочные, струйные, капельные, барботажные. При этом часто используются комбинированные схемы контакта (например, струйно-барботажные).

По давлению в аппарате они подразделяются на *вакуумные* ($P < 0,1$ МПа (1 кгс/см^2)), *атмосферные* ($P = 0,105\text{--}0,12$ МПа ($1,05\text{--}1,2 \text{ кгс/см}^2$)). [11]

Вакуумные деаэраторы используются на котельных с водогрейными котлами. Там, где отсутствует теплоноситель – пар. Температура кипения в таких деаэраторах ниже 100°C .

Наибольшее распространение в паровых котельных получила термическая деаэрация атмосферного типа.

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. 9.4), 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.

Температура деаэрируемой воды должна быть равна температуре кипения, соответствующей давлению в деаэраторе. Обычно $102\text{--}104^\circ\text{C}$ при давлении $0,02$ МПа ($0,2 \text{ кгс/см}^2$). Недогрев воды приводит к недопустимому повышению содержания кислорода в питательной воде.

Деаэрируемая вода должна подвергаться достаточно тонкому разбрызгиванию в целях образования максимальной поверхности воды, контактирующей с паром.

Необходимо обеспечить достаточную вентиляцию колонки деаэратора для полного отвода из нее выделяющихся газов и поддержания тем самым минимального парциального давления этих газов в верхней части колонки.

Деаэратор состоит из деаэрационной колонки и бака – аккумулятора, служащего емкостью для деаэрированной воды. Он оборудован водоуказательным стеклом, манометром, гидравлическим затвором, предотвращающим образование в деаэраторе давления больше рабочего и термометром на выходе деаэрированной воды к питательным насосам.

В верхней части колонки установлено распределительное устройство под которым расположены тарелки, имеющие отверстия (рис. 9.4, 9.5). Через эти отверстия вода стекает тонкими струйками, образуя дождевую завесу. Греющий пар подается в нижнюю часть колонки через распределитель пара и постепенно поднимаясь вверх, пересекает струи воды, падающие с тарелок.

Выделяющиеся из воды газы вместе с несконденсировавшимся паром (выпар), удаляются из колонки и идут на охладитель выпара, отдавая тепло поступающей в деаэратор воде.

Вода, нагретая до кипения и освобожденная от газов, попадает в бак-аккумулятор, откуда питательным насосом подается на питание котла.

Уровень воды в баке-аккумуляторе поддерживается регулятором.

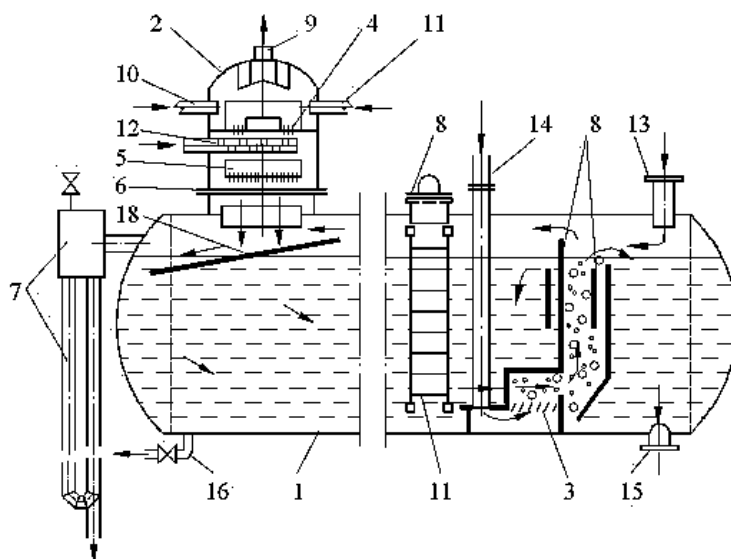


Рисунок 9.4 – Струйно-барботажный деаэратор атмосферного давления (ДСА-ДА):
[11]

- 1 – деаэраторный бак; 2 – деаэрационная колонка; 3 – барботер «домик»;
- 4, 5 – верхняя нижняя тарелки; 6 – фланцевый разъем; 7 – гидрозатвор-перелив;
- 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

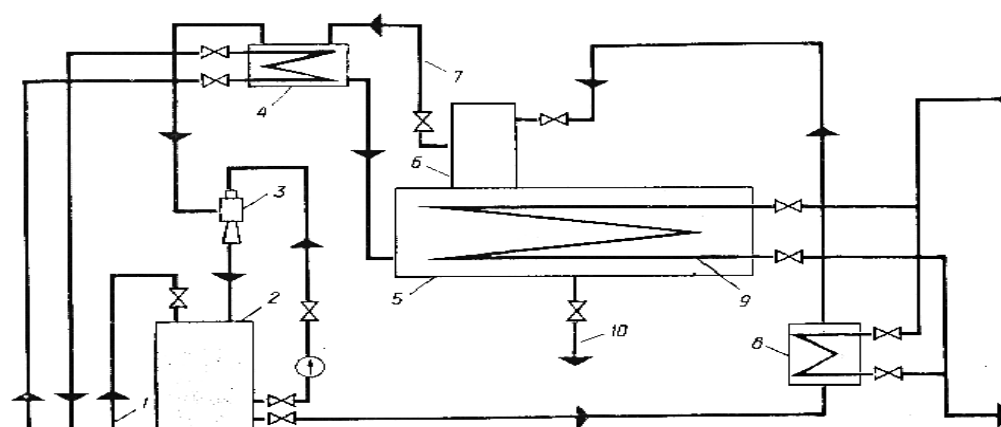
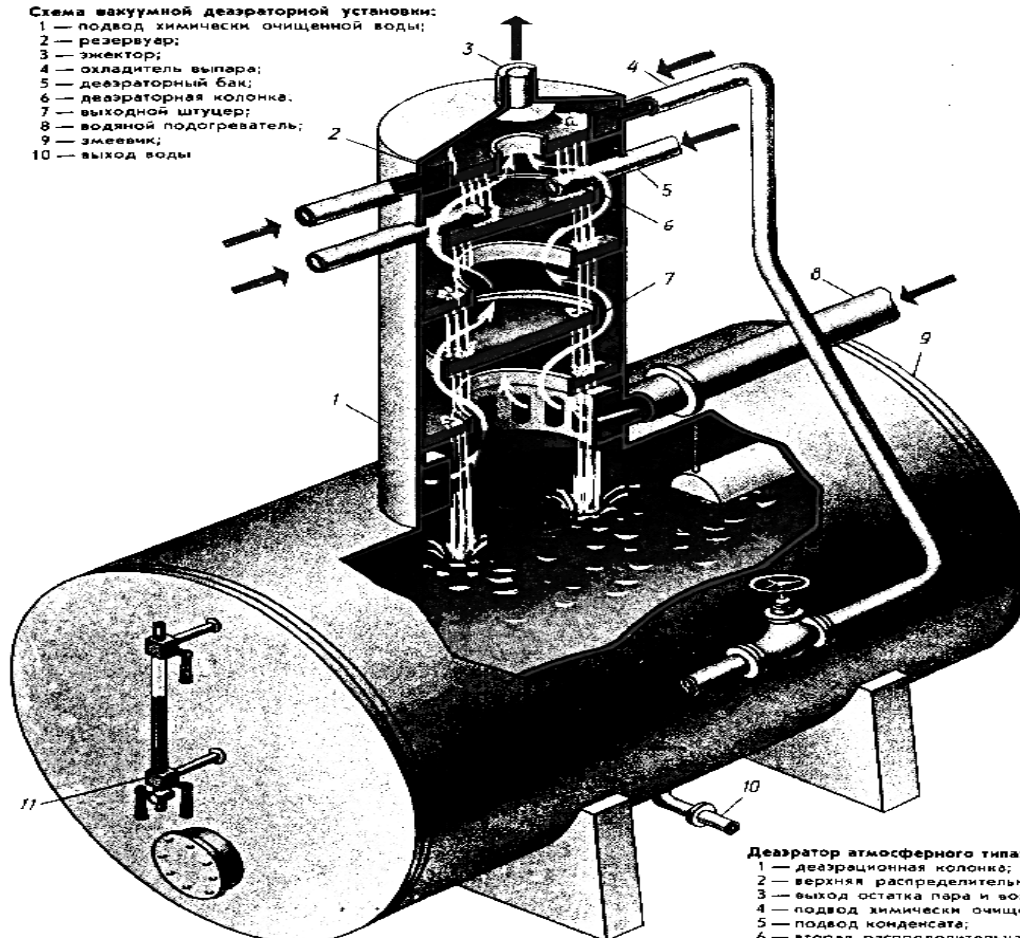


Схема вакуумной деаэрационной установки:

- 1 — подвод химически очищенной воды;
- 2 — резервуар;
- 3 — эжектор;
- 4 — охладитель выпара;
- 5 — деаэрационный бак;
- 6 — деаэрационная колонка;
- 7 — выходной штуцер;
- 8 — водяной подогреватель;
- 9 — эжектор;
- 10 — выход воды



Деаэратор атмосферного типа:

- 1 — деаэрационная колонка;
- 2 — верхняя распределительная тарелка;
- 3 — выход остатка пара и воздуха;
- 4 — подвод химически очищенной воды;
- 5 — подвод конденсата;
- 6 — вторая распределительная тарелка;
- 7 — промежуточная тарелка;
- 8 — подвод греющего пара;
- 9 — деаэрационный бак;
- 10 — выход воды;
- 11 — указатель уровня воды

Рисунок 9.5 – Схема вакуумной деаэрационной установки и деаэратора атмосферного давления [11]

Для деаэрации подпиточной воды тепловых сетей в котельных с водогрейными котлами используются *вакуумные деаэраторы*.

Вакуумный деаэратор, как и атмосферный, состоит из колонки и бака деаэрированной воды, только с той разницей, что бак и колонка

находятся в различных местах: бак – на нулевой отметке, а колонка – выше крыши котельной.

Вакуум в деаэрационной колонке создается водоструйным эжектором, присоединенным к верхней части колонки. Для обеспечения работы эжектора, перед ним устанавливают охладитель испарения, так как водоструйный эжектор работает лучше, когда температура испарения ниже.

Вода через эжектор перекачивается центробежным насосом, создает разрежение, за счет которого из деаэрационной колонки отсасывается испарение и, смешавшись с водой, поступает в бак-газоотделитель.

Там вода опускается вниз, а испарения остается сверху и удаляется оттуда в атмосферу.

Вода, после умягчения, пройдя водоводяной подогреватель, нагревается до 75–80 °С и подается в деаэрационную колонку, где закипает при давлении ниже атмосферного.

Освободившись от кислорода и углекислого газа, вода стекает в бак деаэрированной воды. Оттуда вода подается подпиточным насосом на подпитку теплосети.

Чтобы деаэрированная вода сохраняла температуру в деаэраторном баке, там устанавливают змеевик, через который проходит горячая вода из водогрейных котлов.

Вакуумные деаэраторы работают при давлении 0,3 абсолютной атмосферы, которому отвечает температура кипения воды 68,9 °С.

Вакуумная деаэрация применяется 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.

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. 9.6), 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. 9.7.). 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.

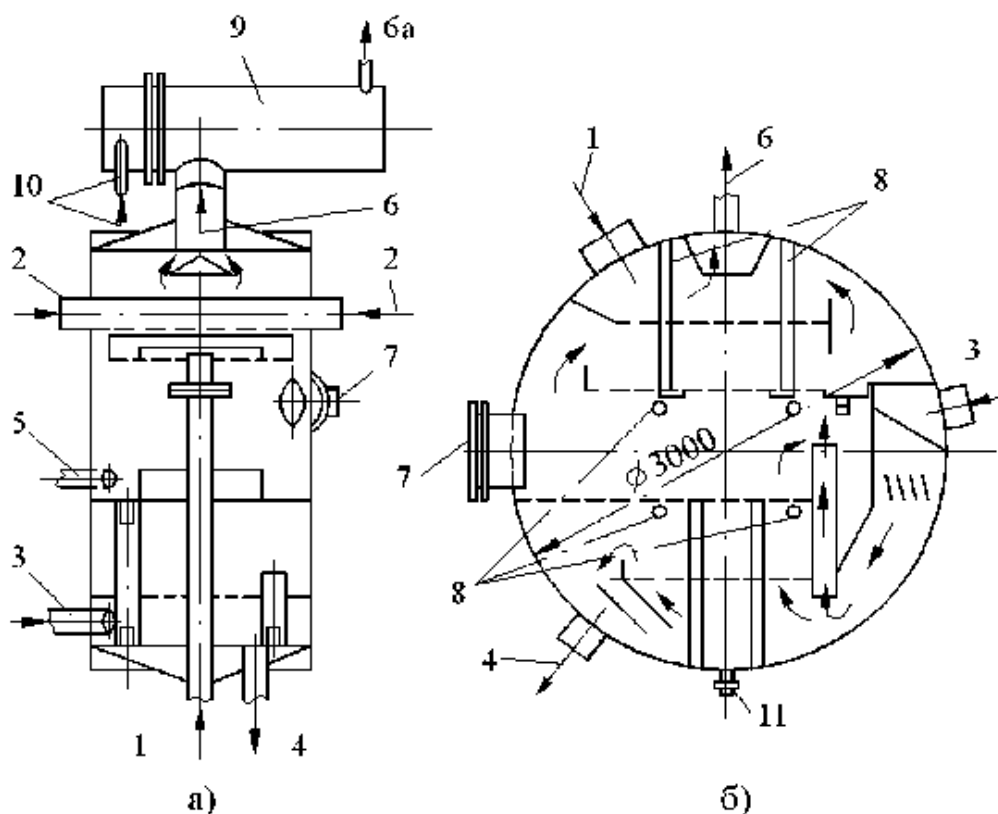


Рисунок 9.6 – Вакуум-деаэраторы: [11]

а) – 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-кипение воды, в деаэраторных баках горячей прямой сетевой водой (взамен парового барботаж).

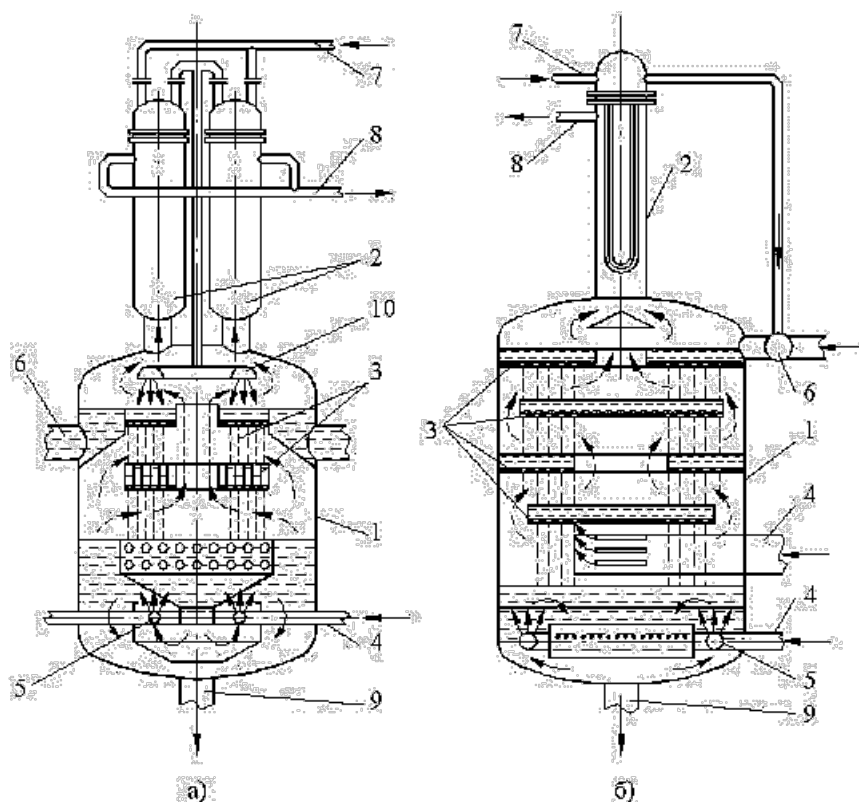


Рисунок 9.7. Смешивающий вакуумный струйно-барботажный деаэратор: [11]

а), б) – варианты:

1 – корпус (корпус фильтра); 2 – охладитель выпара; 3 – разбрызгивающие тарелки с отверстиями; 4 – подвод пара в барботер; 5 – барботер; 6 – подвод воды; 7 – подвод охлаждающей воды в охладители выпара; 8 – отвод выпара к эжектору; 9 – отвод деаэрированной воды; 10 – разбрызгиватель

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 деаэрационного бака должен быть цельносварным. Отдельную деаэрационную колонку необходимо размещать на высоте 11–12 м (но не менее 4–5 м) над деаэрационным баком, чтобы вода в нем, арматура и насосы находились под давлением. Это дает возможность избежать подсосов воздуха. Если невозможно размещение вакуумно-деаэрационной колонки на такой высоте, необходимо более надежно обеспечить отсутствие подсосов воздуха в агрегате (водяное уплотнение сальников, задвижек, насосов, и других приборов и аппаратов установки).

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.

9.5 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. [11]

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 перманганат MnO_4^- и дихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, используемые для определения перманганатной или бихроматной окисляемости, а также фтор, озон и хлор. [11]

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 редоксионитах).

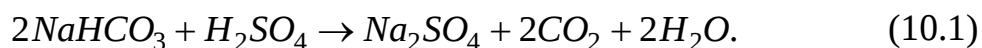
Определяющим при выборе типа ионита для посадки на него восстановительно-окислительных веществ является способность матрицы прочно удерживать нанесенные соединения. Эта способность зависит от знака заряда поверхности ионита. Так, отрицательно заряженная фаза катионита макропористой структурой (типа КУ-23)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

Лекция 10. Выбор схем обработки воды

10.1 Изучение принципиальных схем технологического процесса водоподготовки в котельных, при применении различных методов обработки воды технологической схемы и основного оборудования котельных установок

Для приготовления питательной воды для паровых котлов низкого и среднего давления рекомендуются следующие схемы обработки воды:

а) *Na-катионирование* (рис. 10.1, а) – метод натрий-катионирования рекомендуется применять для артезианской или осветленной воды с содержанием взвешенных веществ не более 5–8 мг/л с малой карбонатной щелочностью (до 0.5 мг-экв/кг).



Для экранированных котлов, требующих глубокого умягчения, применяют, как правило, двухступенчатое натрий-катионирование. В первой ступени удаляется основное количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . $\text{Ж}_0 = 0,1$ мг-экв/кг. Оставшиеся ионы жесткости поглощаются в фильтре второй ступени. $\text{Ж}_0 = 0,02 - 0,01$ мг-экв/кг. Недостаток данной схемы заключается в отсутствии удаления углекислоты, которая переходит в пар.

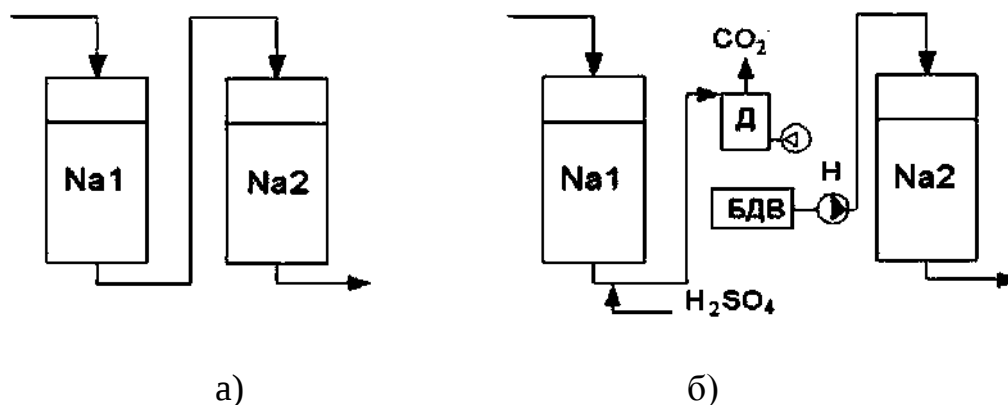


Рисунок 10.1 – Na-катионирование: [12]

а) –двухступенчатое Na-катионирование; б) – Na-катионирование с добавлением кислоты

б) *Na-катионирование с добавлением кислоты* (рис. 10.1 б) – если требуется удалить свободную углекислоту, то частичное разрушение бикарбонатных солей осуществляется путем ввода кислоты в трубопровод Na-катионированной воды после первой ступени

умягчения. При введении кислоты происходит взаимодействие ионов H^+ с бикарбонат ионами HCO_3^- с образованием свободной углекислоты. Для её удаления после I ступени устанавливают декарбонизатор.

в) *параллельное H-Na-катионирование* (рис. 10.2, а). – применяется, если требуется снижение щелочности, солесодержания и углекислоты в паре; рекомендуется для природных вод с $Ж_k > 0,5 Ж_0$

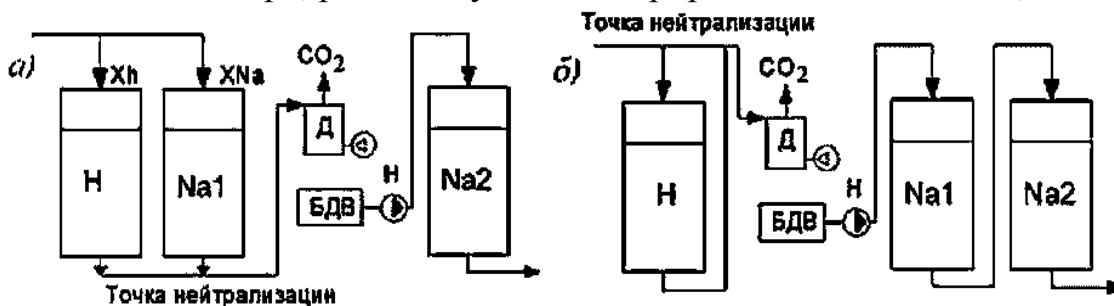


Рисунок 10.2 – H-Na-катионирование: [12]

а) – параллельное H-Na-катионирование; б) – последовательное H-Na- катионирование

Исходную воду разделяют на два потока, каждый из которых пропускают через H или Na катионитные фильтры. После фильтров щелочная Na-катионированная и кислая H-катионированная вода смешиваются, при этом происходит их частичная нейтрализация с образованием коррозионно-агрессивной углекислоты. Поэтому далее вода поступает в декарбонизатор, а затем на 2 ступень Na-катионирования, в которой происходит окончательное умягчение.

Очищенная по этой схеме вода имеет остаточную жесткость 0,01 мг-экв/кг, щелочность – 0,3–0,4 мг-экв/кг. Основным преимуществом этой схемы является возможность получения воды с минимальной щелочностью, что очень важно в случае питания котлов высокого давления при больших добавках химически очищенной воды.

К недостаткам схемы относится уменьшение рабочей емкости H-катионитных фильтров, загруженных сульфогуглем, при обработке вод с преобладающей некарбонатной жесткостью, а также снижение эффекта умягчения вод с высоким содержанием натриевых солей.

г) *последовательное H-Na-катионирование* (рис. 10.2 б) – если требуется снижение щелочности, солесодержания и углекислоты в паре рекомендуется для минерализованных вод с высоким солесодержанием свыше 300–1000 мг/м³ либо если $Ж_k < 0,5 Ж_0$ и при $\sum A_{ск} < 2$ мг-экв/кг.

Эта схема отличается от параллельной схемы тем, что H-катионированную кислую воду, смешивают с исходной щелочной водой для нейтрализации кислотности. Затем воду направляют в декарбонизатор. Дегазированная вода насосами направляется на две ступени Na-катионирования, где полностью умягчается. Удаление

свободной углекислоты перед этими фильтрами производится для получения относительно небольшой щелочности 0,2–0,5 мг-экв/кг. [12]

При обработке воды по этой схеме остаточная жесткость очищенной воды составляет 0,01 мг-экв/кг, щелочность – 0,7 мг-экв/кг.

Преимуществом последовательного Н-Na-катионирования является глубокое умягчение вод с высокой некарбонатной жесткостью и значительным количеством натриевых солей, а также хорошее использование емкости поглощения Н-катионитных фильтров

д) *Н-Na-фильтр с «голодной» регенерацией* (рис. 10.3) – применяется для снижения карбонатной жесткости (щелочности) и углекислоты в паре и рекомендуется для вод с повышенной карбонатной жесткостью и позволяет получить Н-катионированную воду, не содержащую сильных минеральных кислот. Образующаяся свободная угольная кислота удаляется в декарбонизаторе, а затем доумягчается на Na-катионитом фильтре.

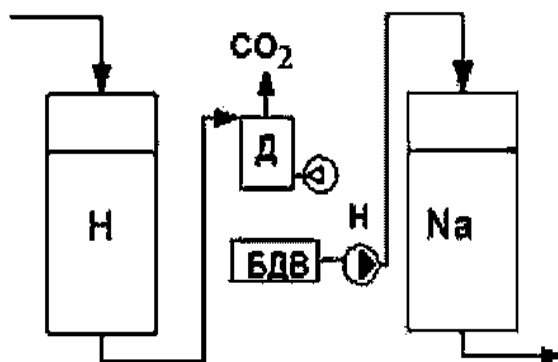
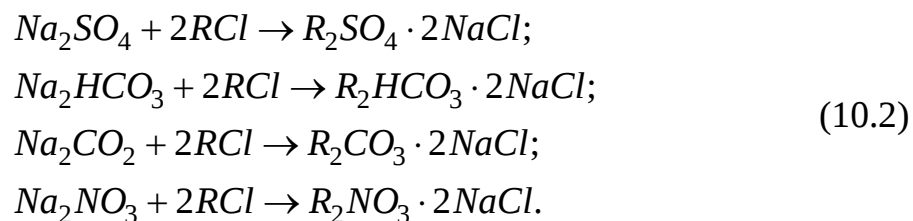


Рисунок 10.3 – Н-фильтр с «голодной» регенерацией [12]

Качество фильтрата: $J_{\text{ост}} < 5$ мкг-экв/кг, $\text{Щ}_{\text{ост}} \sim 0,2\text{--}0,3$ мг-экв/кг. Регенерация катионита производится в режиме недостатка кислоты. При этом в Н-форму переводятся только верхние слои катионита, а нижние остаются в формах Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , т.е. назначение Н-катионитного фильтра состоит в основном в разрушении бикарбонатных ионов для получения фильтрата с минимальной щелочностью. Достоинством схемы являются отсутствие кислых стоков и минимальный расход серной кислоты на регенерацию.

е) *Na-Cl-катионирование* (рис. 10.4) – для обработки воды хозяйственно-питьевого водопровода при необходимости снижения щелочности и концентрации углекислоты в паре, если величина продувки котлов не превышает норму. $\text{Na SO RCl R SO NaCl}$:



Для паровых котлов, допускающих внутрикотловую обработку, осуществляется соответствующая составу исходной питьевой воды дозировка щелочных реагентов в питательную воду, магнитная обработка воды или до котловое термохимическое умягчение исходной воды при обязательном удалении шлама.

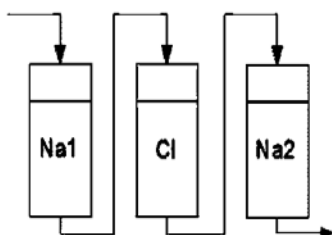


Рисунок 10.4 – Натрий-хлор-катионирование [12]

Получаемый фильтрат характеризуется невысокой остаточной щелочностью и содержанием хлористого натрия в количестве, близком к эквивалентному солесодержанию обрабатываемой воды. Для загрузки *Na*-катионитного фильтра используют сильнокислотный катионит, для анионитного фильтра – высокоосновной анионит. Регенерация отработавших ионитов производится последовательным пропуском 6–8 % раствора поваренной соли сначала через анионитный фильтр, а затем катионитный.

Достоинствами данной технологии являются экономное расходование реагента на регенерацию, улучшение количественных и качественных характеристик сточных вод, в схеме отсутствует декарбонизатор.

Недостатками технологии являются: использование дорогостоящих высокоосновных анионитов, повышенные требования к качеству поваренной соли и воды на собственные нужды, возрастание значения щелочности в течение фильтроцикла.

В настоящее время ведутся работы по совершенствованию данной технологии и схем *Na-Cl*-катионирования.

10.2 Выбор схемы водоподготовительных установок

Схемы подготовки химически обессоленной воды (удаления всех солей, приближения по составу к дистиллированной воде производятся для барабанных котлов высокого давления $P = 3,9\text{--}22$ МПа) производится последовательное комбинирование процессов Н-катионирования и ОН-ионирования. В процессе Н-катионирования, содержащиеся в воде катионы, заменяются на ионы H^+ . В процессе ОН-анионирования, содержащиеся в воде анионы, заменяются на анионы OH^- . Взаимодействуя друг с другом, ионы H^+ и OH^- образуют молекулы воды H_2O . Одна ступень химического обессоливания воды (рис. 10.5).

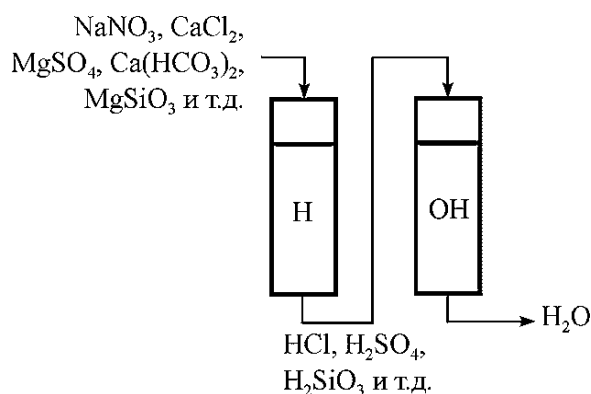


Рисунок 10.5 – Ступень химического обессоливания воды [12]

Химическое обессоливание является экономически целесообразным для природных вод, в которых сумма анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) не превышает 5 мг-экв/кг.

Химически обессоленная вода используется на ТЭС для восполнения внутренних потерь в пароводяном тракте энергоблока и внешних – у потребителей тепловой энергии.

По степени удаления ионов различают частичное (упрощенная схема), глубокое (двухступенчатая схема) и полное (трехступенчатая схема) химическое обессоливание воды.

Выбор конкретной схемы обессоливания определяется качеством исходной воды, типом котлоагрегата, требованиями, предъявляемыми к обработанной воде (согласно Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей).

По степени удаления ионизированных примесей различают частичное, глубокое и полное химическое обессоливание. Эти схемы различаются числом ступеней очистки и качеством обессоленной воды.

В зависимости от типа котлоагрегата и показателей качества исходной воды может быть выбрана одна из схем обессоливания:

Упрощенная схема (рис. 10.6);

Двухступенчатая схема (рис. 10.7);

Трехступенчатая схема (рис. 10.8).

Для котлов барабанного типа высокого давления выбор схемы обессоливания зависит от суммы анионов сильных кислот (SO_4^{2-} , $+\text{Cl}^-$, $+\text{NO}_3^-$, $+\text{NO}_2^-$) = $\sum \text{Аск}$: [12]

а) если $\sum \text{Аск} < 2$ мг-экв/кг, то выбирается *схема упрощенного химического обессоливания*, включающая: первую ступень Н-катионирования, вторую ступень Н-катионирования, декарбонизацию, сильноосновное анионирование.

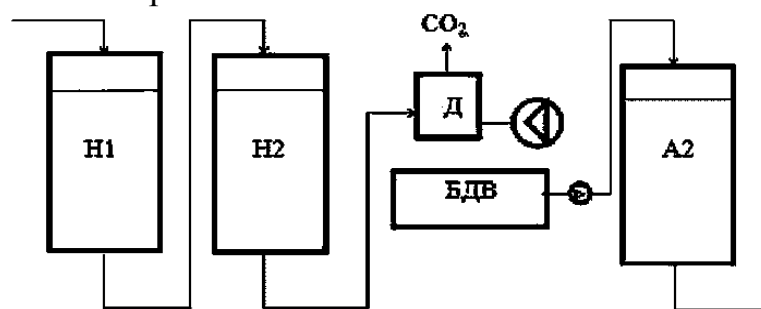


Рисунок 10.6 – Схема частичного (упрощенного) обессоливания [12]

В данной схеме катионитные фильтры служат для глубокого умягчения воды. В декарбонизаторе происходит удаление свободной угольной кислоты CO_2 . Анионитный фильтр А2, загруженный высокоосновным анионитом, служит для удаления анионов как сильных, так и слабых кислот. Качество обессоленной воды: солесодержание порядка 1–3 мг/кг, кремнесодержание не более 0,1–0,3 мг/кг. Применяется для обработки воды к барабанным котлам с давлением более 7 МПа. Происходит полное умягчение воды, резкое снижение её щелочности и уменьшение солесодержания за счет разрушения ионов HCO_3^- и улавливания ионов Cl^- и SO_4^{2-} . Удаляются все анионы сильных кислот.

б) если $\sum \text{Аск} > 2$ мг-экв/кг, то выбирается *схема двухступенчатого химического обессоливания*, включающая: первую ступень Н-катионирования, слабоосновное анионирование, декарбонизацию, вторую ступень Н-катионирования, сильноосновное анионирование.

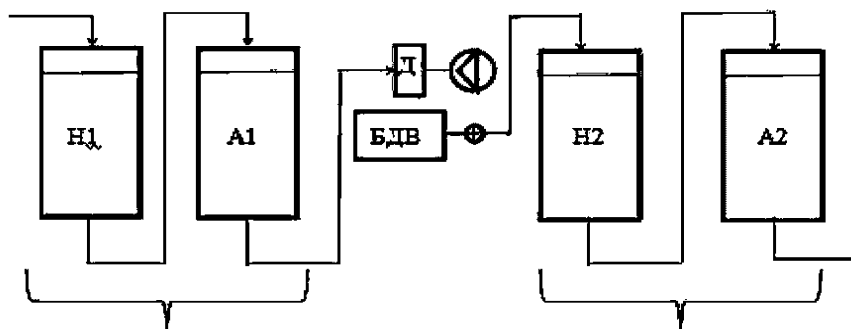


Рисунок 10.7 – Схема двухступенчатого обессоливания [12]

В данной схеме, кроме двух ступеней умягчения воды (фильтры H_1 и H_2), установлены две ступени анионирования. Первую ступень (фильтр A_1) загружают низкоосновным анионитом для удаления анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-). Вторую ступень (фильтр A_1) загружают высокоосновным анионитом для удаления проскоков анионов сильных кислот, а главное для удаления анионов слабых кислот (HCO_3^- , $HSiO_3^-$, CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} и т.д.). Качество обессоленной воды при данной схеме. Солесодержание – не более 0,2 мг/кг, кремнесодержание – не более 0,04 мг/кг.

Учитывая специфику проточных котлов, в частности, отсутствие понятия «котловая вода», а, следовательно, и возможности внутрикотловой коррекции теплоносителя, требования к питательной воде таких котлов исключительно высоки. В данном случае для подготовки добавочной воды, вне зависимости от показателей качества исходной воды, применяют схему трехступенчатого обессоливания (рис. 10.8).

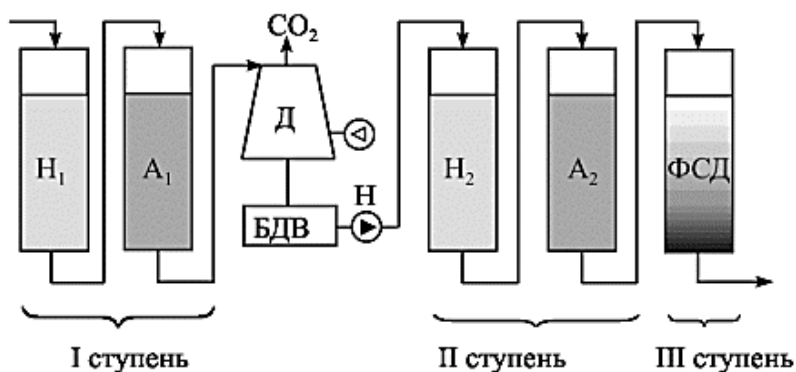


Рисунок 10.8 – Схема трехступенчатого обессоливания [12]

В данной схеме первые две ступени аналогичны описанным выше.

- первую ступень Н-катионирования, слабоосновное анионирование, декарбонизацию;
- вторую ступень Н-катионирования, сильноосновное анионирование;
- третью ступень Н-катионирования и сильноосновное анионирование.

Третья ступень чаще всего заменяется фильтром смешанного действия ФСД. Применяется для получения обработанной воды, близкой по составу к очень хорошему конденсату пара. В этой схеме в качестве третьей ступени используется ФСД. Качество обессоленной воды оценивается остаточной концентрацией натрия не более 5 мкг/кг и остаточной концентрацией кремнекислоты менее 10 мкг/кг. Схема

применяется для подготовки добавочной воды для прямоточных котлов и ядерных реакторов.

Для котлов барабанного типа высокого давления выбор схемы обессоливания зависит от суммы анионов сильных кислот (SO_4^{2-} , $+\text{Cl}^-$, $+\text{NO}_3^-$, $+\text{NO}_2^-$) = $\sum \text{Аск}$:

Схема упрощенного химического обессоливания с коагуляцией FeSO_4 и известкованием (рис. 10.9).

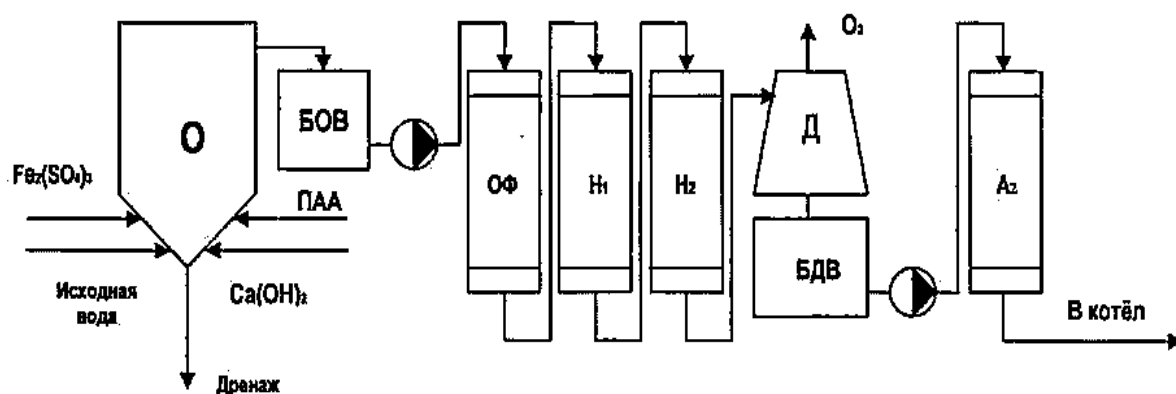


Рисунок 10.9 – Схема упрощенного химического обессоливания с коагуляцией FeSO_4 и известкованием [12]

O – осветлитель; $ОФ$ – осветительный фильтр; $БОВ$ – бак частично осветленной воды; H_1 , H_2 , A_2 – ионитные фильтры; $Д$ – декарбонизатор; $БДВ$ – блок декарбонизированной воды.

Схема упрощенного химического обессоливания с коагуляцией FeSO_4 и известкованием (рис. 10.10).

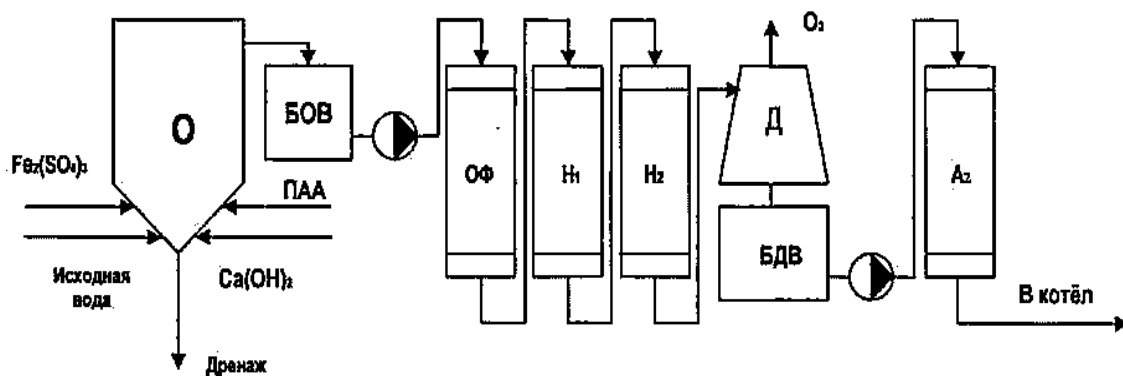


Рисунок 10.10 – Схема упрощенного химического обессоливания с коагуляцией FeSO_4 и известкованием [12]

O – осветлитель; $ОФ$ – осветительный фильтр; $БОВ$ – бак частично осветленной воды; H_1 , H_2 , A_2 – ионитные фильтры; $Д$ – декарбонизатор; $БДВ$ – блок декарбонизированной вод

Оборудование водоподготовительных установок в паровых котельных низкого давления, водогрейных и комбинированных (с паровыми и водогрейными котлами) располагается, как правило, в помещении самих котельных, реже (при расходах воды на горячее водоснабжение более 500 м³/ч) в пристройках или отдельных зданиях, совмещенных с прирельсовым складом реагентов. Размещение водоподготовительной установки в котельной имеет следующие преимущества: сокращается длина соединительных трубопроводов, отпадает необходимость сооружения специальных бытовых помещений и в некоторых случаях появляется возможность сокращения персонала водоподготовки за счет использования персонала котельной.

С другой стороны, при размещении водоподготовки в котельной трудно решается вопрос последующего ее расширения и усложняется доставка реагентов; желательно осуществлять хранение реагентов непосредственно у здания водоподготовки (как при доставке автотранспортом, так и по железной дороге).

При компоновке оборудования должны соблюдаться перечисленные ниже основные требования. Размещение оборудования должно обеспечивать нормальное обслуживание аппарата. В фильтровальном зале расстояние задней стороны фильтров от стены здания не должно быть менее 500 мм. Расстояние между фильтрами должно быть таким, чтобы свободный проход между трубопроводами обвязки фильтров был не менее 700 мм (для унифицированных фильтров это обеспечивается расстоянием между фильтрами около 1200 мм). При наличии свободного прохода с задней стороны фильтров это расстояние может быть уменьшено на 300 мм. При расположении фильтров фронтами друг к другу ширина образующегося коридора (в чистоте) должна быть не менее 2,0 м. Компоновка оборудования должна обеспечивать возможность дальнейшего расширения водоподготовительной установки. Для сокращения коммуникаций складское хозяйство должно быть максимально приближено к водоподготовительной установке и по возможности изолировано от фильтровального зала; для известкового хозяйства это требование является обязательным. Громоздкое оборудование – осветлители, декарбонизаторы, баки осветленной и декарбонизированной воды, резервуары мокрого хранения соли – располагают на открытом воздухе с применением в необходимых случаях обогрева и тепловой изоляции. При расположении осветлителей вне здания помещение под ним соединяется теплым коридором с водоподготовительной установкой, а сверху делается теплая надстройка. Баки для хранения крепкой серной кислоты и едкого натра следует располагать в закрытом помещении по следующим соображениям: [12]

– под баками для хранения серной кислоты необходимо делать поддон (по объему равный емкости одного бака), облицованный

диабазовыми плитками на случай пролива кислоты. Не дренировать поддон нельзя из-за атмосферных осадков, дренировать в обычную канализацию невозможно по коррозионным соображениям; делать специальную нейтрализационную установку совершенно необоснованно. Рациональным остается расположение цистерн в закрытом помещении;

– на водоподготовительных установках используется техническая серная кислота, поставляемая для энергетических целей и содержащая не менее 92 % H_2SO_4 . Из опыта эксплуатации известны аварийные случаи замерзания на открытых складах кислоты несколько отличной концентрации. Отопление в складах серной кислоты следует рассчитывать на температуру в помещении +5 °С.

Пример компоновки оборудования:

Комбинированная котельная с установкой паровых и водогрейных котлов с открытой системой теплоснабжения. Одноступенчатое натрий-катионирование для подпитки теплосети, с подачей химически обработанной воды в деаэратор подпитки. Двухступенчатое натрий-катионирование с нитратированием и аминирование (или без них) для паровых котлов с химически обработанной водой в деаэратор питательной воды.

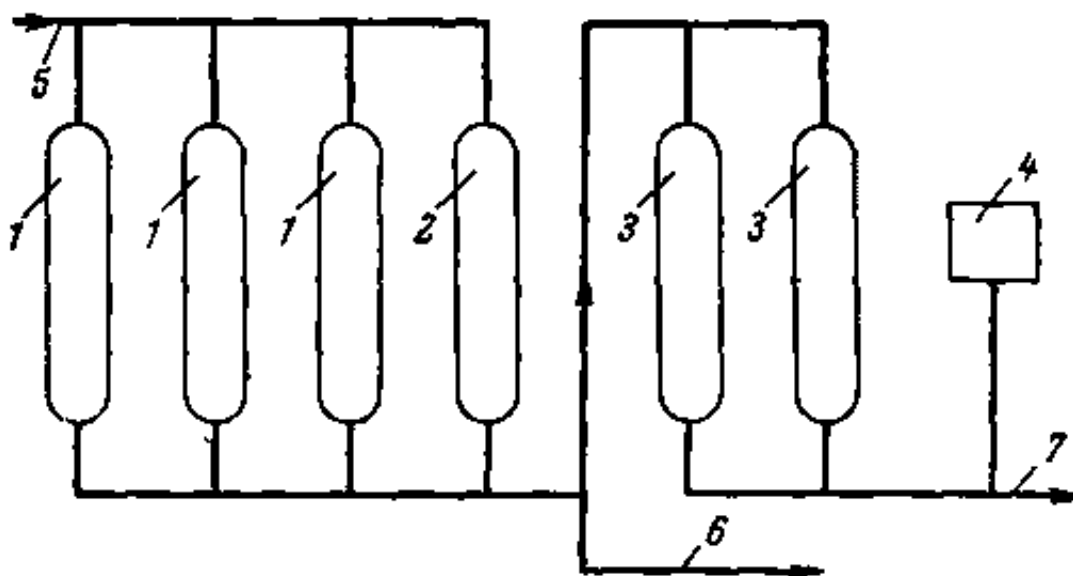


Рисунок 10.11 – Водоподготовительная установка для комбинированной котельной:
[12]

1 – натрий-катионитный фильтр первой ступени; 2 – резервный фильтр; 3 – натрий-катионитный фильтр второй ступени; 4 – установка нитратирования; 5 – исходная вода; 6 – обработанная вода в деаэратор подпитки тепловых сетей; 7 – обработанная вода в деаэратор питательной воды.

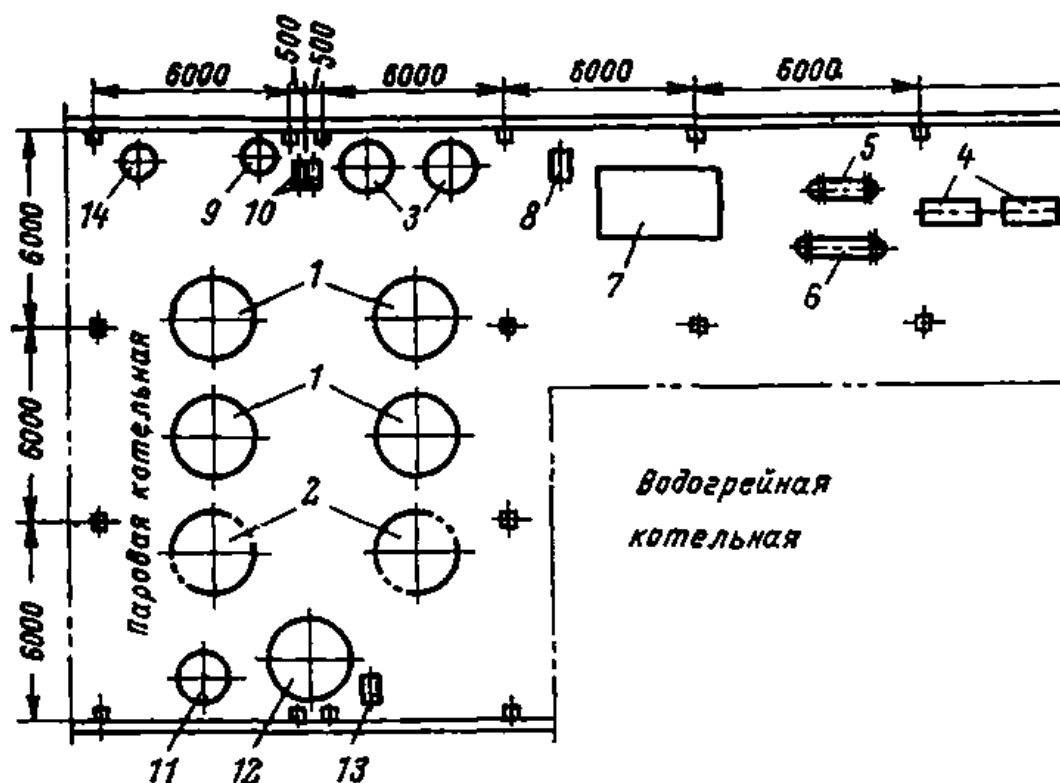


Рисунок 10.12 – Компоновка водоподготовительной установки по схеме с натрий-катионитными фильтрами первой ступени диаметром 2600 мм и второй ступени диаметром 1000 мм.: [12]

- 1 – натрий-катионитные фильтры первой ступени; 2 – резервное место для расширения первой ступени катионирования; 3 – натрий-катионитные фильтры второй ступени; 4 – насосы исходной воды; 5 – теплообменник непрерывной продувки; 6 – паровой подогреватель исходной воды; 7 – бак взрыхляющей промывки фильтров; 8 – насос взрыхляющей промывки фильтров; 9 – бак раствора нитрата натрия; 10 – насос-дозатор типа НД; 11 – расходный бак крепкого раствора соли; 12 – бак гидроперегрузки фильтрующих материалов; 13 – водоводяной насос (эжектор) гидроперегрузки фильтрующих материалов; 14 – фильтр раствора соли.

Лекция 11. Стоки электростанций и технологии их обезвреживания

11.1 Общие положения. Сточные воды систем охлаждения

Эксплуатация ТЭС сопряжена с использованием природной воды и образованием жидких отходов, часть из которых после переработки направляется в цикл повторно, но основное количество потребляемой воды выводится в виде стоков, к которым относятся: [13]

- сбросные воды систем охлаждения;
- шламовые, регенерационные и промывочные воды водоподготовительных установок и конденсатоочисток; 3) сточные воды систем гидрозолоудаления (ГЗУ);
- воды, загрязненные нефтепродуктами;
- отработанные растворы после химической очистки стационарного оборудования и его консервации;
- воды от обмывки конвективных поверхностей ТЭС, сжигающих мазут;
- воды от гидравлической уборки помещений;
- дождевые и талые воды с территории энергообъекта;
- сточные воды систем водопонижения.

Составы и количества перечисленных стоков различны. Они зависят от типа и мощности основного оборудования ТЭС, вида используемого топлива, качества исходной воды, способов водоподготовки, совершенства приемов эксплуатации и др. Попадая в водотоки и водоемы, примеси сточных вод могут менять солевой состав, концентрацию кислорода, значение рН, температуру, содержание ГДП и другие показатели воды, затрудняющие процессы самоочищения водоемов и влияющие на жизнеспособность водной фауны и флоры.

Для минимизации влияния примесей сбросных вод на качество поверхностных природных вод для каждого выпуска сточных вод установлены нормативы предельно допустимых сбросов вредных веществ, исходя из условия не превышения предельно допустимых концентраций вредных веществ в контрольном створе водоема. Для питьевой воды установлены ПДК по сотням вредных химических веществ (СанПиН 10-124 РБ 99), попадающих в воду за счет геохимических процессов, а также характерных для стоков, образующихся в процессах обработки воды и поступающих в источники водоснабжения в результате производственно-хозяйственной деятельности человека. [13]

Для водоемов рыбохозяйственного значения приведенные данные могут быть более жесткими, например, ПДК по нефтепродуктам для таких водоемов должно равняться 0,05 мг/дм³. Перечисленные типы сточных вод ТЭС подразделяются на две группы. К первой группе относятся стоки СОО, ВПУ и ГЗУ действующих ТЭС, характеризующиеся либо большими объемами, либо повышенной концентрацией вредных веществ, которые могут влиять на качество воды водных объектов. Поэтому эти стоки в обязательном порядке подлежат контролю.

Остальные шесть типов сбросных вод ТЭС необходимо использовать повторно после очистки в пределах ТЭС или по договоренности на других предприятиях, либо допускается их закачка в подземные пласты и т.п.

Сточные воды прямоточных систем охлаждения, сбрасываемые после конденсаторов турбин, газо-, воздухо-, маслоохладителей и других теплообменных аппаратов, только нагревающие воду природных источников, но не загрязняющие ее химическими или механическими примесями, не требуют очистки. Температура сбрасываемой воды в таких системах обычно превышает температуру водоисточника на 8–10 °С, вызывая его тепловое «загрязнение». При расчете сбросов подогретой воды необходимо учитывать, что расчетная летняя температура водных объектов питьевого и культурного назначений не должна повышаться более чем на 3 °С, зимняя – более чем на 5 °С.

Для обеспечения требуемого уровня температуры воды применяют:

- глубинные водозаборы и поверхностные выпуски;
- брызгальные устройства над акваторией отводящих каналов;
- увеличение кратности охлаждения конденсаторов в зимний период;
- эжектирующие водовыпуски.

В СОО с градирнями продувочные воды являются не только подогретыми, но и характеризуются повышенным солесодержанием. Коэффициент концентрирования в таких системах подсчитывается как:

$$K_K = 1 \frac{Q_{исп}}{Q_{прод} + Q_{ун}}, \quad (11.1)$$

где $Q_{исп}$, $Q_{прод}$, $Q_{ун}$ – количества соответственно испаряющейся воды, продувочной воды и капельного уноса.

Исходя из этого, сокращение величин продувки и капельного уноса приводят к увеличению k_K и росту солесодержания в системе охлаждения. При использовании маломинерализованных добавочных вод в СОО ее продувочные воды могут быть востребованы в других водоиспользующих системах ТЭС. Так, нормативными документами

рекомендуется направлять продувку СОО для использования в ВПУ в том случае, если коэффициент концентрирования в градирнях не превышает 1,5 при солесодержании исходной воды менее 500 мг/дм³ и не превышает 1,2 при солесодержании более 500 мг/дм³.

Примером комбинированной работы СОО и ВПУ ТЭЦ, рассчитанной на приготовление большого количества подпиточной воды для закрытой системы теплоснабжения, может служить схема, (рис. 11.1.) Согласно схеме, например, в режиме наибольшей зимней нагрузки максимальное значение подпитки теплосети (ПТС) определяет максимальную продувку СОО и соответственно снижение коэффициента концентрирования (задвижка 6 закрыта, задвижки 7, 8 открыты). В летний период при уменьшении расхода воды на подпитку теплосети освобождающаяся мощность ВПУ ПТС используется для умягчения части подпиточной воды СОО (задвижка 6 открыта), что снижает опасность нарушения водно-химического режима системы охлаждения.

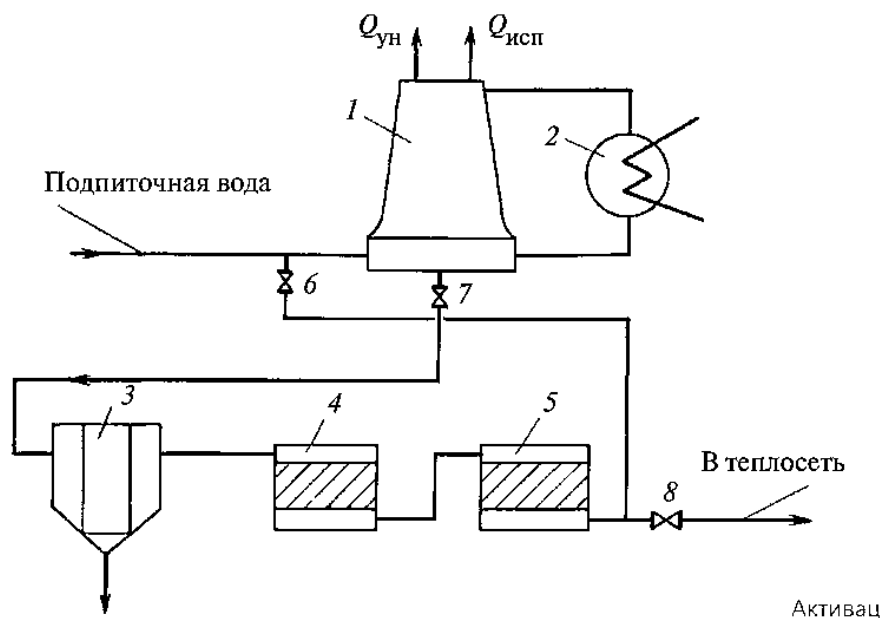


Рисунок 11.1. – Комбинированная схема работы СОО и ВПУ ТЭЦ с закрытой системой теплоснабжения: [13]

1 – градирня; 2 – конденсатор; 3 – осветлитель; 4 – осветлительный фильтр; 5 – На-катионитный фильтр; 6–8 – задвижки

11.2 Стоки, загрязненные нефтепродуктами

Мазутное хозяйство, маслосистемы котлотурбинного цеха и электротехнического оборудования, гаражи являются источниками попадания нефтепродуктов в сточные воды ТЭС. Обычно такие воды содержат мазут, смазочные и изоляционные масла, бензин в суммарной концентрации от 30 до 200 мг/дм³ (среднее расчетное значение

100 мг/дм³), а их количество достигает нескольких десятков кубических метров в час в зависимости от типа используемого топлива и установленной мощности ТЭС. Недостаточно очищенные нефтесодержащие сточные воды, попадая в водоемы, образуют пленку на поверхности воды, ухудшая условия аэрации, а тяжелые нефтепродукты, оседая на дно, губительно действуют на водную флору и фауну. Поэтому на нефтепродукты установлены очень жесткие ПДК так как они являются слабо окисляющимися веществами. Согласно действующим нормативам нефтесодержащие стоки ТЭС должны очищаться и повторно использоваться в качестве исходных вод для ВПУ, СОО и других систем, а уловленные нефтепродукты – сжигаться в котлах. Очистка вод от нефтепродуктов осуществляется комплексным сочетанием методов (рис. 11.2), позволяющим обеспечить остаточное нефтесодержание на уровне 0,5–1,0 мг/дм³. Среди многочисленных элементов комплексной схемы очистки от нефтепродуктов ранее не были рассмотрены принципы действия нефтеловушек и флотаторов.

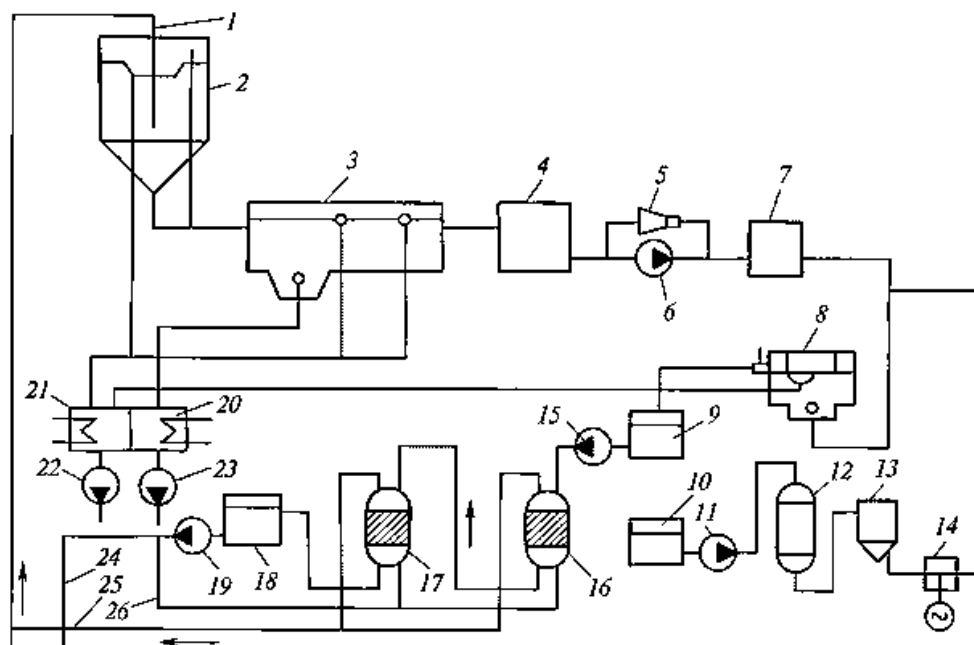


Рисунок 11.2. – Схема очистки вод, загрязненных нефтепродуктами: [13]

- 1 – трубопровод замазученных и замасленных вод; 2 – приемный бак-отстойник;
- 3 – нефтеловушка; 4 – промежуточный резервуар; 5 – эжектор насыщения воды воздухом; 6 – насос; 7 – напорный бак; 8 – флотатор; 9 – промежуточный резервуар;
- 10 – ячейка коагулянта; 11 – насос для перекачки коагулянта; 12 – осветлительный фильтр коагулянта; 13 – бак-мерник коагулянта; 14 – насос-дозатор коагулянта;
- 15 – насос для подачи воды на фильтр; 16 – двухслойный осветлительный фильтр;
- 17 – фильтр с загрузкой активированного угля; 18 – резервуар очищенной воды;
- 19 – насос очищенной воды; 20 – емкость для сбора осадка; 21 – емкость для сбора уловленных нефтепродуктов; 22 – насос для подачи уловленных нефтепродуктов на сжигание; 23 – насос для подачи осадка в накопители; 24 – трубопровод очищенной воды на повторное использование; 25 – трубопровод сбора промывочных вод фильтров; 26 – трубопровод промывки фильтрующих материалов

В основу нефтеловушки (рис. 11.3) положен принцип отстаивания, реализуемый за счет разности плотностей воды и нефтепродуктов. Сточная вода подается в приемную камеру и, пройдя под полупогруженной перегородкой, попадает в отстойную камеру, где и происходит процесс разделения эмульсии. Очищенная вода, пройдя под второй полупогруженной перегородкой, выводится из нефтеловушки, а частицы нефтепродуктов, всплывающие на поверхность воды, образуют пленку, которая перемещается специальным движущимся скребковым устройством к нефтесборным щелевым трубам. При отстаивании всплытие капель нефтепродуктов происходит медленно – со скоростью порядка долей миллиметра в секунду.

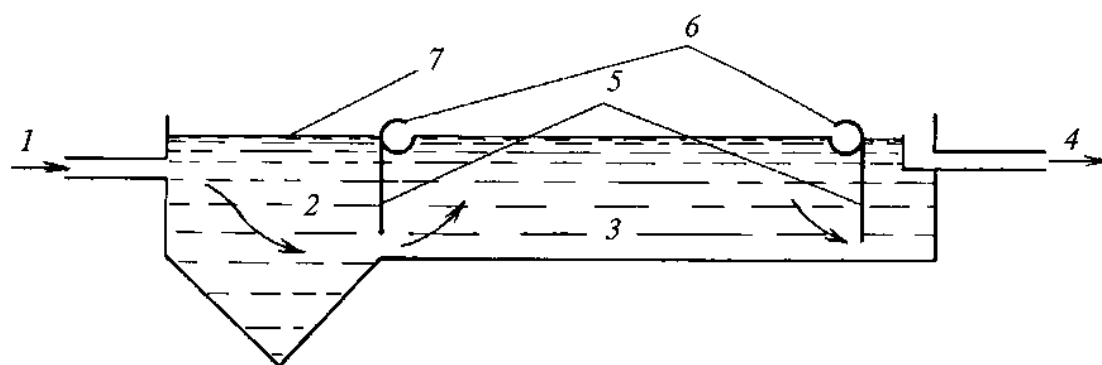


Рисунок 11.3. – Схема нефтеловушки: [13]

1 – сточная вода; 2 – приемная камера; 3 – отстойная зона; 4 – очищенная вода;
5 – вертикальные полупогруженные перегородки; 6 – нефтесборные щелевые трубы;
7 – пленка всплывших нефтепродуктов

Флотационная очистка воды заключается в образовании комплексов, состоящих из частиц нефтепродуктов и пузырьков воздуха, которыми предварительно насыщают обрабатываемую воду, реализуя принцип напорной флотации. При этом скорость всплытия комплекса превышает на два – три порядка скорость всплытия капли масла. При напорной флотации (рис. 11.4) воздух растворяется в воде под избыточным давлением до 0,5 МПа, для чего он подается в трубопровод перед насосом (обычно с помощью эжектора), а затем водовоздушная смесь в течение 8–10 мин находится в специальной напорной емкости, откуда направляется во флотатор. Во флотаторе происходит снижение давления, образование пузырьков воздуха и собственно флотационный процесс разделения воды и примеси. На ТЭС используются горизонтальные многокамерные и радиальные флотаторы, в которые для повышения эффективности очистки может вводиться раствор коагулянта. При небольших концентрациях нефтепродуктов, составляющих около 10–20 мг/дм³, в комплексной схеме очистки могут

отсутствовать некоторые элементы, например, крупногабаритные нефтеловушка и флотатор. [13]

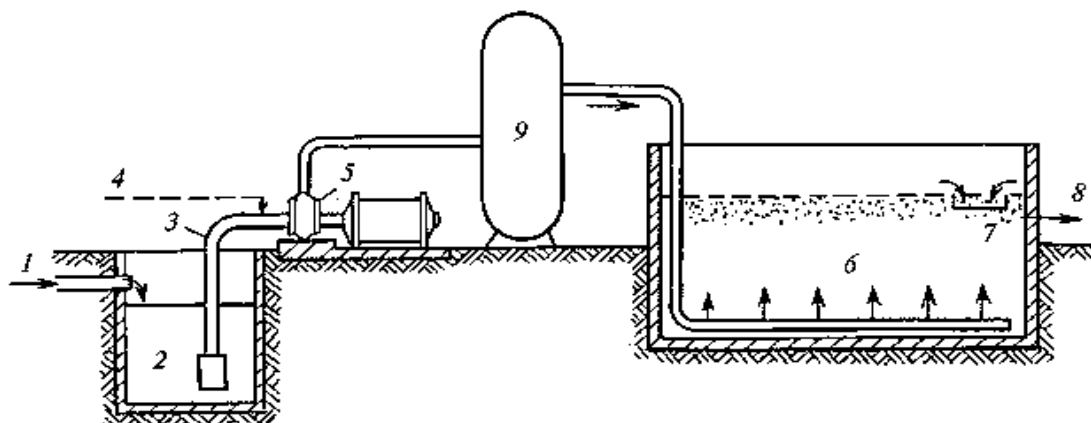


Рисунок 11.4 – Схема установки для напорной флотации: [13]

1 – вход воды; 2 – приемный резервуар; 3 – всасывающая труба; 4 – воздухопровод;
5 – насос; 6 – флотационная камера; 7 – пеносборник; 8 – отвод очищенной воды;
9 – напорная емкость

11.3 Обмывочные воды регенеративных воздухоподогревателей мазутных котлов

При сжигании в котлах сернистых мазутов на хвостовых поверхностях нагрева оседает зола, содержащая сульфаты ванадия, железа, никеля и меди. При обмывке регенеративных воздухоподогревателей (РВП) эти соединения переходят в раствор, в составе которого имеется также свободная серная кислота с концентрацией около 0,5 %. Для нейтрализации обмывочных вод РВП и извлечения ванадийсодержащего шлама разработана технология, схема и оборудование (рис. 11.5) В баке-нейтрализаторе 6 собранные воды подвергаются последовательной двухстадийной нейтрализации. [13]

На первой стадии нейтрализации обмывочных вод используется щелочь для создания $pH = 4,5-5,5$. При таком pH ванадий в виде пентавалентного оксида и гидроксид трехвалентного железа выпадают в осадок, а ионы меди и никеля остаются в растворе. Раствор с осадком V_2O_5 отфильтровывается на фильтр-прессе. Фильтрат возвращается в бак-нейтрализатор для проведения второй стадии нейтрализации, а обезвоженный осадок из фильтра 8 попадает в бункер-накопитель, затем в мешок на конвейере, далее мешок зашивается и отгружается на металлургические заводы для извлечения ценного ванадиевого сырья. Использование традиционного нейтрализующего вещества $Ca(OH)_2$ на первой стадии привело бы к тому, что ванадиевый осадок,

содержащийся в небольших количествах, был бы сильно загрязнен гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что затруднило бы выделение ванадия при переработке шлама на металлургических предприятиях. [13]

На второй стадии нейтрализации в бак добавляют известковое молоко и значение pH повышают до 9,5–10. На этом этапе нейтрализации в осадок выпадают гидроксиды никеля, меди, двухвалентного железа и сульфат кальция, это осадок отделяется от раствора при фильтровании. Осветленная вода повторно используется для обмывки конвективных поверхностей нагрева, причем повышенное значение pH обмывочной воды способствует уменьшению коррозии тракта. Маловодный шлам после фильтра подвергается утилизации.

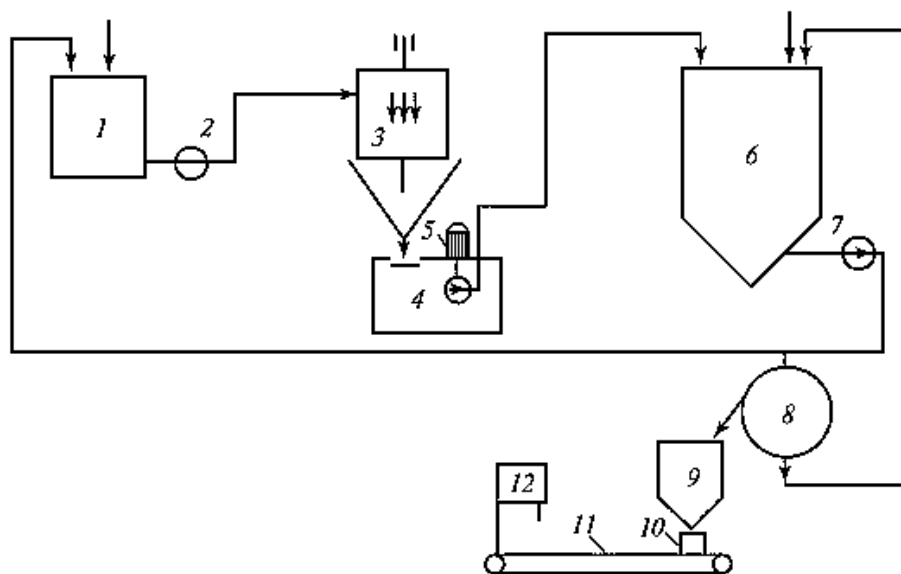


Рисунок 11.5 – Схема обезвреживания обмывочных вод РВП: [13]

1 – бак для сбора очищенных обмывочных вод; 2, 7 – насосы; 3 – РВП или конвективные поверхности нагрева котла; 4 – подземный бак для сбора обмывочных вод; 5 – погружной насос; 6 – бак-нейтрализатор; 8 – фильтр-пресс; 9 – бункер накопитель осадка; 10 – мешок со шламом; 11 – конвейер; 12 – мешкозашивочная

Лекция 12. Перспективные и дополнительные технологии обработки воды ВПУ

12.1 Технология обратного осмоса (гиперфильтрации) и ультрафильтрации

На смену традиционным методам очистки и обессоливания воды, основой которых является реагентная обработка, ионный обмен и термодистилляция, пришли современные экономичные процессы разделения растворов на мембранах. Основные преимущества мембранных методов: непрерывность работы; экологичность; отсутствие реагентного хозяйства; полная автоматизация процесса.

Мембранные технологии находят все более широкое применение при очистке воды для теплоэнергетических нужд. По движущей силе процесса разделения примесей и воды мембранные процессы разделяют на баромембранные (обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация) и электромембранные (электродиализ, электродеионизация). [14]

Термин «мембрана» в переводе с латинского означает «кожица, перепонка, оболочка». Идея мембраны и мембранного разделения заимствована у природы.

Первый мембранный процесс разделения водно-спиртовых смесей был реализован аббатом Нолле в 1798 году.

Область применения мембранных технологий в энергетике постоянно расширяется. Это объясняется их технологическими преимуществами, экономическими причинами и, в немалой степени, соображениями экологической безопасности.

Баромембранные процессы

В таблице 12.1 приведена классификация баромембранных методов очистки воды.

Таблица 12.1 – Классификация баромембранных методов очистки воды [14]

Метод очистки воды	Рабочее давление, МПа	Размер пор, рейтинг фильтрации, мкм	Виды загрязнений	Молекулярная масса загрязнений
Микрофильтрация	0,01–0,2	0,1–1	Бактерии, коллоиды, взвеси	> 500 000
Ультрафильтрация	0,2–1,0	0,002–0,1	Коллоиды, бактерии, вирусы, молекулы больших соединений	10 000–500 000

Окончание таблицы 12.1

Наночильтрация	0,5–8,0	0,002–0,001	Многочарядные ионы, молекулы, вирусы	300–10 000
Обратный осмос, осмос	0,5–8,0	< 0,0001	Ионы	< 300

Движущей силой баромембранных процессов является давление, приложенное к обрабатываемой воде. При этом мембраны пропускают молекулы воды, задерживая примеси. Такие мембраны называют полупроницаемыми. Как было сказано выше, группа баромембранных методов включает в себя обратный осмос, наночильтрацию, ультрафильтрацию и микрочильтрацию. Мембраны в данных процессах отличаются размером пор, а, следовательно, и характером задерживаемых примесей.

Метод обратного осмоса. Обратный осмос позволяет очищать воду от органических и неорганических загрязнений и комплексно решать проблемы водоснабжения, водоочистки и утилизации ценных отходов.

Наночильтрация применяется для очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей на стадиях, предшествующих окончательной очистке воды ионным обменом, обратным осмосом или электродиализом, и считается весьма перспективным процессом для снижения цветности, окисляемости и жесткости воды.

Ультрафильтрация и микрочильтрация позволяют очистить водные растворы от высокомолекулярных соединений, коллоидных частиц, бактерий и вирусов, для которых их мембрана непроницаема.

Явление осмоса лежит в основе обмена веществ всех живых организмов. Благодаря ему в каждую живую клетку поступают питательные вещества и, наоборот, выводятся шлаки.

Метод обратного осмоса возник в 1953 году в США, когда были открыты полупроницаемые свойства ацетилцеллюлозных мембран.

Процесс самопроизвольного перехода молекул воды через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации, называется *осмосом* (от греч. *ostmos* – толчок давление).

Если ячейку (рис. 12.1) разделить мембраной и залить левую часть чистой водой, а правую раствором, то будет наблюдаться самопроизвольный переход молекул воды из левой камеры в правую (осмос). Объем раствора при этом будет постепенно увеличиваться, а сам раствор разбавляется. Движущей силой процесса осмоса при этом является разность концентраций примесей воды в левой и правой частях ячейки. Со временем уровень воды в левой части ячейки понизится, а в правой повысится. Вследствие возникновения гидравлического напора за счет разности уровней воды Δh возникает равновесное состояние, при

котором молекулы воды будут переходить через мембрану в обе стороны, т.е. количество молекул воды будет равным. Гидростатическое давление, соответствующее такому состоянию называется *осмотическим давлением*.

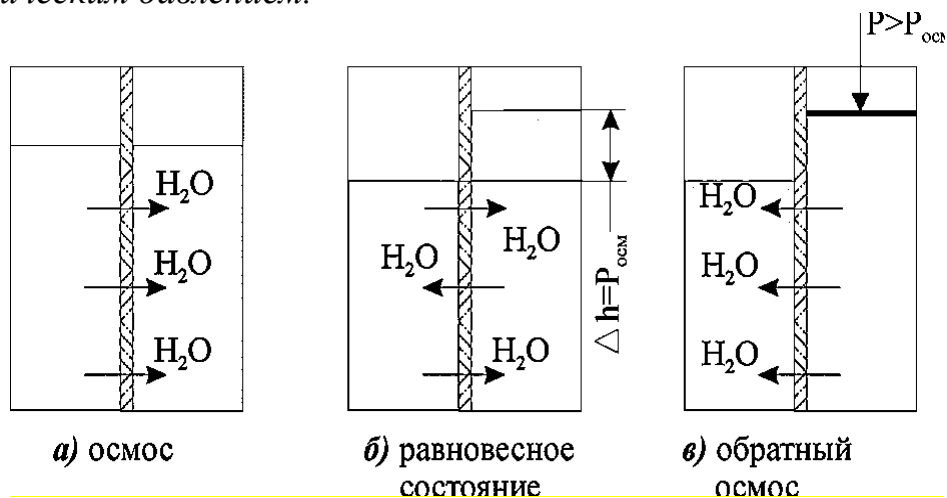


Рисунок 12.1 – Принципиальная схема осмотического процесса обработки воды [14]

Если со стороны раствора приложить давление P , превышающее осмотическое, то скорость перехода молекул воды через мембрану из раствора будет большей, чем воды в раствор. Таким образом, принцип действия метода обратного осмоса для очистки воды заключается в том, что под давлением, превышающем осмотическое, происходит направленное движение молекул воды через полупроницаемые мембраны и со стороны более концентрированного раствора (исходной воды) в сторону разбавленного раствора.

Осмотическое давление растворов, близких по составам к природным водам, даже при небольшой степени минерализации достаточно велико. Обычно рабочее давление аппаратов обратного осмоса поддерживается в интервале (5–8 МПа), что существенно удорожает установки обратного осмоса.

В настоящее время разработаны и успешно эксплуатируются низконапорные обратноосмотические установки для обессоливания солоноватых вод с рабочим давлением 0,5–1,5 МПа, что позволило существенно их упростить и удешевить.

Эффективность процесса обратного осмоса в значительной мере определяется свойствами мембраны, которые должны отвечать следующим требованиям: обладать высокой разделяющей способностью (селективностью), высокой удельной проницаемостью, устойчивостью к действию рабочей среды, неизменностью характеристик в процессе эксплуатации, достаточной механической прочностью, иметь низкую стоимость. Селективность и удельная проницаемость мембраны зависят от их состава и структуры,

концентрации примесей в исходной воде, температуры, давления, гидродинамической нагрузки.

В зависимости от разделяющих сред, предъявляемых требований к качеству разделения, технологических условий эксплуатации используются различные по форме, структуре, материалам и технике изготовления мембраны: [18]

- по форме (плоские, трубчатые с наружным диаметром от 0,5 до 25 мм и полые волокна с наружным диаметром 0,08–0,2 мм и внутренним диаметром 0,04–0,1 мм);
- *по структуре* (непористые – диффузионные; пористые-изотропные, анизотропные, изопористые; уплотняющиеся; жесткоструктурные; комбинированные);
- *по технике изготовления* (сухое или мокрое формование, термическая желатинизация и т.д.);
- *по материалам* (стекло, керамика, металлическая фольга, полимеры, ацетаты целлюлозы, полиамиды, поливинилы и т.д.).

В теплоэнергетике для обессоливания воды наибольшее распространение получили мембраны из ацетатцеллюлозы, полиамидов и композитные, представляющие собой один или несколько ультратонких слоев полиамидов на полисульфоновой или другой основе.

Все эти мембраны имеют анизотропную структуру, т.е. пронизаны порами с размерами, изменяющимися по толщине мембраны.

Наночильтрация

Перспективен и активно развивается относительно новый мембранный процесс – *наночильтрация*.

Наночильтрационные мембраны имеют такой размер пор, 001–002 мкм который позволяет задерживать многовалентные ионы и органические вещества. Это делает наночильтрацию перспективным методом для снижения цветности, окисляемости, жесткости. Метод наночильтрации может быть использован как самостоятельный метод подготовки воды для подпитки теплосетей.

Преимущества наночильтрации при очистке вод заключаются в том, что наночильтрационные аппараты мало подвержены загрязнению осадками малорастворимых солей, не требуют частых химических промывок. Это выгодно отличает наночильтрационную технологию от обратного осмоса и делает ее более перспективной в водоподготовке для умягчения природных вод.

Ультрафильтрация и микрочильтрация

Среди мембранных методов в настоящее время наиболее стремительно развивается и внедряется ультрафильтрация – 74 % всех мембранных методов. Ультрафильтрационная технология широко используется в мировой практике для очистки воды из различных поверхностных водоисточников (реки, водохранилища, озера).

Ультрафильтрационная технология используется в городском водоснабжении. Технология постоянно совершенствуется и становится все более конкурентноспособной по сравнению с традиционными методами очистки воды.

Как все баромембранные технологии, процесс ультрафильтрации состоит в пропускании исходной воды через мембрану под давлением. Однако давление необходимое для ультрафильтрации значительно ниже давления необходимого для нанофильтрации и обратного осмоса. Ультрафильтрационная мембрана задерживает коллоидные частицы, бактерии, вирусы и высокомолекулярные органические соединения, но, в отличие от нанофильтрации и обратного осмоса, пропускает молекулы всех растворенных солей.

Добавление флокулянта перед ультрафильтрацией позволяет укрупнить трудноудаляемые небольшие органические молекулы (танины, гуминовые, фульвокислоты), придающие воде желтоватый оттенок. В составе комплексов с флокулянтами эти соединения успешно задерживаются ультрафильтрационной мембраной.

В процессе фильтрации поры мембраны загрязняются отложениями сконцентрированных примесей. Поэтому требуется регулярная промывка мембран обратным током – потоком очищенной воды. При обратной промывке обычно требуется давление, превышающее рабочее давление.

Фильтрация через капиллярные мембраны с размером пор 0,1–1 мкм (микрофильтрация) позволяет задерживать взвешенные вещества, бактерии, частично коллоидные вещества и вирусы, а при размере пор 0,01–0,1 мкм (ультрафильтрация) удаляет их полностью.

Учитывая экономико-экологические требования, а также постоянно нарастающее загрязнение природных водоемов специфическими органическими веществами, которые не могут быть удалены традиционными методами, становится очевидной необходимость разработки и внедрения новых технологий предварительной очистки воды.

Хорошей альтернативой традиционно применяемым на предочистки методам осаждения с последующей фильтрацией на осветлительных фильтрах могут стать мембранные технологии: микро- и ультрафильтрация.

В настоящее время разработаны и применяются различные конструкции ультрафильтрационных установок.

В системах с полыми волокнами могут использоваться принципы фильтрации «снаружи-внутри» или «изнутри-наружу». В модулях, функционирующих по первому принципу, исходная вода подается снаружи волокон и продавливается внутрь, при этом взвешенные и коллоидные вещества остаются на внешней поверхности волокон, а чистая вода (пермеат) протекает внутри волокон. Модули с

фильтрацией «изнутри-наружу» устроены противоположным образом. В качестве мембранных материалов используются поливинилиденфторид (ПВДФ), полисульфоны, полипропилен, полиэтилен, ацетатцеллюлоза, полиэфирсульфоны (ПЭС) и полиакрилонитрил (ПАА). Наибольшее распространение получили ПВДФ, различные полисульфоны и ПЭС. [14]

Фильтрация на капиллярных модулях может происходить как в тупиковом режиме, при котором вся вода, подающаяся в модули, проходит через мембрану, так и в тангенциальном, как у рулонных модулей. Полуволоконные мембраны могут периодически промываться обратным потоком пермеата для удаления осадков. Частота обратных промывок зависит от качества исходной воды и удельной производительности мембран. В ряде систем для дополнительной очистки во время обратной промывки подаются воздух и химические реагенты, такие, как кислоты, щелочи и гипохлорит натрия.

В институте физико-органической химии НАН Беларуси разработана технология тупиковой ультрафильтрации с использованием капиллярных мембран. Высокая механическая прочность и гидравлическая проницаемость полученных капиллярных мембран позволяет использовать их для предварительной подготовки воды перед установками обратного осмоса или установками ионного обмена, работающими по противоточным технологиям. Установка предварительной подготовки воды, выполненная по данной технологии, требует значительно меньших затрат на монтаж и эксплуатацию оборудования, легко автоматизируется, не требует непрерывного дозирования химических реагентов, отвода образующего шлама. Качество очищенной воды значительно выше как по взвешенным веществам, так и по органическим примесям, кремнекислоте. [14]

Для ТЭС и АЭС мембранные технологии могут найти применение в схемах очистки всех видов конденсатов, сточных вод и т.п.

Наряду с капиллярными для микрофильтрации и ультрафильтрации могут применяться рулонные мембранные модули, в которых плоские мембраны в виде пакетов обернуты вокруг перфорированных пермеатотводящих трубок и образуют щелевые каналы. В большинстве таких модулей используются полисульфоновые мембраны в напорных корпусах из стеклопластика. Исходная вода под давлением 0,15–0,7 Мпа подается в напорный канал рулонного модуля, образованный сеткой-сепаратором, с двух сторон ограниченной соседними мембранными пакетами (элементами). При этом в канале поддерживаются высокая скорость и турбулентный режим течения для предотвращения осадкообразования на мембране. Прошедшая через мембрану вода (пермеат) протекает по спирали между мембранами одного пакета (элемента) по слою дренажного материала и попадает в пермеатотводящую трубку, по которой покидает мембранный модуль.

Схема рулонного мембранного модуля (рис. 12.2.) В отличие от капиллярных, рулонные модули не могут быть промыты обратным потоком из-за их конструкции (наличие клеевых швов, высокое сопротивление дренажного материала). [18]

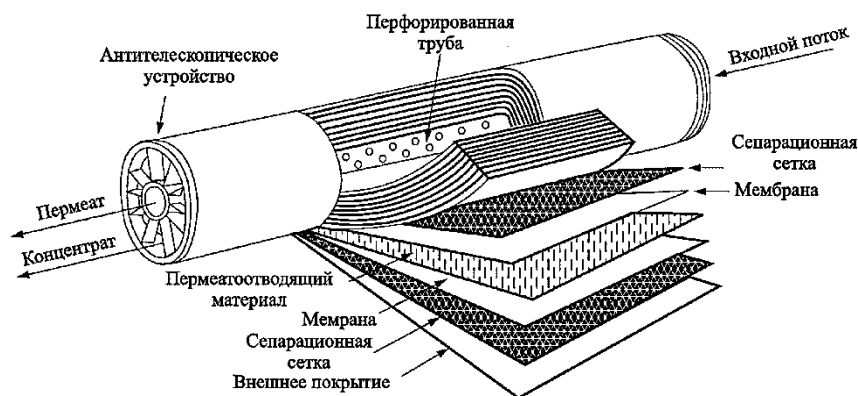


Рисунок 12.2 – Конструкция мембранного элемента [14]

Для промывки установок с рулонными модулями применяют процедуру безразборной химической мойки. Ее можно проводить с частотой от 1 раза в неделю до 1 раза в несколько месяцев.

Мембранные аппараты и установки.

Определяющими при реализации мембранных методов являются разработка и изготовление полупроницаемых мембран, отвечающих следующим основным требованиям:

- высокая разделяющая способность (селективность);
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- химическая стойкость к действию компонентов разделяемой системы;
- неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа;
- транспортирования и хранения мембран;
- низкая стоимость.

Для ацетилцеллюлозных мембран характерна высокая удельная производительность. По форме мембраны подразделяются на трубчатые, листовые (спирально свёрнутые) и выполненные в виде полых волокон.

Полиамидные мембраны имеют более низкую удельную производительность. Их выпускают в виде рулонных элементов, что позволяет обеспечить максимальную площадь поверхности на единицу объема, которая примерно в 15 раз больше, чем у элементов в плоских конструкциях.

Важно отметить: полиамидные мембраны очень устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает большую долговечность их по сравнению с ацетилцеллюлозными мембранами.

Современные обратноосмотические мембраны, композитные, состоят из нескольких слоев. Общая толщина – 10–150 мкм, причем толщина слоя, определяющего селективность мембраны, не более 1 мкм. С практической точки зрения наибольший интерес представляют два показателя процесса: коэффициент задержания растворенного вещества (селективность), определяемый как:

$$R = 1 - c''/c' \text{ или } R = (1 - c''/c') \cdot 100\%. \quad (12.1)$$

и производительность (объемный поток) через мембрану [14]

$$J_v = \frac{\Delta q}{S \Delta t}, \quad (12.2)$$

где c' и c'' – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и в фильтрате; Δq – объем фильтрата, прошедшего через мембрану площадью S за время Δt .

Оба этих показателя неоднозначно характеризуют полупроницаемые свойства мембраны, так как в значительной степени зависят от условий процесса (давления, гидродинамической обстановки, температуры и т.д.). Общим недостатком мембран является их низкая производительность. В связи с низкой производительностью мембран для обеспечения компактности установок потребовалась разработка специальных конструкций разделительных элементов с плотной упаковкой мембран. *Элемент* – единичная конструкция из мембраны, дополнительных материалов и комплектующих деталей, необходимых для проведения обратноосмотического разделения. *Модуль* – сборка одного или нескольких элементов, имеющая штуцеры входа исходной воды, выходов концентрата и пермеата (рис. 12.3).

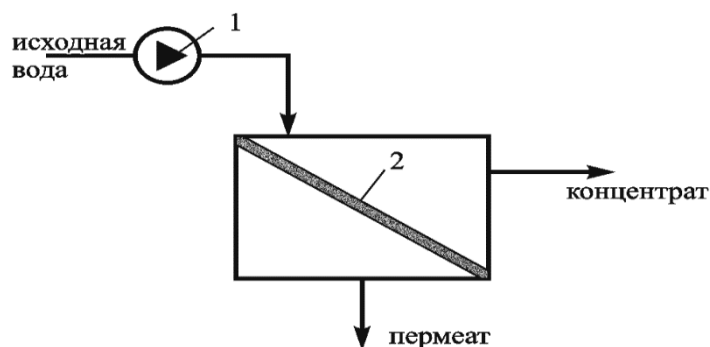


Рисунок 12.3 – Принципиальная схема мембранного модуля: [14]
1 – насос; 2 – обратноосмотическая мембрана

Мембранные аппараты представляют собой систему модулей, компактно уложенных в определенном геометрическом порядке, объединенных единой гидравлической системой и обеспечивающих заданную производительность.

Аппараты для осуществления баромембранных процессов должны иметь большую поверхность мембран в единице объема аппарата и быть простыми в сборке и монтаже ввиду необходимости периодической смены мембран. При движении по секциям и элементам аппарата жидкость должна равномерно распределяться над мембранной поверхностью и иметь достаточно высокую скорость течения для уменьшения влияния концентрационной поляризации. Перепад давления в аппарате должен быть, по возможности, небольшим. Необходимо выполнение всех требований, связанных с работой аппаратов при повышенных давлениях: обеспечение механической прочности, герметичности и т.д.

Создать аппарат, в полной мере удовлетворяющий всем требованиям, по-видимому, невозможно. Поэтому для каждого конкретного процесса разделения следует подбирать конструкцию, обеспечивающую наиболее выгодные условия проведения именно этого процесса. Четыре основных типа аппаратов по способу укладки мембран:

- «фильтр-пресс» с плоскокамерными фильтрующими элементами;
- с трубчатыми фильтрующими элементами;
- с рулонными или спиральными фильтрующими элементами;
- с мембранами в виде полых волокон.

Плоскокамерные: мембранный элемент состоит из двух плоских мембран с расстоянием между ними 1,5–5,0 мм. В этом промежутке расположен пористый или сетчатый дренажный материал. Плотность упаковки мембран (поверхность, приходящаяся на единицу объема аппарата) невысока и равна 60–300 м²/м³. Поэтому аппараты такого типа имеют малую производительность. Они применяются там, где потребность в деминерализованной воде невелика. [14]

Трубчатые аппараты состоят из пористых трубок диаметром 5–20 мм. Материал, который служит мембраной, наносится на поверхность трубки (внутреннюю или наружную). Плотность упаковки у такого типа аппаратов также небольшая: 60–200 м²/м³. [14]

Рулонные: мембранный элемент имеет вид пакета, три кромки которого герметизированы, а четвертая крепится к перфорированной трубке для отвода очищенной воды – пермеата (фильтрата). По окружности трубки таких пакетов несколько, все они вместе с сетками накручиваются на трубку. Разделяемая вода движется в продольном направлении по межмембранным каналам, а пермеат поступает в отводящую трубку. Хотя плотность упаковки таких аппаратов высока

(300–800 м²/м³), из-за сложности изготовления они применяются в основном на среднем и большом производстве. [14]

Волоконные: мембранный элемент имеет вид полого волокна. Аппарат представляет собою цилиндр, заполненный пучком пористых полых волокон с наружным диаметром 80–100 мкм и толщиной стенки 15–30 мкм. Разделяемая вода омывает наружную поверхность волокна, а по его внутреннему каналу выводится пермеат. Обладая очень большой плотностью упаковки – до 20000 м²/м³, эти аппараты широко используются в опреснительных установках. [14]

Установки состоят из большого числа унифицированных фильтрующих элементов или модулей, которые соединяют в батареи по определенной схеме. По этой причине их можно легко наращивать до требуемой (любой) производительности.

В простейшем варианте модули собирают по параллельной схеме. В этом случае все они работают в одинаковых условиях: при одном и том же давлении, и коэффициенте выхода фильтрата. Такая система пригодна для большинства установок низкой производительности. Два манометра, расположенные на входе и на выходе установки, обеспечивают возможность непрерывного измерения и регулирования перепада давления в системе. Два расходомера, измеряющие, соответственно, расходы обрабатываемой воды и концентрата, показывают коэффициент выхода фильтрата, регулируемого двумя клапанами.

Часто применяют и другие схемы установок. Например, чтобы увеличить коэффициент выхода фильтрата, может быть использовано последовательное соединение модулей. Раствор концентрата из первой ступени служит исходной водой для второй ступени. Промежуточного насоса не требуется, поскольку давление на выходе из первой ступени незначительно отличается от давления на впуске во вторую ступень (потери напора – 0,2–0,3 МПа). Системы такого типа обычно называют «ступенчатым концентратором». Они способны обеспечивать коэффициент выхода фильтрата 70–90 % (для двух или трехступенчатых установок) без заметного увеличения коэффициента поляризации. [14]

В других случаях, например, для производства ультрачистой воды, может быть использована двухступенчатая обработка. Очищенная вода с первой ступени подается насосом на вторую ступень, где повторно обессоливается, чем достигается более глубокая степень деминерализации.

Экономичность сооружений оптимизируется также за счет включения аппаратов последовательно, за счет рециркуляции и пермеата, и концентрата – смешивания того или иного потока с исходной водой.

Загрязнение мембран при эксплуатации

При работе мембранных установок происходит постепенное снижение их производительности, обусловленное загрязнением мембран, образовавшимися на поверхности отложениями малорастворимых солей и микрочастиц, особенно при нарушении расчетного режима эксплуатации мембранной установки или системы предочистки. Плотные осадки на поверхности мембран создают барьер, препятствующий подводу обрабатываемой воды к полупроницаемой мембране, уменьшая фильтрующую поверхность и приводя к снижению производительности мембран. При загрязнении поверхности мембран в аппарате интенсивно развивается концентрационная поляризация, так как толщина пограничного слоя увеличивается на толщину осадка. Бактерии также могут восстанавливать сульфаты, присутствующие в обрабатываемой воде, до сероводорода, вызывая при подкислении воды переход H_2S в фильтрат и ухудшение его органолептических свойств. Продукты метаболизма микроорганизмов также могут, частично проникая через мембрану, вызвать появление неприятного привкуса и запаха фильтрата, что особенно сильно проявляется при периодической работе обратноосмотических установок.

Современные мембраны как ультрафильтрационные, так и обратноосмотические имеют, чаще всего, композитную структуру на основе полисульфона. Такой селективный слой имеет поверхностный заряд, как правило, отрицательный. По этой причине органические молекулы эффективно адсорбируются на поверхности мембран, поэтому основная проблема эксплуатации мембранных установок связана с отложениями на поверхности мембран малорастворимых солей, взвешенных, коллоидных и органических соединений.

Несмотря на очевидную эффективность мембранных процессов в очистке воды от органических, биологических и коллоидных загрязнений, серьезные опасения вызывают именно наличие этих загрязнений в воде и влияние их на работоспособность мембран.

Метод предотвращения отложений солей на мембране – умягчение, либо дозирование антискаланта.

Антискалант – химическое вещество на основе органических соединений (обычно фосфонаты и дисперсанты), которое имеет способность в низких концентрациях поддерживать концентрированные соли в растворе и обеспечивать эффективный смыв с поверхности мембран, обеспечивая чистоту пор и самих мембран.

Значительное влияние на «загрязняемость» мембран, наряду с другими факторами, оказывает конструктивное исполнение мембранных элементов.

В последние годы появляются установки с трубчатыми и полуволоконными (капиллярными) мембранами, не требующими предочистки и химических реагентов для промывки. Такая

конфигурация мембран менее подвержена загрязнению и обеспечивает наиболее эффективную промывку.

Ведутся разработки мембран с модифицированными поверхностями «отторгающими» органические, коллоидные и бактериальные загрязнения, одновременно стойкие к воздействию хлора и т.д.

Анализ существующих технологий показывает, что необходимость тщательной предочистки и, вытекающие отсюда высокие затраты, определяются не процессом мембранного переноса, а несовершенством существующих мембранных аппаратов.

Основные преимущества мембранных процессов: [14]

- высокое качество очищенной воды, не зависящее от сезонных колебаний качества воды в водоисточнике;
- компактность технологического оборудования, достигаемая за счет развитой поверхности фильтрования;
- низкий расход электроэнергии и воды на собственные нужды.

Применение метода обратного осмоса при подготовке подпиточной воды энергетических котлов позволяет на 90 % сократить количество реагентов (щелочей, кислот, поваренной соли) и одновременно избавиться от сточных вод, содержащих эти реагенты.

Современные обратноосмотические мембраны, кроме ионов солей, задерживают также органические вещества, силикаты, что является исключительно актуальным для повышения надежности эксплуатации мощных энергетических котлов.

Электромембранные процессы

В электромембранных процессах электродиализа и электродеионизации используется разность электрических потенциалов для удаления из обрабатываемой воды солей и других ионизированных веществ. В отличие от баромембранных процессов, когда через мембраны проходят молекулы воды, а для примесей мембрана является практически непроницаемой, в электромембранных процессах мембрана должна быть непроницаема для молекул воды.

Электродиализ

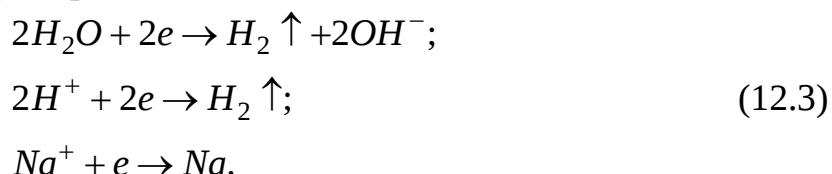
Электродиализом называется процесс удаления из растворов ионов растворенных веществ путем избирательного переноса их через мембраны, селективные к этим ионам, в поле постоянного тока.

Область применения электродиализа ограничивается солесодержанием 0,5...10 г/л, так как при меньших концентрациях падает проводимость раствора и уменьшается эффективность использования электроэнергии, а при больших – процесс становится невыгоден вследствие существенного роста энергозатрат, так как затраченная электроэнергия пропорциональна количеству удаляемых ионов. Электродиализ получил применение для опреснения морских вод и в схемах очистки сточных вод. [14]

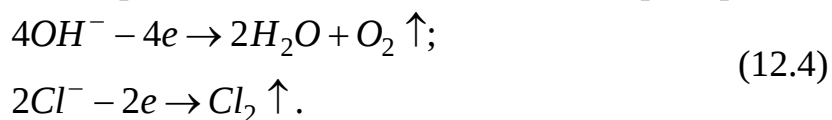
Обычный электродиализный аппарат способен обессолить воду до нескольких десятков мг/л и получить концентрат с содержанием солей до 35 г/л.

При наложении постоянного электрического тока на раствор возникает направленное движение ионов растворенных солей и ионов H^+ , OH^- . В соответствии со знаком заряда катионы движутся к катоду, а анионы – к аноду.

При этом на катоде происходит восстановление катионов и молекул воды, например:



На аноде протекают реакции окисления анионов, например:



Принципиальная схема процесса электродиализного опреснения (рис. 12.4)

Для получения воды с меньшим солесодержанием, чем исходная, катодное и анодное пространство отделяют специальными разделительными мембранами. В качестве разделительных мембран используют ионоселективные, способные пропускать только катионы – катионопроницаемые, или только анионы – анионопроницаемые. Можно сказать, что электродиализ является своеобразным вариантом ионного обмена с той разницей, что слой ионита в нем заменен мембраной, а движущей силой является электрический ток.

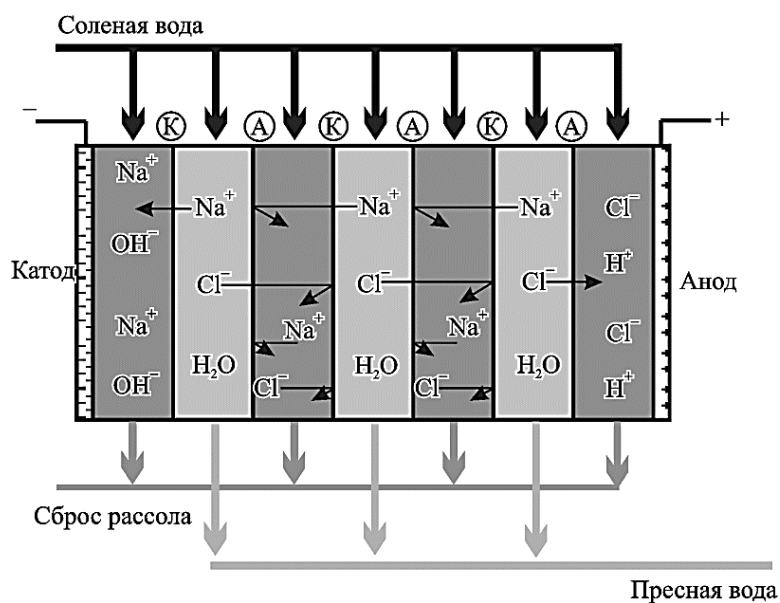


Рисунок 12.4 – Принципиальная схема процесса электродиализного опреснения[14]

Каждая камера ограничена с одной стороны анионообменной, а с другой катионообменной мембранами, разделенными рамками из диэлектрика. При направленном движении ионов к соответствующим электродам катионы, встречающие на своем пути катионопроницаемую мембрану **К**, свободно проникают через нее. Для анионов эти мембраны являются практически непроницаемыми. Аналогично происходит движение анионов через анионопроницаемую мембрану **А**, которая является препятствием переносу катионов. Спустя некоторое время камеры начинают чередоваться: опресненная вода – концентрат. Количество электроэнергии на опреснение воды зависит как от концентрации и природы солей в исходной воде и фильтрате, так и от характеристик мембран.

Теоретический расход электроэнергии на опреснение 1 м³ воды можно оценить в соответствии с законом Фарадея по формуле:

$$Q_{\text{э}}^{\text{теор}} = 96491(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}), \text{ Кл}$$

или

$$Q_{\text{э}}^{\text{теор}} = 26,8(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}), \text{ А} \cdot \text{ч},$$
(12.5)

где 96491 и 26,8 – расход электричества в (Кл) или (А·ч) соответственно, на перенос 1 г-экв солей; $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ост}}$ – соответственно, концентрация солей в исходной и обработанной воде, г-экв/м³.

Реальный расход электроэнергии в связи с переносом ионов Н⁺ и ОН⁻, поляризационных явлений и недостаточной селективностью мембран будет несколько выше.

Наиболее дорогостоящими, сложными и ответственными элементами электродиализных установок (ЭДУ) являются мембраны. Они должны отвечать следующим требованиям: обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, химической стойкостью.

Электродиализные мембраны классифицируются по знаку заряда матрицы ионита и исходного вещества на катионитные и анионитные; по структуре и методу изготовления – на гетерогенные, гомогенные и пропиточные.

Гетерогенные мембраны представляют собой тонкодисперсный ионит, равномерно распределенный в пленке инертного связующего материала.

Существует несколько способов изготовления таких мембран:

– тонкодисперсный ионит и связующее вещество в порошкообразной форме смешивают и спрессовывают в листы при определенной температуре и давлении;

– порошкообразный ионит растворяют в растворителе и данную смесь наносят на нейлоновую сетку.

Для обеспечения хорошего обмена ионов содержание ионита в мембране должно быть $> 65 \%$.

Гомогенные мембраны целиком состоят из ионитного материала. Они обладают хорошими электрохимическими свойствами, но их механическая прочность меньше, чем у гетерогенных.

Пропиточные мембраны получают путем пропитки пористых листовых материалов веществами, способными проявлять ионообменные свойства.

В настоящее время для обессоливания воды используются многокамерные плоскорамные аппараты. Они представляют собой мембранный пакет, зажатый между пластинами, которые являются анодом и катодом, соответственно. Опресняемая вода поступает в четные камеры и параллельными потоками движется через них. С другой стороны, из этих камер выводится опресненная вода. Через нечетные камеры циркулирует рассол извлеченных солей. У анода и катода происходит разрядка анионов и гидроксил ионов, катионов и водородных ионов, соответственно, с образованием кислотного анолита и щелочного католита.

Вода, используемая в электродиализных установках, требует тщательной предочистки. При эксплуатации ЭДУ необходимо учитывать: [14]

– исходная вода не должна содержать взвешенных частиц, которые могут оседать в камерах и вызвать повышенную поляризацию мембран. Для удаления взвешенных частиц на установках используют фильтры тонкой очистки;

– накопление шлама из частиц твердой фазы типа CaCO_3 , Mg(OH)_2 на мембранах и электродах вызывает увеличение сопротивления установки. Для устранения данного явления в зависимости от качества исходной воды можно подкислять воду, либо периодически менять полярность электродов в аппарате;

– возможность образования твердой фазы вследствие электрокоагуляции коллоидных частиц. Осадок коллоидных частиц удаляют быстрым изменением скорости воды в установке.

Таким образом, для обеспечения надежной и эффективной работы ЭДУ воду на стадии предочистки необходимо подвергать коагуляции, подкислению, осветлению на фильтрах тонкой очистки.

12.2 Фосфатные методы обработки воды. Коррекционные методы обработки сетевой и питательной воды

Нормы качества воды для питания котлов, подпитки системы отопления и способ ее обработки должны устанавливаться проектной (наладочной) организацией на основе испытаний.

ВХР энергоблоков (котлов) должен обеспечить работу всего теплоэнергетического оборудования пароводяного тракта без повреждения и снижения экономичности, которые могут быть вызваны коррозией внутренних поверхностей оборудования, а также накипью и отложениями в проточной части турбин, шламом в оборудовании и трубопроводах энергоблоков.

Паровые котлы, эксплуатируемые в энергосистеме Республики Беларусь, классифицируют по давлению:

- котлы низкого давления (до 0,1 МПа);
- среднего (1...4 МПа);
- высокого (4...10 МПа);
- сверхвысокого (10...18 МПа);
- сверхкритического более 22,5 МПа.

По способу циркуляции:

- с принудительной циркуляцией (котлы прямоточного типа);
- с естественной циркуляцией (котлы барабанного типа).

В настоящее время для котлов барабанного типа реализация ВХР производится путем коррекции питательной и котловой воды соответствующими реагентами.

На энергоблоках сверхкритического давления (СКД) реализуют нейтрально кислородный и кислородно-аммиачные водно-химические режимы.

В паровых котлах при высокой кратности испарения и сравнительно небольших водяных объемах в котловой воде настолько возрастает концентрация солей, что даже при незначительном содержании кальциевых и магниевых соединений в питательной воде возникает опасность образования накипи на поверхности нагрева. При этом под накипью, вследствие испарения воды из котла, образуется высококонцентрированная среда, состоящая из различных растворенных веществ (коэффициент концентрирования достигает 100000). Если в котловой воде будет даже небольшое количество щелочи или кислоты, то под накипью величина рН может достигать или очень малых значений (кислая вода) или очень больших значений (щелочная вода). При высоких значениях рН некоторые формы железа будут быстро растворяться, что приводит к коррозии стенок котла (щелочная коррозия). При низких значениях рН ионы водорода

превращаются в газ водород. Этот газ взаимодействует с углеродом сплавов стали, образуя метан, и в конечном итоге все это приводит к катастрофическому разрушению стали (водородная хрупкость).

Поэтому паровые котлы кроме обессоливания воды на водоподготовительных установках нуждаются в удалении из теплоносителя незначительных остаточных загрязнений и в поддержании определенного водно-химического режима путем дозирования в воду небольших количеств соответствующих реагентов, приводящих качество теплоносителя в соответствие с нормируемыми показателями.

К основным методам коррекции водно-химического режима относят:

- фосфатную обработку котловой воды;
- фосфатную с подщелачиванием;
- комплексную обработку питательной воды;
- аминирование и гидразинную обработку питательной воды;
- обработку питательной воды хеламином.

Каждый из приведенных методов коррекции теплоносителя решает свою конкретную задачу.

Так фосфатирование, и комплексная обработка необходимы для того, чтобы создать условия, при которых процессы кристаллизации и образования отложений в экранной системе котлов имели бы минимальные скорости. Эта задача решается за счет перевода накипеобразующих солей в шламовую (фосфатирование) или истинно-растворенную (комплексная обработка) форму с последующим выводом их из контура циркуляции с продувкой.

Аминирование и гидразинная обработка питательной воды служат для снижения скорости коррозии конструкционных материалов за счет связывания коррозионноактивных газов CO_2 и O_2 .

Использование хеламина позволяет одновременно решать проблемы коррозии в конденсатно-питательном и водопаровом трактах котла. Он образует на поверхности металла плотную молекулярную защитную пленку, которая препятствует доступу кислорода и агрессивных сред к металлу. Кроме того, снижается загрязненность поверхностей нагрева, так как хеламин переводит неорганические примеси в тонкодисперсный шлам, который выводится из котла с продувочной водой.

Фосфатная обработка котловой воды.

Фосфатный режим был предложен американскими инженерами еще в 30-х годах 20-го столетия.

В составе питательной воды, пусть в незначительном количестве, но всегда присутствуют вещества, имеющие ограниченную растворимость в условиях рабочих параметров котлов. Это соединения кальция и магния, оксиды железа, алюминия, цинка, меди.

В процессе испарения котловой воды, одновременно с выделением пара происходит концентрирование всех этих примесей. Часть их удаляется с продувкой, но даже с учетом этого концентрация примесей в котловой воде может достигать предела, соответствующего пределу растворимости ряда соединений. Такие вещества как силикат кальция CaSiO_3 , сернокислый кальций CaSO_4 , гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, фосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, которые выделяются из воды в твердом виде, образуя накипь. [14]

Карбонат кальция CaCO_3 , силикат магния MgSiO_3 , гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ выделяются в виде шлама.

Фосфатную обработку котловой воды ведут с целью предотвращения образования в котлах твердой кальциевой накипи. Таким образом фосфатный режим не должен рассматриваться как способ исключения накипеобразования вообще. Более того, в том случае, когда основными примесями в котловой воде становятся медь и железо, фосфатный режим только форсирует образование отложений.

Вводимые в котловую воду фосфаты натрия (в частности $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – тринатрийфосфат) воздействуют на процесс накипеобразования следующим образом: при избытке в котловой воде ионов PO_4^{3-} и Ca^{2+} , и при соблюдении определенных условий, происходит образование малорастворимого сложного соединения гидроксилapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$. Концентрация ионов кальция снижается настолько, что котловая вода не достигает состояния насыщения по отношению к другим накипеобразователям (CaCO_3 , CaSO_4 , CaSiO_3). [14]

Однако, при ведении режима фосфатирования необходимо помнить, что как избыточная, так и недостаточная концентрация фосфатов вызывает образование отложений на поверхностях нагрева.

При недостатке фосфатов образуются сульфаты, силикаты кальция, гидроокись магния, а при избытке – фосфаты магния, железа. Кроме того, заниженное значение показателя pH котловой воды может спровоцировать образование фосфорита кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и феррофосфата натрия NaFePO_4 . Образование гидроксилapatита происходит только в щелочной среде котловой воды. Этим и объясняется дозирование раствора фосфатов не в питательную воду, а именно в котловую воду.

При нарушениях норм ПТЭ по содержанию солей жесткости в питательной воде необходимо увеличить дозу фосфатов с одновременным увеличением непрерывной продувки до 1,5–2,5 % и учащением периодической продувки для предотвращения накапливания шлама в экранах и коллекторах.

Ввод корректирующих растворов в водяной объем котла должен осуществляться таким образом, чтобы максимально увеличить продолжительность пребывания в нем корректирующих реагентов (фосфатов, едкого натра). Это будет способствовать их экономии.

В некоторых случаях наилучшим местом ввода корректирующих растворов является зона водяного объема, максимально удаленная от точки вывода непрерывной продувки.

В связи со сложным составом котловой воды, где наряду с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} содержатся и анионы CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ; SiO_3^{2-} расчет необходимой концентрации ионов PO_4^{3-} выполнить практически невозможно. Обычно в условиях эксплуатации правильность выбора дозы ионов PO_4^{3-} проверяют по химсоставу отложений на экранных трубах. Содержание ионов PO_4^{3-} не должно превышать сумму катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . В противном случае дозу фосфатов необходимо уменьшить. Следовательно, в котловой воде концентрацию фосфатов и значение показателя pH котловой воды необходимо поддерживать таковыми, чтобы обеспечить максимальный (90–95 %) перевод катионов кальция в неприкипаемую шламовую форму – гидроксилapatит. Количество фосфатов, обеспечивающее безнакипный режим работы котла, увеличивается с ростом солесодержания и уменьшается с повышением значения показателя pH (режим с подщелачиванием). [14]

Фосфатирование каждого котла должно вестись по индивидуальной схеме с вводом раствора фосфата в барабан котла. Подача раствора должна происходить пропорционально паропроизводительности котла.

Мировой опыт эксплуатации барабанных котлов показал, что при жесткости питательной воды $\text{Ж}_{\text{п.в.}}$ менее 0,2 мкг-экв/кг и солесодержании менее 35 мг/кг возможности фосфатирования, как метода коррекции котловой воды, исчерпываются.

При данных условиях более целесообразно использование бесфосфатных методов ведения водно-химических режимов котлов.

Комплексонная обработка питательной воды.

Комплексонный метод коррекционной обработки питательной воды был предложен химиком-энергетиком Моргуловой Т. Х. (профессором МЭИ). [14]

В качестве реагентов-комплексобразователей используют этилендиаминтетрауксусную кислоту и ее натриевые соли. Наибольшее применение получил трилон Б (четырёх замещенная натриевая соль ЭДТА), ввиду ее исключительно хорошей растворимости в воде (ЭДТА – 5 г/кг, а трилон Б – 610 г/кг). Данные реагенты способны образовывать хорошо растворимые комплексонаты не только с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , но и со всеми другими катионами, присутствующими в воде. Прочность этих комплексонатов зависит от природы катионов, показателя pH и температуры обрабатываемой воды. Ввод комплексонов обычно производят на всас бустерных или питательных насосов, процесс комплексобразования начинается в экономайзере, далее комплексонаты поступают в котел. В котловой

воде они находятся в истинно растворенном состоянии и не способны образовывать накипи, кроме того, значительная их часть удаляется с продувкой. Трилонирование питательной воды может предусматриваться для предотвращения накипеобразования любого вида. Оно может заменять фосфатирование, как наиболее эффективный метод. Однако широкое его применение ограничивается высокой стоимостью трилона Б. [14]

Расход реагента на обработку питательной воды определяется расчетным путем с учетом следующих показателей качества этой воды: жесткости, концентрации ионов железа и меди.

Ввод комплексона выше расчетного не рекомендуется, т.к. при этом не исключается взаимодействие избытка реагента с отложениями на поверхности металла, а при их отсутствии с металлом котла.

Регулирование дозирования комплексона должно быть автоматизировано в зависимости от расхода питательной воды. При повышении жесткости питательной воды в расчетную дозу должна вводиться корректировка.

Обработка питательной воды аминированием.

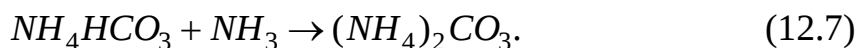
Обогащение питательной воды свободной углекислотой CO_2 приводит к резкому снижению показателя среды pH, что способствует возникновению и активному протеканию электрохимической коррозии котлов и трубопроводов конденсатного тракта. Снизить скорость протекания коррозионных процессов можно повышением показателя pH выше значения 8,8.

Поэтому основная задача аминирования – это регулирование величины pH в соответствии с требованиями, диктуемыми конструкционными материалами пароводяного тракта. Для медных сплавов рекомендуемый уровень pH – от 8,8 до 9,0, для сплавов на основе железа – pH – от 9,2 до 11.

Связывание свободной углекислоты аммиаком с повышением pH воды до 8,4–8,5 протекает с образованием бикарбоната аммония по реакции:



При наличии избытка аммиака показатель pH достигает 9–10, и происходит образование карбоната аммония по реакции:



Попадая в котловую воду, эти соединения разлагаются с образованием NH_3 , CO_2 , H_2O . Аммиак и углекислота переходят из воды в пар и удаляются с ним из котла. В котловой воде остается порядка 10–15 % аммиака, часть его удаляется с продувкой.

В перегретом паре NH_3 и CO_2 существуют отдельно, а при

конденсации пара взаимодействуют с образованием вновь карбоната аммония, повышая рН конденсата. Таким образом, достигается полное исключение или существенное снижение скорости углекислотной коррозии.

В связи с тем, что в тепловой схеме ТЭС и АЭС аммиак и углекислота непрерывно удаляются в деаэраторах, с отсосами паровоздушной смеси из конденсаторов и теплообменных аппаратов, для поддержания показателя рН питательной воды в оптимальных пределах ($9,1 \pm 0,1$) необходима непрерывная подача аммиака в питательный контур.

Однако, наличие в тепловой схеме ТЭС и АЭС аппаратов, изготовленных из различных конструкционных материалов (медные сплавы, перлитные стали, которые предъявляют различные требования к составу среды), требует осторожного подхода к ведению режима коррекции питательной воды аммиаком.

Повышенное содержание NH_3 (более 1000 мкг/кг) в конденсатах ПНД турбин и бойлеров значительно активизирует коррозионное разрушение латуни трубной системы, особенно в присутствии кислорода.

Режим коррекции питательной воды аммиаком должен отвечать оптимальным условиям коррозионной устойчивости медных сплавов: содержание $\text{NH}_3 < 1$ мг/кг; кислорода в турбинном конденсате < 20 мкг/кг. Если эти условия выдержать не удастся, трубные системы подогревателей необходимо выполнять из нержавеющей стали.

Для коррекционной обработки чаще всего используется водный раствор аммиака концентрацией 0,5–2 %. [14]

Дозу аммиака регулируют автоматически по импульсу расхода питательной воды. Дозирование ведут во всасывающий трубопровод питательных насосов каждого котла.

Гидразинная обработка питательной воды.

Впервые гидразин стал применяться для химического обескислороживания питательной воды котлов в 40-х годах прошлого века в Германии. В 50–60-е годы в связи с распространением в отечественной энергетике паровых котлов высокого (90 кгс/см^2), сверхвысокого (140 кгс/см^2) и сверхкритического (240 кгс/см^2) давления и трудностью обеспечения высокого качества деаэрации питательной воды для этих котлов (самые распространенные типы деаэраторов обеспечивали в те годы устойчивое остаточное содержание кислорода на уровне 50 мкг/кг) на тепловых электростанциях стала широко применяться обработка питательной воды гидразином.

Гидразинная обработка питательной воды в сочетании с термической деаэрацией является радикальной мерой предупреждения кислородной коррозии металла питательного тракта, пассивации латуни трубной системы подогревателей, снижения содержания продуктов

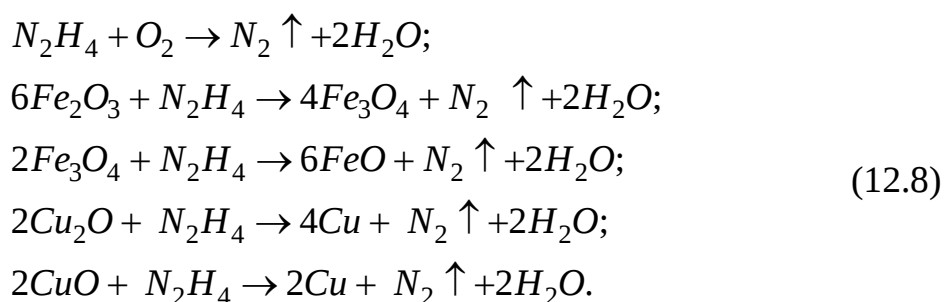
коррозии в теплоносителе.

Химическое обескислороживание воды гидразином основано на его сильных восстановительных свойствах. Восстановление кислорода гидразином протекает по реакции:



Наряду с обескислороживающим эффектом отмечается положительное влияние гидразина на уменьшение содержания продуктов коррозии, и, соответственно, снижение интенсивности образования железных и медных отложений.

Взаимодействие гидразина с кислородом и оксидами металлов протекает по следующим реакциям:



Определяющими факторами этих процессов являются концентрация кислорода, избыток гидразина, температура, показатель pH.

При низких значениях показателя pH среды гидразин не только не снижает кислородную коррозию, но напротив усиливает ее, вследствие образования перекиси водорода. Максимальный ингибирующий эффект гидразина обеспечивается при показателе pH среды = 9–11,0 и температуре 150 °С.

Расход гидразина определяют расчетным путем с учетом концентрации кислорода (до ввода гидразина), оксидов железа и меди в питательной воде.

Гидразинную обработку ведут непрерывно и также во всасывающий трубопровод питательного насоса, процесс ввода регулируется автоматически по импульсу от расхода питательной воды. Дозирование производят с некоторым избытком. Остатки гидразина, не вступившие в реакцию с кислородом или оксидами металла, практически полностью разлагаются в котле с образованием аммиака и азота:



Гидразин токсичен. Пары гидразина вредно действуют на

слизистые оболочки и дыхательные пути. Растворы гидразина вызывают ожоги кожной ткани и дерматозы. Отмечены канцерогенность и воздействие гидразина на ДНК человека.

Обработка питательной воды хеламином.

Использование существующих реагентов для коррекционной обработки теплоносителя имеет ряд существенных недостатков, к которым относятся: [14]

- отсутствие комплексного препарата, вызывающего необходимость использования нескольких реагентов для коррекционной обработки теплоносителя;
- высокая токсичность гидразингидрата и аммиака, относящихся к 1 классу опасности по классификации АХОВ (аварийные химически опасные вещества);
- запрет на применение гидразингидрата в случае использования пара на предприятиях пищевой, микробиологической, фармацевтической промышленности;
- недостаточно эффективная защита от отложений и коррозии всего объема пароводяного тракта ТЭС (конденсатного тракта, конденсатора, деаэратора);
- необходимость использования дополнительных реагентов и проведения мероприятий по консервации для защиты от стояночной коррозии при ремонтах и простое оборудования ТЭС;
- вероятность коррозионного воздействия аммиака на теплообменники с латунными поверхностями в случае нарушения водно-химического режима (высокие концентрации аммиака, повышенное содержание кислорода).

На протяжении последних десятилетий швейцарская фирма «Filtro SA» для коррекции водно-химических режимов ТЭС предлагает использовать поверхностно-активное вещество (ПАВ) – хеламин. Этот реагент рекомендуется применять также в системах горячего водоснабжения. Хеламин является органическим соединением, состоящим из углеводородной цепочки с концевыми катионоактивными группами, наличие которых способствует образованию более прочных связей с поверхностью металла. Водная эмульсия хеламина имеет щелочную среду.

Использование хеламина позволяет:

- исключить необходимость обработки теплоносителя традиционными реагентами, такими как фосфаты, гидразин, аммиак и, тем самым, существенно упростить технологическую схему коррекционной обработки котловой и питательной воды и обслуживание реагентного хозяйства;
- защитить уже в процессе эксплуатации оборудование от коррозии как по водяной, так и паровой стороне, так как хеламин способен

адсорбироваться на обрабатываемой поверхности и тем самым препятствовать протеканию коррозионных процессов;

- предупредить стояночную коррозию основного и вспомогательного оборудования при выводе его в резерв на срок более 6 месяцев;
- увеличить межпромывочный период, либо совсем отказаться от химической очистки оборудования, так как в процессе эксплуатационной обработки теплоносителя хеламином происходит разрушение уже имеющихся отложений и предотвращение образования не только кальциевых отложений, но и отложений на основе кремниевой кислоты, железа, меди;
- использовать продувочные воды для подпитки теплосетей без риска увеличить количество отложений на водогрейных котлах;
- значительно улучшить условия труда и технику безопасности, так как хеламин является биоразлагаемым продуктом и относится к малоопасным веществам – может сбрасываться со сточными водами.

Фирма предлагает несколько марок хеламина:

- для использования в паровых котлах высокого давления – Helamin 150 Н;
- для умягченной или частично обессоленной воды – Helamin 906 Н;
- для обессоленной воды – Helamin 90 Н.

Хеламин обладает высокой стабильностью к давлению и температуре (550 °С) и, переходя в газообразное состояние без разрушения, распространяется по всему пароводяному тракту. Его применение возможно в средах с показателем рН от 2,5–12,5.

12.3 Магнитная обработка воды

Магнитная обработка воды производится в аппаратах, в которых поток охлаждающей воды пересекает силовые линии магнитного поля, напряженностью до 10^5 А/м, создаваемое электромагнитной катушкой или постоянными магнитами. Экспериментально установлено, что при наложении магнитного поля на нестабильную по карбонату кальция воду, содержащую ферромагнитные примеси (Fe_3O_4 , $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), происходит снижение интенсивности образования отложений на теплопередающих поверхностях и повышается количество выпадающего шлама. Одна из теорий механизма магнитной обработки воды объясняет это явление накоплением ферромагнитных оксидов железа в зазоре магнитного аппарата (магнитное фильтрование). Удерживаемый магнитным полем слой оксидов железа частично снимает пересыщение воды (контактная стабилизация) и ведет к образованию затравочных кристаллов, снижающих накипеобразование

за счет конкурирующей реакции выпадения шлама в толще воды. Накопленный промышленный опыт эксплуатации магнитных аппаратов для стабилизационной обработки охлаждающей воды, а также для интенсификации процессов водообработки на ряде ТЭС противоречив, что не позволяет рекомендовать эту технологию для широкого использования без предварительного получения результатов на экспериментальных установках. Удаление отложений из конденсаторных трубок производится во время ремонта оборудования с помощью химических очисток или с применением шомполированных труб с шарошками или со шлангами, по которым вода под давлением до 75 МПа подводится к специальным насадкам, имеющим отверстия для выхода воды в таких направлениях, чтобы обеспечивалось как снятие отложений, так и движение насадок по конденсаторной трубке.

12.4 Электрохимическая обработка воды.

Метод электродеионизации (ЭДИ) основан на сочетании комбинации слоев ионообменных смол и ионоселективных мембран в поле постоянного электрического тока. Данный метод нашел применение для окончательного обессоливания воды, если исходной водой является пермеат обратного осмоса или подобная по качеству вода с низким солесодержанием. Удельное электрическое сопротивление такой воды очень велико, и для проведения окончательного обессоливания потребовался бы значительный расход электроэнергии. Чтобы уменьшить электрическое сопротивление межмембранных каналов, образованных анионообменными и катионообменными мембранами, их заполняют смешанным слоем катионита и анионита (как в фильтрах смешанного действия – ФСД) (рис. 12.5).

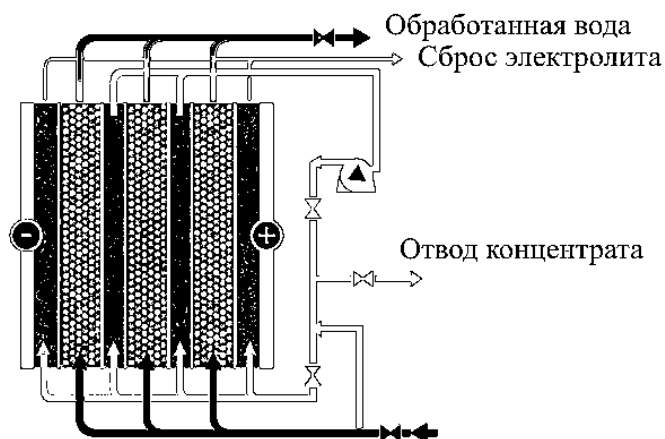


Рисунок 12.5 – Схема установки электродеионизатора [14]

Благодаря высокой ионной проводимости смолы, существенно снижается электрическое сопротивление (а, следовательно, снижается и расход электроэнергии) и осуществляется глубокое обессоливание воды. Уменьшение электрического сопротивления обрабатываемого потока воды интенсифицирует перемещение ионов и способствует удалению даже таких слабоионизирующих примесей, как кремнекислота, CO_2 .

Перенос ионов из исходной воды в концентрат в процессе ЭДИ состоит из двух стадий. Сначала ионы переносятся к зернам смеси ионообменных смол вследствие диффузии, затем они проходят по ионообменной смоле и далее через соответствующие ионоселективные мембраны за счет постоянного тока. Еще одно важное функциональное значение смолы состоит в том, что она помогает разложению молекул воды на OH^- и H^+ в поле постоянного тока, значительно увеличивая количество расщепленной воды. Образующиеся ионы OH^- и H^+ активно участвуют в процессе постоянного восстановления (регенерации) обменных свойств катионита и анионита, что делает процесс электродеонизации непрерывным и безреагентным. ЭДИ используется для получения ультрачистой (глубокообессоленной) воды. Может быть получена вода с удельным электрическим сопротивлением до 16 МОм·см. [14]

Чтобы предотвратить концентрацию ионов в контуре циркуляции до предела растворимости, небольшое количество воды непрерывно отводится из контура. Объем стоков небольшой и содержит только те примеси, которые поступили в ЭДИ с исходной водой, но в большей концентрации.

Для обеспечения безопасной и надежной работы атомных станций большое значение имеют системы спец очисток. На данный момент мембранные технологии являются наиболее перспективным направлением развития очистных сооружений АЭС.

12.5 Ультразвуковая обработка

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. Вода под действием капиллярных сил быстро проникает через трещины – капилляры к поверхности нагрева, где она мгновенно испаряется, вызывая вспучивание и

отслаивание накипи. Механизм воздействия ультразвука на накипеобразование окончательно не установлен. Проводятся исследования и с помощью ультразвуковой установки в металле котла и в воде, заполняющей его, возбуждаются маломощные ультразвуковые колебания. Под действием этих колебаний соли жесткости начинают кристаллизоваться непосредственно в толще воды, образуя мелкодисперсный шлам, а колебания поверхностей нагрева препятствуют осаждению шлама на стенках труб. Поэтому шлам находится в воде во взвешенном состоянии и удаляется из теплоагрегата при регулярных продувках, в результате чего образования накипи не происходит. [14]

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Белан, Ф. И. Водоподготовка : учебник для энергетических и энергостроительных техникумов / Ф. И. Белан. – 3-е изд., перераб. – Москва : Энергия, 1979. – 208 с.
2. Бойко, Е. А. Котельные установки : учебное пособие / Е. А. Бойко. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 668 с. – URL: <https://znanium.com/catalog/product/1836508> (дата обращения: 30.01.2025). – Режим доступа: по подписке.
3. Бурдин, А. Н. Эксплуатация котельных установок : практическое пособие / А. Н. Бурдин, Д. А. Бурдин. – Минск : Газинститут, 2017. – 115 с.
4. Водоподготовка : справочник / под ред. С. Е. Беликова. – Москва : Аква-Терм, 2007. – 240 с.
5. Водоподготовка в энергетике : учебник / С. Л. Громов, Е. К. Долгов, К. А. Орлов, В. Ф. Очков. – Москва : МЭИ, 2021. – 576 с.
6. Громогласов, А. А. Водоподготовка. Процессы и аппараты : учебное пособие / А. А. Громогласов, А. С. Копылов, А. П. Пильщиков ; под ред. О. И. Мартыновой. – Москва : Энергоатомиздат, 1990. – 292 с.
7. Копылов, А. С. Водоподготовка в энергетике : учебное пособие / А. С. Копылов, В. М. Лавыгин, В. Ф. Очков. – Москва : МЭИ, 2016. – 310 с.
8. Котлы паровые стационарные давлением до 3,9 МПа. Показатели качества питательной воды и пара : ГОСТ 20995-75 : государственный стандарт СССР : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 9 июля 1975 г. № 1741 : дата введения 1977-01-01 / разработан Министерством тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения СССР. – Москва : Издательство стандартов, 2003. – 4 с.
9. Лифшиц, О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок : справочное издание / О. В. Лифшиц. – 2-е изд. – Москва : Транспортная компания, 2019. – 288 с.
10. Методические указания. Нормы качества сетевой и подпиточной воды водогрейных котлов. Организация водно-химического режима и химического контроля : РД 24.031.120-91 : руководящий документ по стандартизации : утвержден и введен в действие постановлением Министерства тяжелого машиностроения СССР от 1 января 1991 г. : взамен ОСТ 108.030.47-81, РТМ 108.131.101-76, РТМ 108.030.111-76 : дата введения 1991-07-01 / разработан Научно-производственным объединением по исследованию и проектированию

энергетического оборудования им. И. И. Ползунова ; исполнители: И. А. Кокошкин [и др.]. – Санкт-Петербург : НПО ЦКТИ, 1993. – 40 с.

11. Правила по обеспечению промышленной безопасности котельных с установленными в них паровыми котлами с давлением пара не более 0,07 МПа и водогрейными котлами с температурой нагрева воды не выше 115 °С : утверждены постановлением Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь от 1 февраля 2021 г. № 5 : с изменениями и дополнениями, внесенными постановлением Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь от 5 января 2023 г. № 5. – Минск : Энергопресс, 2023. – 178 с.

12. Теплоэнергетика и теплотехника : справочная серия : справочник : в 4 книгах / под общ. ред. А. В. Клименко, В. М. Зорина. – 4-е изд., стер. – Москва : МЭИ, 2007. – Книга 3 : Тепловые и атомные электростанции. – 648 с.

13. Фізіка-хімічныя метады ачысткі вады. Кіраванне воднымі рэсурсамі : падручнік / І. Астрэлін, Я. Герасімаў, А. Гіроль [і інш.] ; пад рэд. І. М. Астрэліна, Х. Ратнавіры. – [Мінск] : Water Harmony Project, 2015. – 585 с.

14. Чиж, В. А. Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС : учебное пособие для студентов / В. А. Чиж, Н. Б. Карницкий, А. В. Нерезько. – Минск : Вышэйшая школа 2010. – 351 с.

Учебное издание

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНЫЙ РЕЖИМ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Курс лекций

Составители:
Ковчур Андрей Сергеевич
Столяренко Владимир Ильич

Корректор *А.С. Прокопюк*
Компьютерная верстка *В.И.Столяренко*

Подписано к печати 09.07.2025. Формат 60x90¹/₁₆. Усл. печ. листов 9,4.
Уч.-изд. листов 11,3. Тираж 30 экз. Заказ № 138.

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет» 210038, г. Витебск, Московский пр., 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования

«Витебский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.