



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

В.Ф. Толмачева

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ВОДОПОДГОТОВКИ:
КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2013

УДК:631.311.22:621.18(075)

Рецензенты:

Директор ООО «Газэнерго»

С.Ф. Зайцев

Кандидат технических наук, доцент кафедры теплогазоснабжения, вентиляции и водоснабжения, водоотведения,

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Л.И. Короткова

Толмачева В.Ф.

Физико-химические основы водоподготовки: конспект лекций [Электронный ресурс] : учебное пособие / Валентина Федоровна Толмачева; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,84 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Методический сборник соответствует требованиям государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по направлению подготовки дипломированного специалиста 140100 «Теплоэнергетика и теплотехника»

Рассматриваются основные физико-химические показатели природных вод и примеси в них. Основное внимание обращено на современные способы водоподготовки в энергетике.

УДК:631.311.22:621.18(075)

© Толмачева В.Ф., 2013

© ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», 2013

ВВЕДЕНИЕ

1. Использование воды в теплоэнергетике

Для водоснабжения энергообъектов используются в большинстве случаев природные воды, как поверхностные (из рек, озер, прудов), так и подземные (из артезианских скважин). В последние годы в связи с дефицитом воды в отдельных регионах и более строгими требованиями к охране водоемов энергообъекты используют также воду циркуляционных систем предприятий, а также малозагрязненные сточные воды. Все воды содержат разнообразные примеси, попадающие в воду в процессе ее естественного круговорота в природе; кроме того, возможно загрязнение водоисточников бытовыми и промышленными стоками.

Согласно Правилам технической эксплуатации электрических станций и сетей (ПТЭ) режим эксплуатации водоподготовительных установок и водно-химический режим должны обеспечить работу электростанций и предприятий тепловых сетей без повреждений и снижения экономичности, вызываемых коррозией внутренних поверхностей водоподготовительного, теплоэнергетического и сетевого оборудования, а также без образования накипи и отложений на теплопередающих поверхностях, отложений в проточной части турбин, шлама в оборудовании и трубопроводах электростанций и тепловых сетей. Использование водного теплоносителя высокого качества упрощает решение задач получения чистого пара, минимизации скоростей коррозии конструктивных материалов котлов, турбин и оборудования конденсатно-питательного тракта.

2. Загрязнение водного теплоносителя в трактах ТЭС

Существуют несколько источников загрязнений теплоносителя в пароводяных трактах ТЭС: *примеси добавочной воды*, вводимой в цикл для покрытия внутренних и внешних потерь пара и конденсата; *присосы* в конденсат пара охлаждающей воды в конденсаторах или сетевой воды в теплообменниках; *примеси загрязненного конденсата*, возвращаемого от внешних потребителей пара на ТЭЦ; *примеси, искусственно вводимые* в пароводяной тракт для коррекции водного режима (фосфаты, гидразин, аммиак и другие разнообразные добавки); *продукты коррозии* конструкционных материалов, переходящие в теплоноситель. В зависимости от типа основного теплоэнергетического оборудования и условий работы вклад и влияние каждого из перечисленных источников (табл. I) в суммарное загрязнение водного теплоносителя ТЭС и АЭС могут значительно варьироваться.

Характеристика источников загрязнения контуров ТЭС

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

3. Водоподготовка и ее влияние на окружающую среду

На тепловых электростанциях применяются различные методы обработки воды, однако в основном их можно разделить на безреагентные, или физические методы и методы, в которых используются различные препараты (химические реагенты). Безреагентные (физические) методы применяются и как отдельные этапы в общем технологическом процессе обработки воды, и как самостоятельные методы, обеспечивающие получение воды требуемого качества. Применяя химическую обработку (включая также методы ионного обмена), можно получить, как умягченную, так и глубокообессоленную воду.

При одном из наиболее распространенных на ГЭС физических методов — термической обработке воды — всегда получают дистиллят, т.е. воду с очень небольшим содержанием примесей. Однако в ряде случаев при термической обработке, проводимой в целях глубокого обессоливания, применяется умягченная вода, т.е. вода, уже прошедшая химическую обработку или коагулирование.

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

При эксплуатации водоподготовительных установок (ВПУ) образуются сточные воды в количестве 5—20 % расхода обрабатываемой воды, которые обычно содержат шлам,

состоящий из карбонатов кальция и магния, гидроксида магния, железа и алюминия, органических веществ, песка, а также различные соли серной и соляной кислот с концентрацией, достигающей десятков грамм на кубический дециметр, переходящие в стоки при регенерации фильтров. С учетом этого стоки ВПУ перед их сбросом должны соответствующим образом очищаться, причем затраты на обезвреживание стоков обычно сопоставимы с затратами на приготовление воды требуемого качества, поэтому задача создания малосточных ВПУ является актуальной.

1. ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ ВОД. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

1.1. Поступление примесей в воду

Примеси поступают в воду, находящуюся в природном круговороте, из окружающей ее среды. Вода, занимающая около 70 % поверхности Земли, испаряясь, поступает в атмосферу, а после конденсации водяных паров в верхних слоях атмосферы возвращается на поверхность Земли в виде осадков, образуя *поверхностные и подземные стоки и водоемы*. При конденсации влаги в атмосфере в конденсате растворяются кислород, азот, углекислый газ в соответствии с их парциальными давлениями, а в промышленных районах — также значительное количество оксидов серы и других продуктов, содержащихся в дымовых газах.

При прохождении воды через толщу почвы захваченные ею механические грубодисперсные примеси и большая часть коллоидно-дисперсных примесей отфильтровываются, в связи с чем грунтовые (лежащие вблизи поверхности земли) и артезианские (лежащие более глубоко между двумя водонепроницаемыми пластами) воды характеризуются невысокой концентрацией взвешенных и органических примесей. В то же время десорбция углекислоты из таких вод затруднена в связи со слабым газообменом их с атмосферой, что приводит к интенсивному растворению карбонатных пород и большему насыщению подземных вод гидрокарбонатами.

Фильтрация воды через почву частично сопровождается и ионообменной адсорбцией ноногенных 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.

Количественный и качественный составы примесей рек и водоемов зависят от метеорологических условий и подвержены сезонным колебаниям. Географические и сезонные изменения состава природных вод необходимо учитывать при выборе схем ВПУ.

1.2 Классификация и характеристика примесей природных вод

Природные воды классифицируют по ряду признаков, простейший из них — *солесодержание* воды:

пресная вода — солесодержание до 1 г/дм³ ;

солончатая — до 10 г/ дм³ ;

соленая более 10 г/дм³ .

У речных и подземных вод солесодержание изменяется от 50—200 до 1500—2000 мг/дм³ . Наибольшее количество растворенных примесей содержат воды океанов и морей, г/дм³: Балтийского моря — 11, Каспийского — 13, Черного — 19. Атлантического океана — 36.

Все примеси, загрязняющие воду, подразделяют на три вида в зависимости от размера их частиц:

- **Истинно растворенные примеси** находятся в воде в виде ионов, отдельных молекул, комплексов или состоят из нескольких молекул. Размер этих частиц менее 10^{-6} мм. В истинно растворимом состоянии в воде находятся газы (O_2 , CO_2 , H_2S , N_2), а также катионы и анионы поступивших в воду солей Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- .

- **Коллоидно-растворенные примеси** имеют размеры частиц порядка 10^{-6} — 10^{-4} мм. Каждая из частиц образована большим числом молекул (их может быть несколько тысяч). Эти примеси могут быть как органического, так и минерального происхождения; к первым относятся гуминовые вещества, вымываемые из почвы (продукты распада растительных и животных организмов), ко вторым — кремниевые кислоты, соединения железа.

Коллоидные примеси представляют собой агломераты из большого числа молекул с наличием поверхности раздела между твердой фазой и водой. Из-за малых размеров коллоидные частицы не теряют способности к диффузии и обладают значительной удельной поверхностью. Коллоидные частицы не выделяются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются обычными фильтрующими материалами (песком, фильтровальной бумагой).

- **Грубодисперсные примеси** имеют размер частиц более 10^{-4} мм. Это растительные остатки, частицы песка, глины и т. д. Содержание грубодисперсных примесей в природных водах различно в разное время года: для равнинных рек максимальное содержание наблюдается в период паводка (таяния снегов), для горных рек — в паводок и в периоды ливней в горах.

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

Длительно оставаясь во взвешенном состоянии, грубодисперсные примеси обуславливают мутность воды. Чем больше размер частиц грубодисперсных примесей, тем быстрее устанавливается седиментационное равновесие и тем легче выделяются они из воды при отстаивании или фильтровании.

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

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

Сведения о наиболее распространенных в природных водах ионах и их концентрациях приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1.

Важнейшие ионы природных вод

Группа	Катионы	Анионы	Концентрация.мг/дм ³
1	Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}	От нескольких единиц до десятков тысяч
2	NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+}	CO_3^{2-} , NO_3^- , $HSiO_3^-$, F^-	От десятых долей до единицы
3	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+}	HS^- , J^- , NO_2^- , HPO_4^-	Менее десятых долей

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

Ионы кальция и магния относятся к числу важнейших примесей воды и во многом определяют возможность ее использования для различных народнохозяйственных целей, так как эти ионы образуют труднорастворимые соединения с некоторыми находящимися в воде анионами. Например при упаривании или снижении растворимости с ростом температуры, может происходить выделение труднорастворимых солей кальция и магния на

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

Ионы железа могут находиться в природной воде в основном в виде ионов Fe^{2+} , которые с большинством ионов не образуют труднорастворимых солей и в сравнительно малой степени подвергаются гидролизу. При повышенных концентрациях растворенного O_2 (приповерхностные слои воды) ионы Fe^{2+} , окисляются до ионов Fe^{3+} , которые легко подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поэтому в поверхностных водах железо находится в коллоидной форме, а в глубинных — в истинно растворенном состоянии, обычно в виде гидрокарбоната двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. В поверхностных водах железо также входит в состав органических соединений.

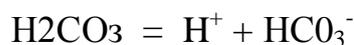
Ионы Cl^- и SO_4^{2-} относятся к числу устойчивых примесей природной воды, так как они не образуют труднорастворимых соединений и не подвергаются гидролизу, однако в присутствии большого количества органических примесей (сброс сточных вод) и при дефиците кислорода в результате протекания биохимических процессов ионы SO_4^{2-} могут легко восстанавливаться до H_2S или S . Последние при изменении кислородного режима водоема легко окисляются снова до SO_4 .

Кремниевая кислота находится в природной воде в основном в недиссоциированном состоянии, так как ее диссоциация становится заметной лишь при значении $\text{pH} > 8$. Ангидрид кремниевой кислоты SiO_2 образует с водой ряд кислот с общей формулой $x\text{SiO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Это могут быть метакремниевая ($x = 1; y = 1$), ортокремниевая ($x = 1; y = 2$) и поликремневые (при $x > 1$) кислоты. Содержание кремниевой кислоты в воде существенно зависит от ионного состава воды. Так, присутствие в воде ионов кальция и магния приводит к образованию малорастворимых силикатов, что снижает концентрацию кремниевой кислоты. Кремниевые кислоты практически нерастворимы в природной воде и образуют в ней коллоидные растворы. При $\text{pH} > 8$ часть кремниевых кислот существует в воде в истинно растворенном состоянии, причем с повышением pH степень их диссоциации возрастает.

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

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

концентрация H_2CO_3 составляет около 0,2 % общего количества растворенного CO_2 , то обычно концентрация угольной кислоты выражается через CO_2 . В воде угольная кислота диссоциирует по двум ступеням с образованием гидрокарбонатных и карбонатных ионов:



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

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

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

Гумусовые вещества природных вод условно разделяют на три группы:

- 1) гуминовые кислоты $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{O}_{24}(\text{COOH})_4$ находящиеся обычно в водоемах в коллоидной форме;
- 2) коллоидные соединения фульвокислот;
- 3) истинно растворенные соединения фульвокислот.

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

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

1.3. Физико-химические показатели качества воды

Важнейшими показателями качества воды, определяющими пригодность ее при использовании в энергетике, являются:

- содержание взвешенных веществ (прозрачность);
- солесодержание (сухой остаток, общая минерализация);
- концентрация водородных ионов - рН;
- общая жесткость и ее составляющие;
- окисляемость (содержание органических веществ);
- общая щелочность и ее составляющие;
- содержание коррозионно-активных газов (O_2 и CO_2).

Кроме того, для многих процессов необходимо контролировать содержание в воде катионов натрия, анионов хлора, карбонатных, сульфатных и силикатных соединений, а также соединений железа и алюминия.

Содержание взвешенных веществ характеризует загрязненность воды твердыми макро- и микрочастицами. Количество их в литре воды обычно выражают в мг/л.

Для определения содержания в воде взвешенных веществ производят фильтрование 1 л анализируемой воды через плотный бумажный фильтр, который затем высушивается при температуре 105-110 °С до постоянного веса (прямой способ). **Косвенным, но более экспрессным**, способом является определение содержания взвесей оптическими методами - нефелометрическим, по прозрачности (по шрифту или кресту) или мутности воды путем сравнения с эталонными образцами.

Прозрачность воды по «кресту» или «шрифту» определяется по ГОСТ 3351 — 46. Она зависит не только от количества грубодисперсных примесей, но также от их крупности, цвета и формы, поэтому рекомендуется в каждом конкретном случае путем параллельных определений взвешенных веществ по прозрачности и весового метода строить график, связывающий эти данные.

Солесодержание воды представляет собой сумму концентраций растворенных минеральных солей и органических веществ, выраженное в мг/л. Оно определяется по нескольким методикам, оптимальным для разных потребителей воды. Зарубежное обозначение солесодержания «ppm» - означает «частей на миллион» и численно соответствует мг/л.

Сухой остаток определяют выпариванием 1 л предварительно профильтрованной пробы воды и высушиванием остатка при 105-110 °С до постоянного веса. Сухой остаток выражает содержание растворенных в воде минеральных и органических примесей, нелетучих при указанной температуре. Содержащиеся в природной воде $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ при

выпаривании разлагаются с выделением H_2O и CO_2 , и в сухом остатке появляются $CaCO_3$ и $MgCO_3$; это надо иметь в виду, сравнивая сухой остаток с минеральным. Если сухой остаток прокалить при $800\text{ }^\circ\text{C}$, вес его уменьшится и получится **прокаленный остаток**. Уменьшение веса получается вследствие сгорания органических веществ и разложения карбонатов.

Удельная электрическая проводимость (в См/см) или **удельное электрическое сопротивление** (в Ом/см) воды показывают суммарное содержание ионогенных примесей. Эти показатели зависят от их концентрации, температуры и степени диссоциации ионов. По проводимости можно оперативно и достаточно точно определять общее солесодержание (рис. 1.1). Так, при содержании солей до 500 мг/л существует примерно пропорциональная зависимость: $1\text{ мкСм/см} = 1\text{ МОм/см} = 0,5\text{ мг/л NaCl}$.

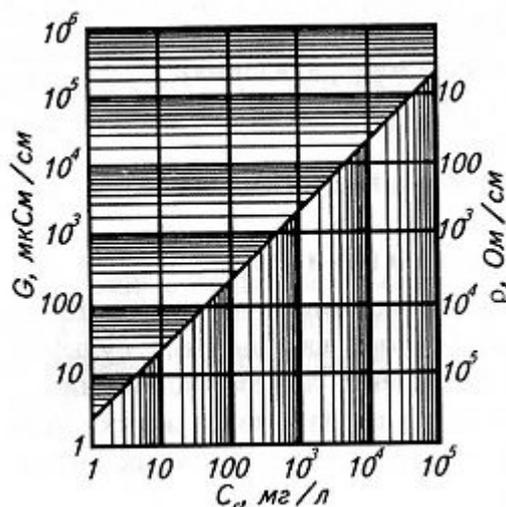


Рис 1.1 Соотношение между проводимостью, сопротивлением и общим солесодержанием

$$1\text{ мкСм/см} \approx 0,6\text{ мг/дм}^3.$$

Ионный состав воды. Вода всегда электрически нейтральна, поэтому сумма концентраций содержащихся в ней катионов равна сумме концентраций анионов при условии, что они выражены в мг-экв/л: $\sum C_{\text{к}} = \sum C_{\text{ан}}$. Этой закономерностью, называемой **уравнением электронейтральности раствора**, пользуются при проверке правильности выполнения анализа воды.

В водах энергетических объектов могут присутствовать ионы, приведенные в табл. 2.1.

В природных водах обычно содержатся катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и анионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , реже NH_4^+ , Fe^{2+} и NO_2^- , NO_3^- , HS^- . Двухвалентное железо встречается в подземных водах в виде бикарбонатов $Fe(HCO_3)_2$.

Таблица 1.2

Ионный состав воды

Катионы	Анионы
Водород H^+	Гидроксильный OH^-
Натрий Na^+	Бикарбонатный HCO_3^-
Калий K^+	Карбонатный CO_3^{2-}
Аммоний NH_4^+	Нитритный NO_2^-
Кальций Ca^{2+}	Нитратный NO_3^-
Магний Mg^{2+}	Хлоридный Cl^-
Железо (2) Fe^{2+}	Фторидный F^-
Железо (3) Fe^{3+}	Сульфатный SO_4^{2-}
Алюминий Al^{3+}	Ортофосфатный PO_4^{3-}
Медь Cu^{2+}	Гидросульфидный HS^-

Жесткость воды является одним из наиболее важных показателей качества воды.

Общая жесткость воды - J_0 равна сумме концентраций в ней катионов кальция и магния и выражается в системе СИ в моль/л, однако общепринята концентрация в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-экв/л) при измерении больших значений жесткости и в микрограмм-эквивалентах на литр (мкг-экв/л) при измерении малых значений жесткости.

Общая жесткость подразделяется на карбонатную J_k и некарбонатную ($J_{н.к}$); $J_{Ca^{2+}}$ и $J_{Mg^{2+}}$,

$$J_0 = J_k + J_{н.к}, \text{ или } J_0 = J_{Ca^{2+}} + J_{Mg^{2+}}$$

Карбонатная жесткость - так называемая временная жесткость - обуславливается наличием в воде бикарбонатов и карбонатов кальция и магния, некарбонатная жесткость - так называемая постоянная жесткость - обуславливается присутствием в воде хлоридов и сульфатов кальция и магния.

В ряде случаев, когда в природной воде присутствует в значительных количествах стронций, что характерно для севера России, его необходимо учитывать в составе жесткости.

За рубежом используются такие единицы жесткости, как: немецкий градус H° , французский градус t° , американский градус и ppm $CaCO_3$ (частей на миллион, равное по значению концентрации в мг/л). Соотношение этих единиц представлено ниже.

Единицы жесткости воды					
мг-экв/л	Немецкий	Французский	Американск	Английский	ppт (мг/л)
1,000	2,804	5,005	50,05	3,51	50,05

Один немецкий градус Н° соответствует 10 мг/л СаО или 17,86 мг/л СаСО₃, или 15,1 мг/л MgCO₃ в воде. Один французский градус t° соответствует 10 мг/л СаСО₃. Один американский градус соответствует 1 мг/л СаСО₃. Один английский градус = 1 гран/галлон воды, т. е. 0,0648 г СаСО₃/4,546 л, что соответствует 14,29 мг/л СаСО₃.

Таким образом, общая жесткость воды равна сумме кальциевой и магниевой жесткостей, с одной стороны, и сумме карбонатной и некарбонатной жесткостей - с другой (рис. 1.2.).

По величине общей жесткости природных вод в РФ принята следующая классификация:

$J_0 < 1,5$ мг-экв/л - жесткость малая;

$J_0 = 1,5-3,0$ мг-экв/л - средняя;

$J_0 = 3,0-5,0$ мг-экв/л - повышенная;

$J_0 = 6,0-12,0$ мг-экв/л - высокая;

$J_0 > 12$ мг-экв/л - очень высокая.

Щелочностью воды $Щ_0$ называется выраженная в мг-экв/л суммарная концентрация содержащихся в воде анионов слабых кислот и гидроксильных ионов. В зависимости от типа анионов, обуславливающих щелочность, различается гидратная, карбонатная, силикатная, гуматная и фосфатная щелочность. В большинстве природных вод концентрация бикарбонатов значительно превышает концентрацию анионов других слабых кислот, и общая щелочность $Щ_0$ совпадает с бикарбонатной.

Так как все перечисленные вещества реагируют с кислотой, то общая щелочность воды определяется количеством кислоты, затраченной на титрование с индикатором метилоранжем или фенолфталеином. Переход окраски у метилоранжа происходит при рН = 4,4, а у фенолфталеина при рН = 8,2.

Состав воды может быть графически отображен, как показано на рисунке 1.3. Катионы представлены катионами щелочных (Na⁺, K⁺), щелочноземельных металлов (Ca²⁺, Mg²⁺) и

находящимися в значительно меньших концентрациях ионами тяжелых металлов. Анионы - это прежде всего анионы угольной кислоты - карбонаты CO_3^{2-} и бикарбонаты HCO_3^- , а также анионы сильных кислот Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . В нейтральной воде суммы концентраций катионов и анионов, выраженные в мг-экв/л, должны совпадать.

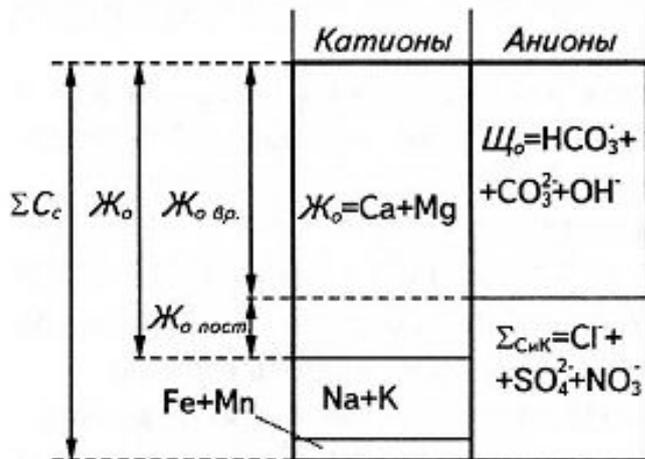


Рис. 1.2. Ионный состав воды

Углекислотное равновесие. Поскольку анионный состав природной воды обуславливается в основном анионами угольной кислоты и H_2CO_3 (CO_2), важно, в каком виде они находятся. В зависимости от концентрации водородных ионов, т. е. от значения pH воды, меняется степень диссоциации угольной кислоты. Из рисунка 1.3 видно, что при pH 4,3 вся находящаяся в воде углекислота представлена углекислым газом CO_2 и его гидратированной формой H_2CO_3 . С увеличением pH доля CO_2 уменьшается при пропорциональном увеличении доли бикарбоната HCO_3^- , и при pH 8,3 практически вся угольная кислота присутствует в виде HCO_3^- . При повышении pH до 12 она представлена только карбонат-ионами CO_3^{2-} . Существующее между различными формами угольной кислоты равновесие описывается уравнением:

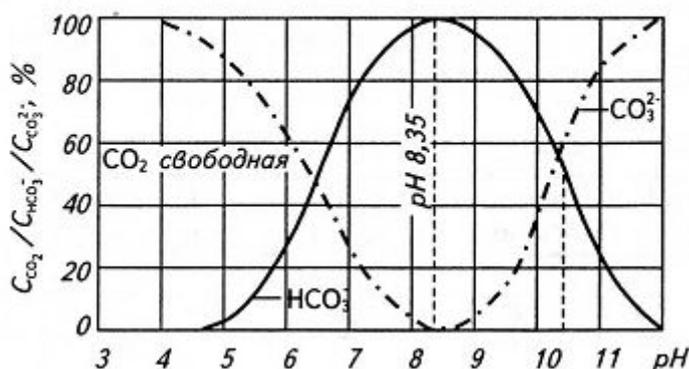
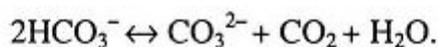


Рис. 1.3. Соотношение форм углекислоты в зависимости от рН воды (при 25 °С)

Из него следует, что для поддержания определенной концентрации HCO_3^- необходимо, чтобы в воде присутствовало эквивалентное количество свободной углекислоты. Поскольку ее растворимость зависит от температуры и парциального давления CO_2 в воздухе, контактирующем с водой, то при определенных условиях содержание CO_2 может отличаться от равновесного. При этом в природной воде, содержащей кроме углекислоты соли жесткости, начинаются самопроизвольные процессы восстановления равновесия, которые сопровождаются либо выделением в осадок твердой фазы, либо ее растворением.

Стабильность воды. Стабильной называют воду, неспособную к выделению отложений карбоната кальция и не являющуюся агрессивной, что обуславливается состоянием равновесия между растворенной в воде углекислотой и ионами кальция.

Органические вещества. Непосредственное определение концентрации органических веществ в воде затруднительно, поэтому содержание их принято характеризовать косвенным путем в мг $\text{O}_2/\text{л}$, определяя **окисляемость воды** с применением в качестве окислителя марганцево-кислого калия KMnO_4 (перманганата калия) (окисляемость по Кубелю), или бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ХПК - химическое потребление кислорода). Величина окисляемости выражается количеством миллиграммов KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, затраченных на окисление примесей в 1 л воды, пересчитанным на чистый кислород.

Другим показателем непрямого определения органических веществ является «общий органический углерод» (ТОС - Total Organic Carbon). Он определяется на современном приборном оборудовании и включает в себя как растворенные органические вещества, так и микробиологические объекты.

Химически чистая вода является очень слабым электролитом, только одна из десяти миллионов молекул диссоциирует на ионы H^+ и OH^- :



Водородный показатель (рН)

Водородный показатель характеризует концентрацию свободных ионов водорода в воде.

Для удобства отображения был введен специальный показатель, названный рН и представляющий собой логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком, т.е. $pH = -\lg[H^+]$. Если говорить проще, то величина рН определяется количественным соотношением в воде ионов H^+ и OH^- , образующихся при диссоциации воды. Если в воде пониженное содержание свободных ионов водорода ($pH > 7$) по сравнению с ионами OH^- , то вода будет иметь щелочную реакцию, а при повышенном содержании ионов H^+ ($pH < 7$)-кислую. В идеально чистой дистиллированной воде эти ионы будут уравнивать друг друга. В таких случаях вода нейтральна и $pH = 7$. При растворении в воде различных химических веществ этот баланс может быть нарушен, что приводит к изменению уровня рН.

Главное заключается в том, что рН - это показатель интенсивности, но не количества, то есть, рН отражает степень кислотности или щелочности среды, в то время как кислотность и щелочность характеризуют количественное содержание в воде веществ, способных нейтрализовывать соответственно щелочи и кислоты. В зависимости от уровня рН воды можно условно разделить на несколько групп:

Величина рН

сильнокислые воды < 3

кислые воды $3 - 5$

слабокислые воды $5 - 6.5$

нейтральные воды $6.5 - 7.5$

слабощелочные воды $7.5 - 8.5$

щелочные воды $8.5 - 9.5$

сильнощелочные воды > 9.5

рН воды - один из важнейших рабочих показателей качества воды, во многом определяющих характер химических и биологических процессов, происходящих в воде. В зависимости от величины рН может изменяться скорость протекания химических реакций, степень коррозионной агрессивности воды, токсичность загрязняющих веществ и т.д. Контроль за уровнем рН особенно важен на всех стадиях водоочистки, так как его "уход" в ту или иную сторону может не только существенно сказаться на запахе, привкусе и внешнем виде воды, но и повлиять на эффективность водоочистных мероприятий. Оптимальная

требуемая величина рН варьируется для различных систем водоочистки в соответствии с составом воды, характером материалов, применяемых в системе распределения, а также в зависимости от применяемых методов водообработки.

Обычно уровень рН находится в пределах, при которых он непосредственно не влияет на потребительские качества воды. Так, в речных водах рН обычно находится в пределах 6.5-8.5, в атмосферных осадках 4.6-6.1, в болотах 5.5-6.0, в морских водах 7.9-8.3. Поэтому ВОЗ не предлагает какой-либо рекомендуемой по медицинским показателям величины для рН. Вместе с тем известно, что при низком рН вода обладает высокой коррозионной активностью, а при высоких уровнях (рН>11) вода приобретает характерную мылкость, неприятный запах, способна вызывать раздражение глаз и кожи. Именно поэтому для питьевой и хозяйственно-бытовой воды оптимальным считается уровень рН в диапазоне от 6 до 9. Вода для питьевых целей имеет рН = 6,5÷9,0 (ГОСТ 2874—82).

Растворенные газы. Для вод, используемых для энергетических целей, важное значение имеют растворенные в воде газы: кислород, углекислота, сероводород, аммиак.

Кислород поступает в воду из воздуха, где его содержится около 21%. Концентрация кислорода в поверхностных водах близка к значению растворимости его при данной температуре и давлении.

Растворимость кислорода при контакте с воздухом при атмосферном давлении

760 мм рт. ст. следующая:

Температура, °С	0	10	20	25	90	100
Содержание O ₂ , мг/л	14,6	11,3	9,1	8,3	1,6	0

Основным источником поступления в углекислоты (содержание CO₂ в воздухе невелико — всего 0,04 %) являются биохимические процессы разложения органических веществ в природе. Растворяясь в воде, реагирует с водой, образуя гидратированную форму H₂CO₃:



При анализе воды определяется суммарная концентрация обеих форм углекислоты

Когда природная вода не является насыщенным раствором по CaCO₃ и при этом содержит CO₂, реакция протекает слева направо:



т. е. идет процесс растворения карбоната кальция при контакте воды, например, с известковыми породами или с бетонными сооружениями.

Когда природная вода является естественной, т. е. насыщенным раствором по CaCO_3 реакция не протекает.

Содержание в воде углекислоты следует определять аналитически.

1.4. Роль примесей воды при ее использовании в энергетике

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 больших значениях щелочности и солесодержании имеют 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 $130\text{ }^\circ\text{C}$ сильно снижается растворимость CaSO_4 , что потребовало принять нормы качества подпиточной и сетевой воды, исключающие выпадение из раствора гипса (образующего очень плотные накипи). В теплообменной аппаратуре, работающей при $25\text{—}50\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $70\text{ }^\circ\text{C}$), 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 в Клину (состав приводится в %): CaO-25,96; MgO-1,97; Fe₂O₃-23,46; SiO₂ - 6,2; SO₃ - 0,42; потери при прокаливании — 36 %.

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

Отложения, образующиеся непосредственно на поверхности нагрева, принято называть первичной накипью; грубодисперсные частицы, находящиеся в объеме воды (шлам), впоследствии могут оседать на поверхности нагрева, образуя вторичные отложения (вторичная накипь). Образование отложений на поверхности нагрева происходит вследствие протекания в нагреваемой среде процессов, связанных с образованием труднорастворимых веществ вследствие концентрирования солей при многократном упаривании в котле питательной воды, а также понижения растворимости ряда веществ с повышением температуры (соли с отрицательным температурным коэффициентом растворимости, например CaSO₄).

По химическому составу накипи подразделяют на:

- а) накипи щелочноземельных металлов, которые содержат CaCO₃, CaSO₄, Ca₃SiO₃, Ca₃(PO₄)₂, MgO*Mg(OH)₂, Mg₃(PO₄)₂, 5CaO-5SiO₂-H₂O. В зависимости от преобладающего аниона они разделяются на карбонатные, сульфитные, фосфатные и силикатные;
- б) железистоокисные и железистофосфатные накипи;
- в) медные накипи.

Как уже отмечалось выше, карбонатная накипь образуется в теплообменниках, тепловых сетях, конденсаторах турбин и др. В условиях некипящей среды накипь образуется плотная, кристаллического характера. В условиях кипящей среды CaCO₃ обычно выпадает в виде шлама.

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

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

Железоокисные накипи, состоящие в основном из магнетита (Fe_3O_4), отлагаются обычно в зоне высоких температур (экранные трубы). Железофосфатные накипи [NaFePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$] образуются при повышенном содержании в котловой воде железа, фосфата натрия и низкой ее щелочности. В медных накипях содержится до 30 и более процентов меди с примесями оксидов железа, соединений кальция и магния. Медь в накипи присутствует в виде металла и оксидов. Такие накипи образуются в зонах высоких температур на стороне трубы, обращенной в топку.

По внешнему виду коррозионных повреждений различают общую коррозию, когда вся поверхность разрушается равномерно, с одинаковой скоростью, и местную коррозию, когда разрушаются отдельные участки поверхности металла. При этом возможны различные формы: коррозия язвенная, точечная, межкристаллическая и транскристаллитная.

Межкристаллитная коррозия, или «каустическая хрупкость» металла, возникает в неплотностях заклепочных швов, развальцованных концов кипяtilьных труб, где котловая вода может упариваться до концентрации едкого натра 5—10 %, при механических термических перенапряжениях котельного металла, при этом наблюдаются кольцевыешины развальцованных концов труб.

Некоторые примеси, содержащиеся в исходной питательной или котловой воде вызывающие ускорение коррозии, называются ускорителями или стимуляторами коррозии. Вещества, снижающие скорость коррозии называются замедлителями или ингибиторами. К основным стимуляторам коррозии углеродистой стали относятся растворенный в воде кислород и ионы водорода, к замедлителям - NaOH , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , $(\text{NaPO}_3)_6$ и др. При отсутствии кислорода аммиак, содержащийся в паре или конденсате, практически не вызывает коррозии латуни даже при больших его концентрациях. В присутствии кислорода уже небольшие количества аммиака (2—3 мг/л) обуславливают местную коррозию латуни и других медных сплавов.

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.

Особенно подвержена коррозии теплообменная аппаратура, устанавливаемая на подпиточном тракте до деаэратора; в этой аппаратуре следует применять более коррозионно-стойкие материалы.

2. ПРЕДОЧИСТКА. МЕТОДЫ И СХЕМЫ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

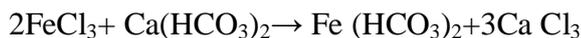
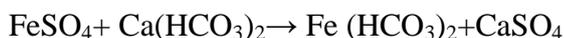
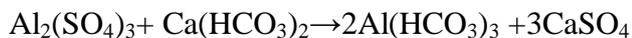
2.1. Коагуляция и осветление воды в осветлителях

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

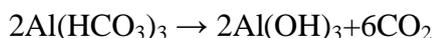
Коагуляция — это физико-химический процесс слипания коллоидных частиц под действием сил молекулярного притяжения с образованием грубодисперсной макрофазы (флокул) и с последующим выделением ее из воды. В практике водоподготовки под коагуляцией понимают очистку воды от коллоидных веществ с одновременной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

В качестве реагентов для коагуляции (коагулянтов) используются сернокислый алюминий $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (глинозем), сернокислое железо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос), хлорное железо $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сернокислое оксидное железо $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

При добавлении к воде сернокислого алюминия происходит его гидролиз с образованием труднорастворимых гидроксидов алюминия, которые способствуют слипанию коллоидных частиц и появлению в объеме воды хлопьевидной крупной взвеси. Присутствие в исходной воде бикарбонатов приводит к реакции, которую в общем виде можно выразить уравнением:

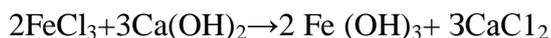
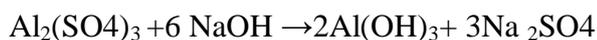


Образующиеся бикарбонаты алюминия и железа неустойчивы и разлагаются с образованием хлопьев гидроокисей:



Остаточное содержание бикарбонатов в коагулированной воде желательно иметь около 0,5, но не менее 0,3 мг-экв/л.

Если в исходной воде бикарбонатов недостаточно, проводится подщелачивание коагулируемой воды известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в схемах с известкованием) или едким натром NaOH (при этом увеличивается солесодержание за счет образования Na_2SO_4).



Как видно из вышеприведенной реакции, в воде после коагуляции возрастает концентрация сульфатов, соответственно уменьшается щелочность (примерно на величину дозы коагулянта) и увеличивается концентрация углекислоты.

Проведение процесса коагуляции сернокислым алюминием эффективно при значениях pH среды 5,5 — 7,5.

Железный купорос ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) применяется при коагуляции, совмещаемой с известкованием

Методы предварительной обработки («предочистки») в зависимости от качества исходной воды приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Предварительная очистка воды («предочистка»)

Качество исходной воды	Метод обработки	Основное оборудование
Взвешенные вещества до 50 мг/л, окисляемость менее 15 мг/л O ₂	Фильтрование	Осветлительные (механические) фильтры (горизонтальные и вертикальные) с загрузкой антрацитом или кварцевым песком, высота слоя загрузки $H_{сл}=1$ м.
Взвешенные вещества до 100 мг/л, окисляемость менее 15 мг/л O ₂	Фильтрование	Механические фильтры с двухслойно загрузкой: 1) кварцевый песок — $d_3 = 0,5-1,2$ мм; $H_{сл} = 0,74-0,8$ м; 2) дробленый антрацит — $d_3 = 0,8-1,8$ мм; $H_{сл} = 0,4 + 0,5$ м
Взвешенные вещества более 100 мг/л, окисляемость более 15 мг/л O ₂ , Жк > 2 мг-эquiv/л	Коагуляция в осветлителе, фильтрование	Осветлители для коагуляции с последующим фильтрованием на однослойных осветлительных фильтрах
Взвешенные вещества более 100 мг/л, окисляемость более 15 мг/л O ₂ , Жк > 2 мг-эquiv/л	Совмещение известкования с коагуляцией в осветлителе, фильтрование	Осветлители для известкования с последующим фильтрованием на однослойных осветлительных фильтрах

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

гидравлический режимы в осветлителе. При конструировании осветлителя учитывается, что гидравлические процессы в нем включают в себя следующее:

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

удаление избытка этих частиц из зоны контактной среды;

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

Схема осветлителя для коагуляции приведена на рис. 2.1.

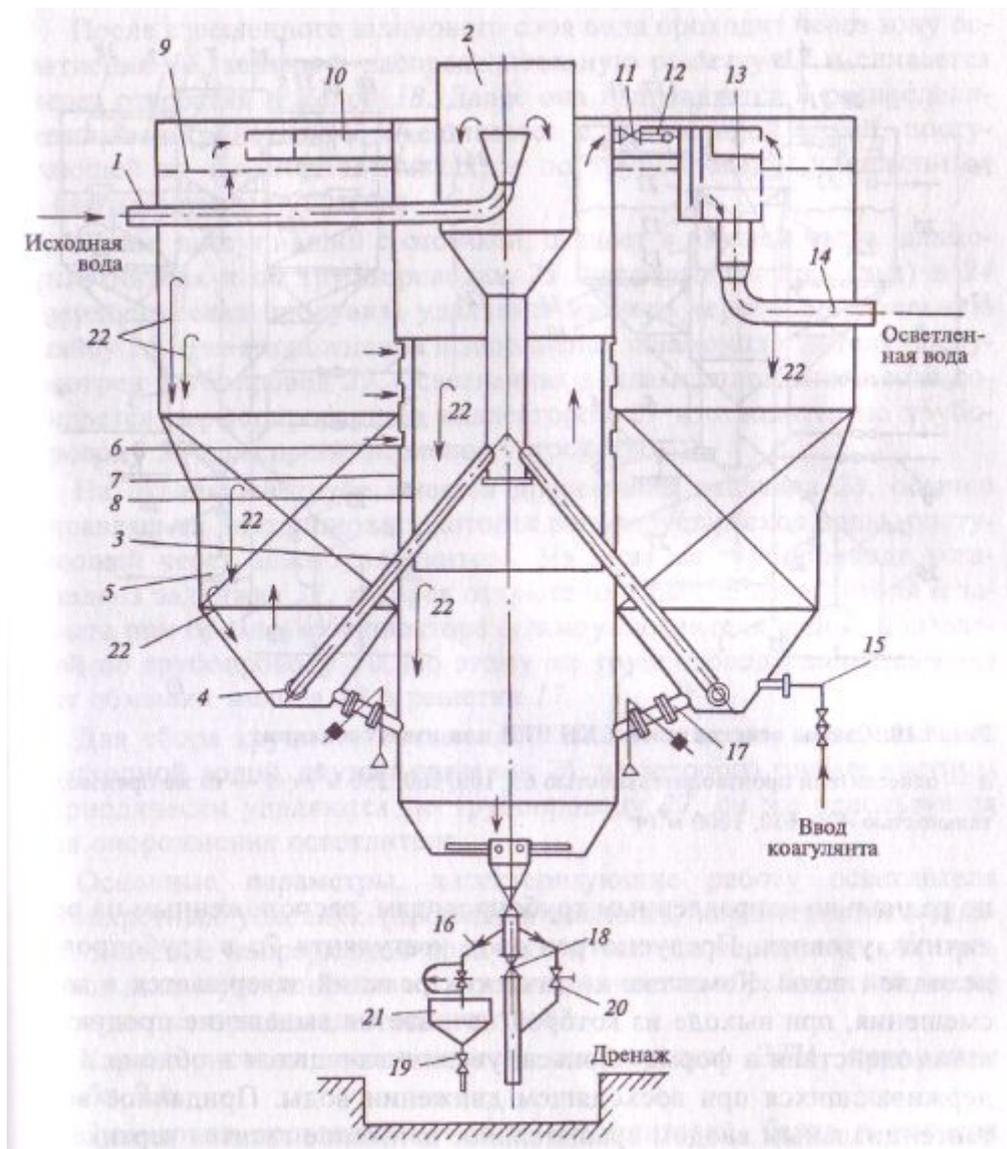


Рис. 2.1. Схема осветлителя для коагуляции типа ЦНИИ-2

1 — вход воды; 2 — воздухоотделитель; 3 — распределительная труба; 4 — сопло; 5 — вертикальная перфорированная перегородка; 6 — шламоприемное окно; 7 — шламоуловитель; 8 — «стакан»; 9 — верхняя распределительная решетка; 10 - сборный кольцевой желоб; 11 — задвижка отсечки; 12 — трубопровод отсечки; 13— распределительное устройство с успокоительной

В осветлителе предусмотрены три сопловых ввода воды, из которых каждый может быть отключен задвижкой. В нижней части осветлителя расположена горизонтальная решетка, способствующая равномерному распределению шлама в контактной среде.

Так как процесс коагуляции зависит от целого ряда факторов. Следует для каждой воды проводить пробную коагуляцию для определения оптимальных условий проведения процесса.

При наладке для всех гидрохимических режимов водоема (паводок, зима и пр.) следует обязательно устанавливать оптимальные дозы реагента, рН, температуру среды и пр. При коагуляции воды в осветлителе кроме оптимального значения температуры 25—30 °С должно строго соблюдаться ее постоянство (допустимые колебания $\pm 1^\circ\text{C}$ в час). Непостоянство температуры нарушает взвешенный слой осадка, что ведет к повышению мутности осветленной воды. Чтобы исключить нарушения в работе осветлителя, необходимо автоматизировать подогрев воды. Соблюдение оптимальных условий коагуляции должно обеспечивать достаточное снижение окисляемости воды и ее осветление.

Ориентировочно дозу сернокислого алюминия принимают равной 0,12 мг-экв на 1 мг O_2 удаляемой окисляемости. Обычно доза коагулянта укладывается в предел 0,5—1,2 мг-экв/л; меньшая — для вод, содержащих взвеси до 100 мг/л при небольшой окисляемости исходной воды; большая — для вод с перманганатной окисляемостью 15 мг/л O_2 и выше и в период паводка и плохо коагулируемых вод (если даже окисляемость невелика). Плохая коагулируемость характерна для вод, загрязненных промышленными или бытовыми стоками. В этом случае дозу коагулянта иногда требуется повысить до 1,5 мг-экв/л.

Если применением одного коагулянта не возможно достичь желаемых результатов, и пользуются флокулянтами, которые ускоряют образование крупных хлопьев, или предусматривают хлорирование обрабатываемой вод. В качестве флокулянта применяют полиакриламид (ПАА). Его дозировка лежит в пределах 0,1 — 1 мг/л, считая на 100 %-ный продукт. Необходимая доза хлора определяется экспериментально, обычно она составляет 5-20 мг/л; остаточное содержание хлора в коагулированной воде не должно превышать 1 мг/л.

При коагуляции важную роль играют время и место ввода реагентов в обрабатываемую воду. Окислители (газообразный хлор, хлорная известь) и реагент, корректирующий величину рН (подщелачивающий или подкисляющий вводятся в общий поток воды до коагулянта. Окислители следует вводить при более низких рН, т. е. после ввода кислоты при подкислении и до ввода щелочи при подщелачивании. Коагулянт следует вводить в нижнюю часть осветлителя (в зону контактной среды). Флокулянт должен вводиться спустя 3 мин после ввода коагулянта, чтобы успели образоваться мелкие хлопья.

Конструкцией осветлителя предусматривается указанная выше последовательность ввода реагентов, однако при наладке необходимо уточнить места вводов всех реагентов. Качество коагулированной воды зависит от состава исходной воды и соблюдения оптимальных условий коагуляции в осветлителе. При нормальной работе осветлителя, налаженной технологии коагулированной воды обычно получается следующими:

- 1) остаточная перманганатная окисляемость составляет 40-30% исходной величины.
- 2) содержание взвешенных веществ 1-2 мг/л;
- 3) прозрачность воды по шрифту более 30 см;
- 4) снижение кремнесодержания на 60—90 %;
- 5) остаточное содержание железа 0,03 —0,3 мг/л;
- 6) остаточное содержание алюминия менее 0,05 мг/л.

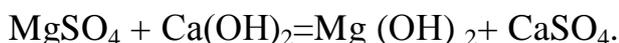
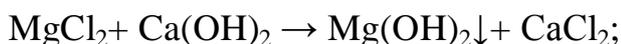
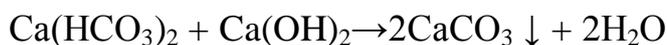
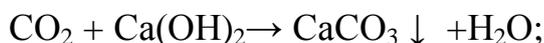
2.2. Известкование и коагуляция с осветлением воды в осветлителях

Известкование исходной воды осуществляется для снижения щелочности, декарбонизации, частичного умягчения и снижения солесодержания воды. При совмещении процессов известкования и коагуляции полнее удаляются взвешенные и органические вещества, соединения кремния и железа.

В качестве коагулянта при известковании применяется, как правило, железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, так как хлорное железо ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) значительно коррозионно активнее, а применение сернокислого алюминия невозможно из-за амфотерных свойств последнего в щелочной среде при $\text{pH} = 9 - 10,3$, при котором идет процесс известкования.

При известковании в обрабатываемую воду подается насыщенный раствор извести или известковое молоко, где содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ превышает растворимость на 10 — 20 %.

В процессе известкования протекают следующие реакции с образованием труднорастворимых соединений CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

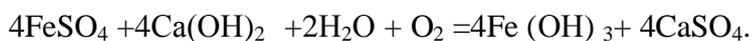


Первая из приведенных реакций показывает, как идет процесс декарбонизации (удаление углекислоты); вторая и третья реакции иллюстрируют снижение щелочности и одно-

временно карбонатной жесткости исходной воды; последние две реакции показывают, что, несмотря на удаление из раствора ионов магния, величина некарбонатной жесткости исходной воды практически не изменяется (она вся становится кальциевой).

Приведенные выше реакции завершаются быстро, а образование твердой фазы CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ происходит медленно, однако в осветлителе получившийся ранее шлам играет роль контактной среды, способствуя ускорению кристаллизации и укрупнению частиц осадка, что улучшает условия выделения его из воды.

Надо иметь в виду, что для удаления карбонатной жесткости рН среды достаточно повысить до 9,6, а для осаждения всего количества магния необходимо значение $\text{pH}=10,2\div 10,3$. При указанных значениях рН коагуляцию воды проводят солями железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ –железный купорос.



Гидроксид железа является коагулирующим агентом, если кислорода недостаточно для окисления Fe^{+2} в Fe^{+3} то прибегают к аэрации или в обрабатываемую воду подают Cl_2 , который окисляет Fe^{+2} в Fe^{+3} по реакции:



При $\text{pH}=10$ время окисления железа хлором 2-3 минуты.

Потребная доза хлора может быть определена из уравнения $\text{Cl}_2 \sim 17,5(D_K - \text{O}_2/4)$,

где Cl_2 — доза хлора, мг/л; D_K — доза коагулянта, мг-экв/л; O_2 — концентрация в воде растворенного кислорода, мг/л.

Дозу коагулянта устанавливают экспериментально, ее нельзя определить по анализу воды, но на основании статистических данных о работе коагуляционных установок ее можно принимать в пределах 0,25—0,75 мг-экв/л; меньшее значение — для зимы, большее — для паводкового периода. При наладке предочистки устанавливаются оптимальные условия для каждого конкретного случая.

Дозу **флокулянта ПАА** при известковании принимают равной 0,5—1 мг/л. Ввод ПАА осуществляется после подачи извести и коагулянта в той части осветлителя, где завершено перемешивание реагентов и образовались хлопья. Разрыв между вводом извести и ПАА должен составлять 1—3 мин.

Оборудование для коагуляции должно быть предусмотрено во всех случаях

известкования воды в осветлителях, работающих с контактной средой из ранее образовавшегося взвешенного шлама.

Доза извести определяется в зависимости от состава исходной воды. Если в воде ее держится большое количество кальция и имеет место соотношение

$$[\text{Ca}]_{\text{и.в.}} + D_{\text{к}} \geq [\text{HCO}_3^-]_{\text{и.в.}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ост}}$$

то магний входит в некарбонатную жесткость и в этом случае его осаждают не требуется. Тогда доза извести определяется из уравнения:

$$D_{\text{и}} = [\text{CO}_2]_{\text{и.в.}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{и.в.}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ост}} + D_{\text{к}}$$

$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{и.в.}}$ и $[\text{HCO}_3^-]_{\text{и.в.}}$ — концентрации соответственно углекислоты и бикарбонатов в исходной воде, мг-экв/л. Остаточная карбонатная щелочность $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ост}}$ при $J_{\text{и.в.}} \geq \text{Щ}_{\text{и.в.}}$ определяется приближённо на основании опыта промышленных установок:

$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{и.в.}}$, мг экв/л	>3	0,5—1	1—3
$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{и.в.}}$, мг экв/л	0,5—0,6	0,6—0,7	0,7—0,75

Если имеет место соотношение

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{и.в.}} + D_{\text{к}} < [\text{HCO}_3^-]_{\text{и.в.}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ост}}$$

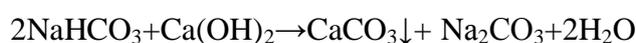
то в исходной воде содержится бикарбонат магния и для его осаждения в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ требуется известь; доза извести при этом определится из уравнения:

$$D_{\text{и}} = [\text{CO}_2] + 2[\text{HCO}_3^-]_{\text{и.в.}} - 2[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ост}} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{и.в.}} + I_{\text{и}}$$

где $I_{\text{и}}$ — избыток извести, принимаемый равным (0,05—0,3 мг-экв/л).

Как видно из уравнения, известь на осаждение коагулянта в этом случае не учитывается.

«Щелочные» воды, в которых $\text{Щ}_{\text{и.в.}} > J_{\text{и.в.}}$, а следовательно, $J_0 = J_{\text{к}}$ и в виде бикарбоната содержатся еще натрий и калий (NaHCO_3 KHCO_3), известковать в редких случаях целесообразно, так как при этом протекает реакция



образованием соды Na_2CO_3 остаточная щёлочность известкованной воды при этом получается большая, она определяется из уравнения

$$\text{Щ}_{\text{ост}} = \text{Щ}_{\text{ив}} - D_{\text{к}}.$$

При известковании и коагуляции в осветлителе обработанная вода имеет:

- остаточную карбонатную щелочность около 0.5- 0.7 мг-экв/л для воды, в которой $\text{Щ}_{\text{и.в.}} > \text{Ж}_{\text{и.в.}}$;
- остаточное содержание взвешенных веществ менее 5 мг/л;

Рабочие чертежи нормального ряда осветлителей для известкования с коагуляцией были разработаны СКВ ВТИ по двум конструктивным схемам (рис. 2.2):

осветлители производительностью 63, 100, 160 и 250 м³/ч;

осветлители производительностью 400, 630 и 1000 м³/ч.

Как видно из рис. 2.2, конструктивное различие схем осветлителей ВТИ связано только со шламоприемными устройствами, расположенными непосредственно в корпусе шламоуплотнителя (рис. 2.2, а) или в шламоприемных трубах (рис. 2.2, б). Схема работы осветлителей следующая. Исходная вода 1, подогретая до заданной температуры, подается в воздухоохладительные воронки 2 воздухоотделителя 3, в котором освобождается от пузырьков воздуха. Из воздухоохладителя по опускной трубе через тангенциально направленный ввод с регулирующим устройством 9 исходная вода поступает в нижнюю часть аппарата 5 — смеситель воды и реагентов. При использовании промывочной воды осветлительных фильтров она направляется в смеситель по трубопроводу 4. Известковое молоко 6, раствор коагулянта 7 и ПАА 8 поступают в смеситель по радиально направленным трубопроводам, расположенным на различных уровнях. Предусмотрен ввод коагулянта 7а в трубопровод исходной воды. Комплекс химических реакций завершается в зоне смешения, при выходе из которой начинается выделение продуктов взаимодействия в форме хлопьев, увеличивающихся в объеме и задерживающихся при восходящем движении воды. Приданное воде тангенциальным вводом вращательное движение гасится вертикальными 10 и горизонтальной 11 перегородками, имеющими отверстия диаметром 100—150 мм.

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

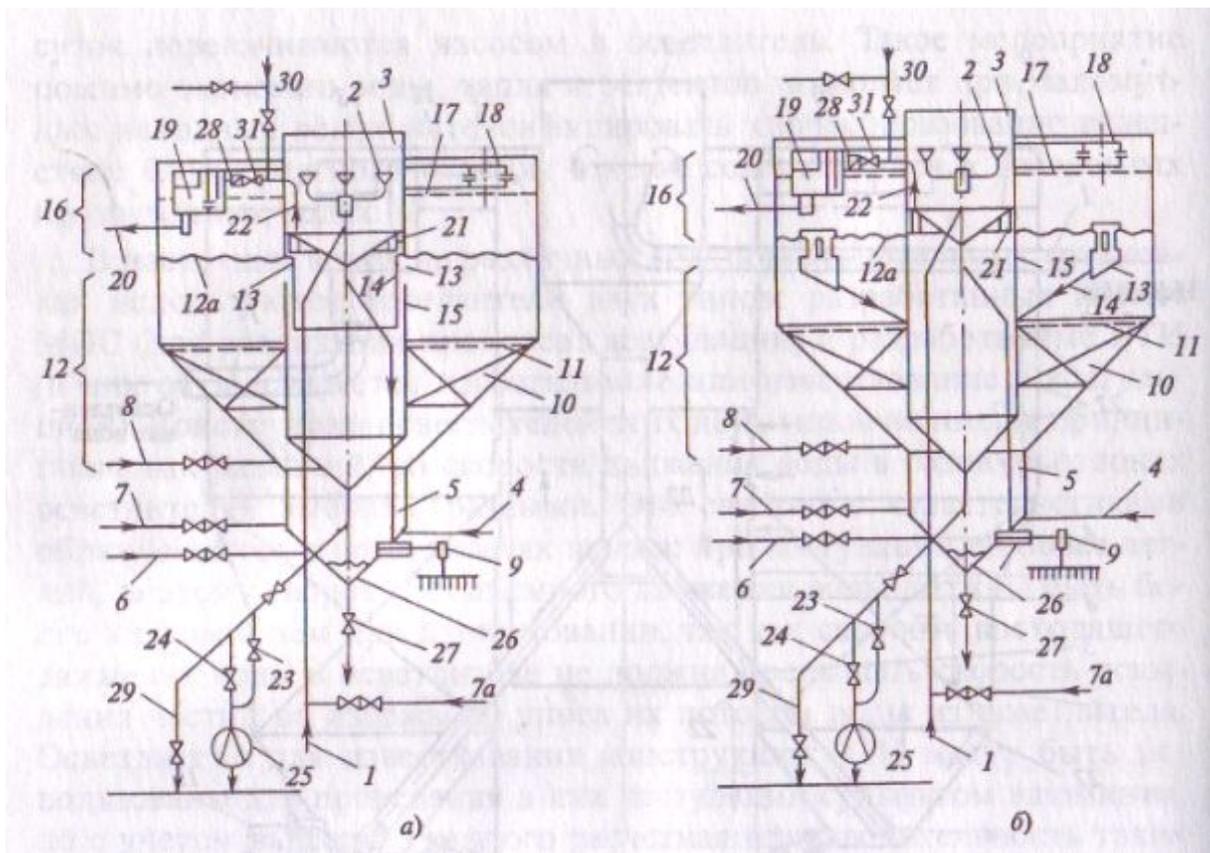


Рис. 2.2. Схемы осветлителей СКБ ВТИ для известкования

а — осветлители производительностью 63, 100, 160, 250 м³/ч; *б* — то же производительностью 400, 630, 1000 м³/ч

После взвешенного шламowego слоя вода проходит через зону осветления 16, верхнюю распределительную решетку 77 и сливается через отверстия в желоб 18. Далее она направляется в распределительное устройство 79, смешивается с осветленной водой, поступающей из шламоуплотнителя, и по трубопроводу 20 отводится в бак известкованной воды.

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

На отводящей трубе имеется дроссельная заслонка 28, обычно управляемая дистанционно, которая регулирует расход воды, поступающей через шламоуплотнитель. На этом же трубопроводе установлена задвижка 37, которая открыта при работе осветлителя и закрыта при промывке коллектора шламоуплотнителя водой, подаваемой по трубопроводу 30. По этому же трубопроводу подается вода для обмывки желоба 18 и решетки 17,

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

Основные параметры, характеризующие работу осветлителя и конкретных условиях (производительность, характеристики шлама, значение непрерывной продувки и частота периодических продувок шламоуплотнителя и грязевика, качество обработанной воды) уточняются при наладке осветлителей. обрабатываемая вода; δ — нижние дренажно-распределительные устройства

3. ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ МЕТОДАМИ ФИЛЬТРОВАНИЯ

3.1. Общие положения

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

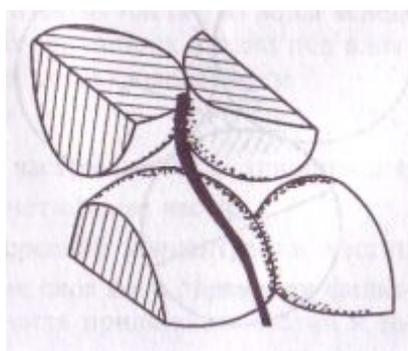


Рис. 3.1. Образование порового канала

В зависимости от соотношения реальных размеров удаляемых частиц и диаметра пор удержание частиц может происходить в объеме фильтрующей загрузки (*адгезионное фильтрование*, адгезия — прилипание) или на ее поверхности (*пленочное фильтрование*). В

общем случае процесс выделения взвешенных частиц из воды при фильтровании состоит из трех стадий:

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

Определяющими факторами в доставке частиц к зернам загрузки являются силы инерции и диффузии. Закрепление частиц у поверхности фильтрующего материала происходит, во-первых, за счет действия межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса, определяющих прилипание (адгезию) взаимодействующих разнородных по природе, зарядам и размерам фаз. Во-вторых, удержание частиц может осуществляться в щелях между зернами загрузки. Задержанные частицы взвеси при объемном фильтровании постепенно заполняют поры между зернами слоя, что приводит к уменьшению проходного сечения пор и увеличению гидравлического сопротивления слоя при постоянном расходе воды. Увеличение скорости движения воды в порах способствует срыву уловленных частиц и перемещению их в глубину фильтрующего слоя. Таким образом, область интенсивного изменения концентрации взвеси в воде перемещается по высоте от верхней части слоя к нижней. Время, в течение которого достигается осветление воды до заданной степени, называется *временем защитного действия* загрузки. При его достижении либо при достижении времени *предельной потери напора* осветлительный фильтр отключают на взрыхляющую промывку

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

Пленочное фильтрование реализуется с использованием *намывных механических фильтров*, получивших свое название от способа загрузки в них фильтрующего материала методом намыва. Тонкодисперсный (порошкообразный) фильтрующий материал с размером частиц 10 - 50 мкм наносится на специальную фильтрующую перегородку. При подаче осветляемой воды на такой слой удержание ГДП происходит на поверхности фильтрующего слоя с образованием пленки, что определяется соотношением размера пор в намытом тонкодисперсном материале и размером фильтруемой твердой фазы (рис. 3.2). При достижении предельного перепада давления намытый слой вместе с отфильтрованной взвесью удаляется из такого фильтра гидравлически (операция «смыв»).

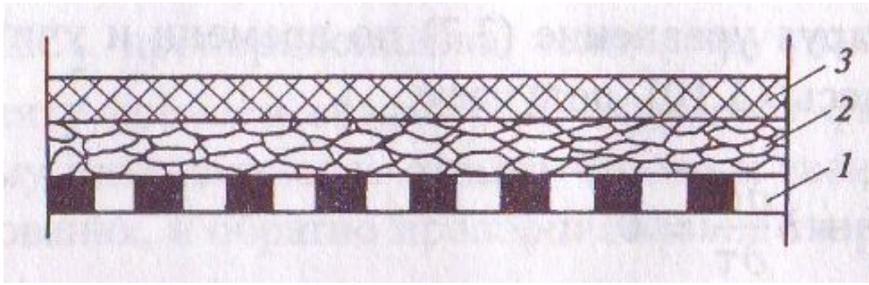


Рис. 3.2. Схема пленочного фильтрования на намывном фильтре

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

3.2. Технология осветления воды на насыпных фильтрах

Технологический процесс осветления воды фильтрованием реализуется главным образом методом адгезионного объемного фильтрования в насыпных *вертикальных осветлительных фильтрах* (рис. 3.3). Фильтр состоит из цилиндрического корпуса с приваренными к нему сферическими днищами. В промышленности выпускаются вертикальные однокамерные фильтры диаметрами 1,0; 1,4; 2,0; 2,6; 3,0 и 3,4 м. Внутри фильтра расположены слой фильтрующего материала и дренажно-распределительные устройства, предназначенные для равномерного распределения и сбора воды по площади поперечного сечения фильтра. Верхнее дренажное устройство выполнено в виде отбойного щита, гасящего энергию потока поступающей воды, а нижнее состоит из коллектора с боковыми отводами, снабженными для отвода воды и в качестве препятствия для выноса фильтрующего материала специальными колпачками или щелевыми отверстиями шириной 0,4 мм.

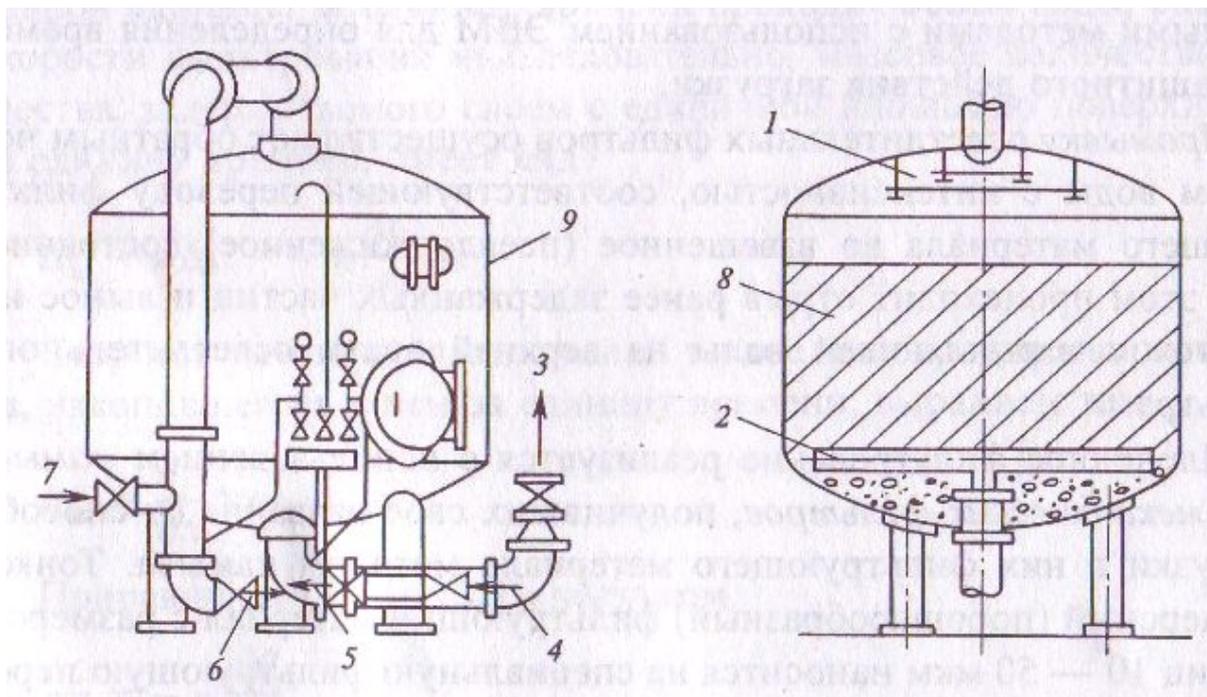


Рис. 3.3. Фильтр осветлительный вертикальный однокамерный

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

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

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

Работа осветлительных фильтров подразделяется на три периода:

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

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

Длительность фильтроцикла $T_{\text{раб}}^* + \tau_{\text{взр}}$ рассчитывается исходя из материального баланса при работе фильтра:

$$(T_{\text{раб}} + \tau_{\text{взр}}) Q C = f h_{\text{сл}} \Gamma,$$

где $\tau_{\text{взр}}$ — продолжительность взрыхляющей промывки; ч;

Q — расчетная производительность, м³/ч;

C — концентрация примесей; г/м³;

f — площадь сечения фильтра, м²;

$h_{\text{сл}}$ — высота слоя, м;

Γ — удельная грязеемкость фильтрующего материала, г/м³.

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

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

При повышении перепада давления до 0,1 МПа. содержания ГДП до 1 мг/дм³ или по графику фильтр отключают на промывку для удаления задержанных ГДП.

Основным этапом промывки является водная промывка потоком воды «снизу вверх». Интенсивный поток промывочной воды, поднимаясь, разрыхляет и переводит во взвешенное состояние весь фильтрующий слой, расширяющийся при этом на 40—50 %. Это дает воз-

возможность зернам фильтрующего материала свободно и хаотично перемещаться в потоке воды и при столкновении счищать прилипшие к ним частицы взвеси.

Скорость воды при взрыхляющей промывке характеризуется интенсивностью промывки $i_{пр}$, $дм^3/(м^2 \cdot с)$, под которой подразумевают

секундный расход воды, $дм^3$, через 1 м площади сечения фильтра. Интенсивность промывки должна обеспечивать вымывание осадков, но не вынос рабочих фракций фильтрующего материала.

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

$$V_{взр} = i_{пр} \tau_{взр} * 60 / 100$$

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

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

На ВПУ большой производительности для снижения площади, занимаемой механическими фильтрами, и экономии металла применяют трех- и двухкамерные фильтры (рис. 3.4) диаметром 3,4 м. Камеры в таких фильтрах работают параллельно.

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

Обработка вод и конденсатов, содержащих нефтепродукты (масло, мазут), на заключительной стадии производится также методом фильтрования последовательно через фильтры первой ступени, загруженные дробленым антрацитом, и сорбционные фильтры второй ступени, загруженные активированным углем, со скоростью фильтрования 5—7 м/ч

(рис. 3.5). Фильтры первой ступени снижают содержание нефтепродуктов с 10—15 до 2—4 мг/дм³, а фильтры второй ступени — с 2—4 до около 0,5 мг/дм³, что позволяет использовать очищенную воду повторно в цикле ТЭС.

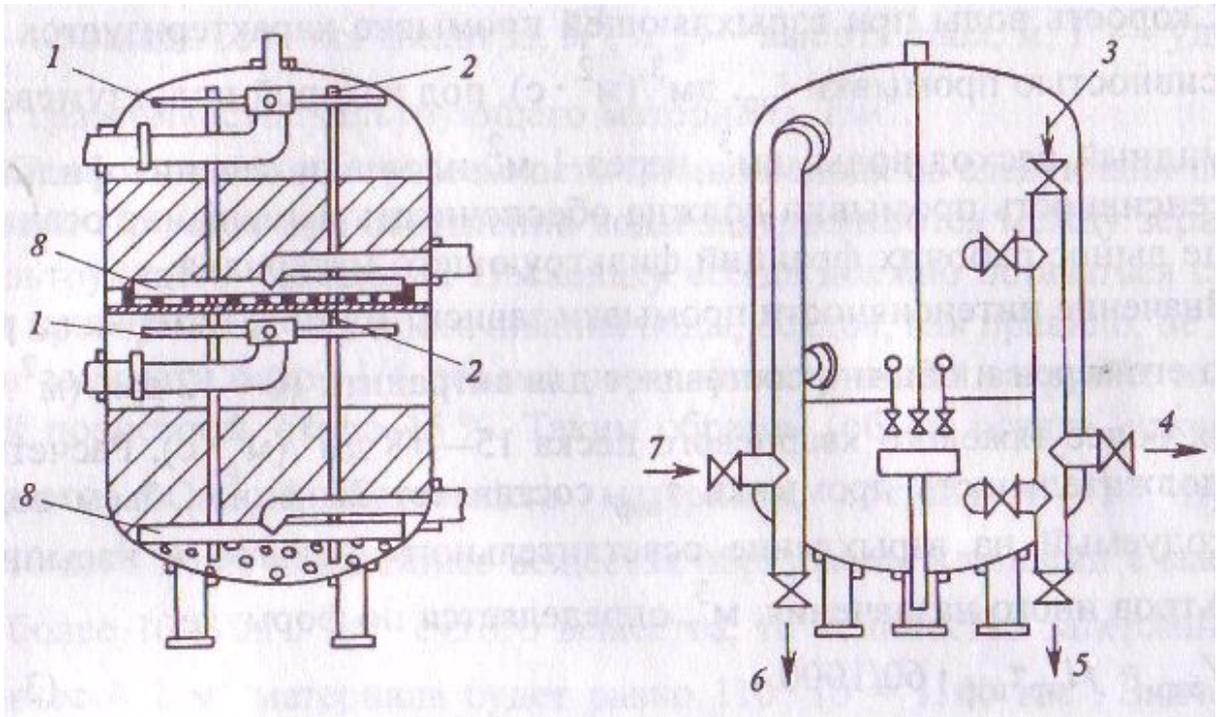


Рис. 3.4. Двухкамерный осветлительный фильтр

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

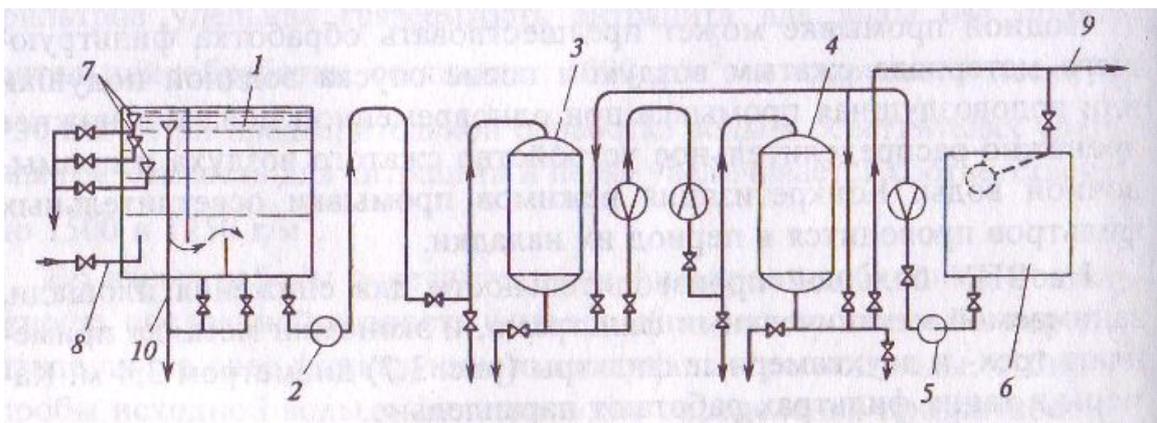


Рис. 3.5. Принципиальная схема очистки вод от нефтепродуктов

1 — приемный бак-отстойник; 2 — насос; 3 — механический фильтр; 4 — сорбционный фильтр с активированным углем; 5 — насос для промывки фильтров; 6 — бак

для промывочной воды; 7 — пробоотборные устройства; 8 — подвод воды на очистку; 9 — очищенная вода; 10 — нефтепродукты на сжигание

3.4. Очистка конденсатов на намывных фильтрах

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

стабильной эксплуатации до 10—30 мкг/дм³ при нормируемых их значениях 2—10 мкг/дм³.

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

Конструктивно намывной фильтр (рис. 3.6) состоит из цилиндрического корпуса 1 с коническим днищем. Объем фильтра разделен трубной доской 2 на нижнюю и верхнюю части. К трубной доске по всей ее поверхности с шагом около 100 мм снизу подсоединены поддерживающие намытый слой полые фильтрующие элементы 3. Поток обрабатываемой воды, подаваемый снизу, проходит через слой намытого материала, освобождаясь от взвеси, через поры фильтрующего элемента и по внутреннему каналу элемента выводится в объем над трубной доской и далее по трубопроводу отводится из намывного фильтра.

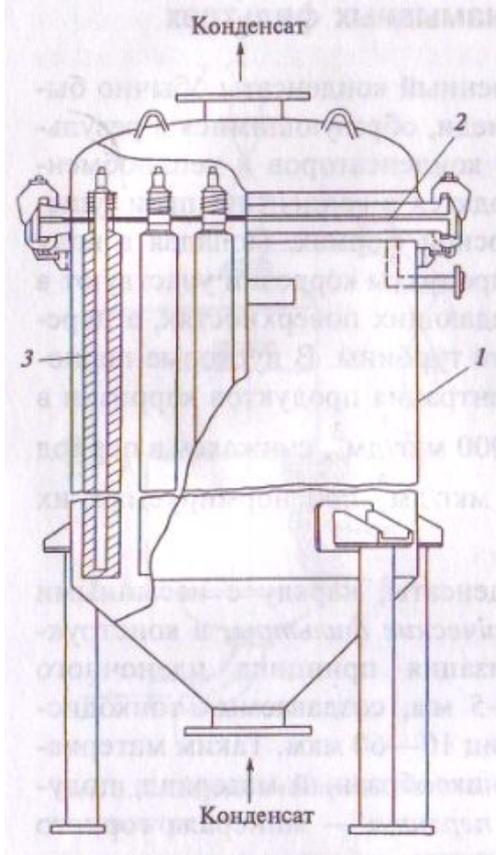


Рис. 3.6. Намывной фильтр

Работа установки с фильтром намывного типа (рис. 3.6.) складывается из трех последовательно проводимых операций

намыв фильтрующего слоя;

фильтрация;

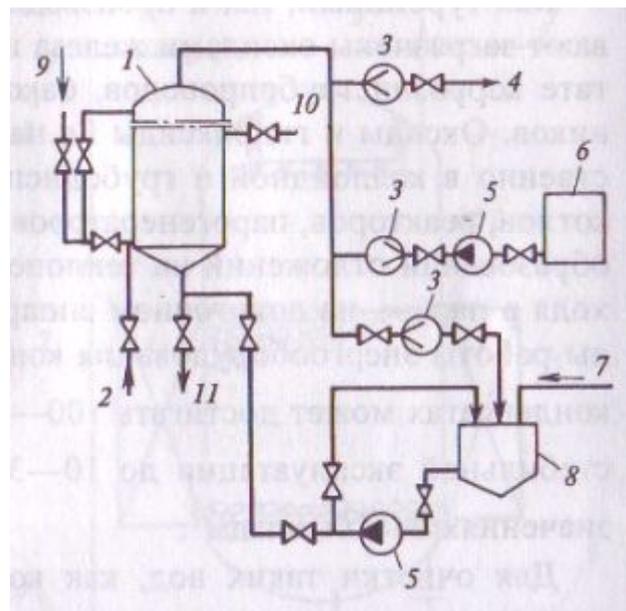
смыв отработавшего фильтрующего слоя вместе с задержанными примесями.

Рис. 3.7. Схема установки с намывным фильтром

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

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

Очистку воды на намывных фильтрах производят при скорости фильтрации 5—10 м/ч. Во время работы фильтра контролируют перепад давления на фильтрующем слое и концентрацию продуктов коррозии на входе в фильтр и выходе из него, отключая фильтр на промывку при достижении заданного перепада давления. Удаление отработанного рабочего материала проводят обратными потоками воды и воздуха, т.е. в направлении от внутреннего



канала фильтрующего элемента к его внешней поверхности. Смытый материал отводится из нижней конусообразной части фильтра в дренаж, так как используется однократно. На очищенные фильтрующие элементы намывается слой свежего порошкообразного материала.

Эксплуатация перлитных намывных фильтров позволяет поддерживать концентрацию продуктов коррозии в очищенном конденсате не более 5 мкг/дм³, а масла — около 0,1 мг/дм³.

4. ОБРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ВОД И КОНДЕНСАТОВ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

4.1 Основные принципы ионного обмена

Обработка воды методом ионного обмена основана на способности некоторых практически нерастворимых в воде веществ, называемых ионообменными материалами, или ионитами, изменять в желаемом направлении ионный состав воды. Для этого обрабатываемая вода пропускается через фильтры, загруженные ионитами. Просачиваясь между зернами ионита, обрабатываемая вода обменивает часть ионов растворенных в ней электролитов на эквивалентное количество ионов ионита, в результате чего изменяется ионный состав как фильтруемой воды, так и самого ионита.

Если в результате обработки воды методом ионного обмена происходит **обмен катионов**, то такой процесс называется **катионированием**; если же при этом происходит **обмен анионов**, то такой процесс называется **анионированием**. Как катионирование, так и анионирование получили широкое применение на ТЭС для умягчения, обессоливания и обескремнивания добавочной питательной воды парогенераторов, загрязненных конденсатов и подпиточной воды тепловых сетей.

Обработка воды методом ионного обмена принципиально отличается от обработки воды методами осаждения тем, что удаляемые из нее примеси не образуют осадка, и тем, что такая обработка не требует непрерывного дозирования реагентов. В связи с этим эксплуатация водоподготовительных установок, работающих по методу ионного обмена, значительно проще, габариты аппаратов меньше, а эффект обработки выше, чем установок, работающих по методу осаждения.

Продолжительность рабочего цикла ионитных фильтров определяется обменной емкостью ионита, т. е. способностью его к ионному обмену. После использования до заданного предела обменной емкости ионита необходимо восстановление обменной способности ионита путем удаления задержанных им из обрабатываемой воды ионов и

введения взамен их ионов, которые он отдавал воде в период рабочего цикла. Таким образом, восстановление истощенного ионита является процессом ионного обмена, проводимого в обратном порядке.

В качестве ионитов в России используются сульфуголь и синтетические смолы, относящиеся к разряду пластических масс (полимеров). Отличительной особенностью синтетических смол являются размеры и структура их молекул, состоящих из тысяч, а иногда десятков тысяч прочно связанных атомов. Вещества, состоящие из таких молекул-гигантов, получили название высокомолекулярных веществ. Иониты, относящиеся к высокомолекулярным веществам, характеризуются следующими специфическими свойствами: набухаемостью, нерастворимостью в воде и способностью к реакциям ионного обмена.

При погружении в воду все иониты в большей или меньшей степени разбухают с одновременным увеличением их объема.

Отношение объемов одной и той же массы ионита в набухшем и воздушно-сухом состояниях называется коэффициентом набухания, который равен отношению насыпной плотности воздушно-сухого ионита к насыпной плотности набухшего ионита (без учета веса поглощенной воды), т. е. к массе 1 м³ набухшего ионита после высушивания его до воздушно-сухого состояния: ρ_c / ρ_n ,

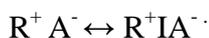
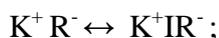
где ρ_c и ρ_n — насыпные плотности ионита в воздушно-сухом и набухшем состояниях, т. е. выраженные в килограммах сухого ионита массы 1 м³ воздушно-сухого и набухшего ионитов, кг/м³.

Способность ионитов к ионному обмену объясняется их специфической структурой, состоящей из твердой нерастворимой в воде молекулярной сетки, к отдельным местам которой на поверхности и внутри ее массы присоединены химически активные функциональные группы атомов ионита. С электрохимической точки зрения каждая молекула является своеобразным твердым электролитом. В результате электролитической диссоциации ионита вокруг нерастворимого в воде ядра образуется ионная атмосфера, представляющая собой ограниченное вокруг молекулы ионита пространство, в котором находятся подвижные и способные к обмену ионы.

На рис. 4.1 в упрощенном виде изображена схема структуры молекулы ионита. В зависимости от характера активных функциональных групп ионита его подвижные, способные к обмену ионы, могут иметь или положительные заряды (рис. 4.1,а), и тогда такой

ионит называют катионитом, или отрицательные заряды (рис. 4.1,б), и тогда такой ионит называют анионитом.

Схематически диссоциацию ионитов в воде можно представить в следующем виде:



где $K^+ R^-$ — катионит, в котором подвижным обменным катионом является K^+ , а неподвижным анионом — высокомолекулярная часть R^- ;

$R^+ A^-$ — анионит, в котором подвижным обменным анионом является A^- , а неподвижным катионом — высокомолекулярная часть R^+ ; I — условный знак, указывающий на способность твердого электролита к диссоциации в воде без видимого растворения самого электролита.

Характеристикой ионообменной способности ионита является величина его **рабочей обменной емкости**, которая характеризуется количеством ионов, поглощенных ионитом, при пропускании раствора солей или кислот определенной концентрации через лабораторный или промышленный фильтр, загруженный испытуемым ионитом, до начала «проскока» в фильтрат поглощаемых ионов. Рабочая обменная емкость ионита выражается в грамм-эквивалентах ионов, поглощенных 1 м³ набухшего ионита (г-экв\м³).

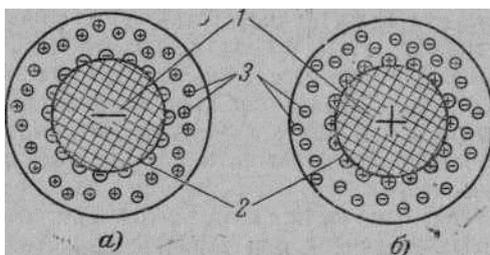


Рис 4.1. Схема структуры молекулы ионита

1 — твердый многоатомный каркас ионита; 2 — связанные с каркасом неподвижные ионы активных групп; 3 — ограниченно подвижные ионы активных групп, способные к обмену.

4.2. Характеристика и свойства ионитных Катиониты и их свойства

Катиониты содержат следующие функциональные химически активные группы, водород которых способен замещаться другими катионами: сульфогруппу SO_3H , одновалентную

карбоксильную группу COOH и одновалентную фенольную группу OH . Из них группа SO_3H обладает сильнокислотными, а группы COOH и OH — слабокислотными свойствами. В зависимости от химического состава катиониты делятся на сильнокислотные, содержащие активные сульфогруппы, и слабокислотные, содержащие в основном карбоксильные группы. Первые способны к обмену катионов в щелочной, нейтральной и кислой средах, вторые — только в щелочной среде.

Свойства применяемых в технике катионитов таковы, что в их состав могут быть введены разные обменные катионы, однако для практики водоподготовки на ТЭС важными являются только два катиона: натрий (Na^+) и водород (H^+). В зависимости от того, какой катион в данном катионите является обменным, различают натрий-катионит (Na -катионит, $\text{Na}+\text{R}-$) и водород-катионит (H -катионит, $\text{H}+\text{R}-$), где символом $\text{R}-$ обозначен нерастворимый в воде сложный радикал катионита, играющий условно роль одновалентного аниона. Процессы обработки воды перечисленными катионитами соответственно называются Na - катионированием и H -катионированием.

Показателями качества катионитов являются физические свойства, химическая и термическая стойкость, рабочая обменная емкость и др.

Показателями физических свойств катионитов являются фракционный состав и механическая прочность катионита, а также рассмотренная выше насыпная плотность в воздушно-сухом и влажном состояниях, характеризующие набухаемость катионита.

Фракционный состав катионитов, определяемый обычным ситовым анализом, позволяет установить количественное соотношение отдельных зерновых фракций, средний размер зерен, степень однородности последних и количество пылевидных частиц, непригодных к использованию в фильтре. При прочих одинаковых условиях мелкозернистый катионит имеет более высокую емкость, чем крупнозернистый, так как он обладает относительно более развитой поверхностью, с которой соприкасается обрабатываемая вода. С другой стороны, чем мельче зерна катионита, тем больше его гидравлическое сопротивление и расход электроэнергии на фильтрование воды. Учитывая достигаемые при обычных скоростях фильтрования величины потерь напора в слое ионита и рабочие обменные емкости, оптимальные размеры зерен катионита принимают в пределах 0,3—1,5 мм. Кроме размера зерна, имеет значение однородность зернового состава катионита, т. е. соотношение его мелких и крупных фракций. Для удобства эксплуатации катионитных установок рекомендуется применять катионит с коэффициентом неоднородности $R_n = d_{80}/d_{10}$ не выше 2, где d_{80} и d_{10} — размеры сит, через которые могло бы пройти 80 или 10% общей навески.

Большое значение для эксплуатации имеют механическая прочность катионита, а также его химическая и термическая стойкость. Эти показатели необходимы для установления износа катионитов в процессе их эксплуатации и выбора марки катионита применительно к заданной температуре обрабатываемой воды и ее активной реакции. Невыполнение этих требований приводит к тому, что в процессе эксплуатации катионит частично измельчается при фильтровании, а также вследствие трения его зерен друг о друга при взрыхлении; кроме того, при высоких температурах обрабатываемой воды и повышенных значениях ее кислотности или щелочности он частично пептизирует, т. е. переходит из нерастворимого состояния в состояние коллоидного раствора. И то, и другое приводит к постепенному вымыванию образовавшейся пылевидной мелочи или коллоидных частиц в процессе взрыхления ионита и в конечном счете к безвозвратной потере некоторого количества его. При практическом использовании отечественных катионитов годовые потери за счет механического износа и пептизации составляют для сульфогля 5—7%, а для смолы КУ-2 15—20%.

Рабочая обменная емкость является основной технологической характеристикой ионита, так как от нее зависит объем ионита, необходимый для загрузки фильтров при заданных условиях их эксплуатации. В отличие от рабочей обменной емкости полная обменная емкость ионита характеризуется количеством ионов, которое может быть поглощено ионитом при полной замене всех обменных ионов. Определение ее основано на полной нейтрализации кислотного катионита раствором NaOH, а щелочного анионита — раствором HCl. Величина полной обменной емкости данного ионита постоянна и выражается, как и рабочая обменная емкость, в грамм-эквивалентах ионов, поглощенных 1 м³ набухшего ионита.

Рабочая обменная емкость катионита зависит от вида улавливаемых из воды катионов, соотношения солевых компонентов в обрабатываемой воде, значения pH воды, высоты слоя катионита, скорости фильтрования, режима эксплуатации катионитных фильтров и удельного расхода регенерирующего реагента. При больших скоростях фильтрования рабочая обменная емкость катионита снижается вследствие уменьшения продолжительности контакта между водой и катионитом. Однако в катионитных фильтрах первой ступени, где скорость фильтрования обычно не превышает 15—20 м/ч, а высота загрузки 2,0—2,8 м, влияние скорости на рабочую обменную емкость незначительно. В катионитных фильтрах второй ступени скорость фильтрования достигает 30—50 м/ч при высоте слоя катионита 1,5 м; поэтому для них фактор влияния скорости является ощутимым и должен учитываться при расчете этих фильтров

В табл. 4.1 приведены основные показатели качества отечественных и некоторых зарубежных катионитов, которые применяются в катионитных фильтрах на тепловых электростанциях.

Таблица 4.1

Показатели качества катионитов

Наименование катионита	марки	Страна-изготовитель	Функциональная группа	Диаметр зерна, мм
Сульфоуголь	СМ-1	РОССИЯ	SO ₃ H, OH, COOH	0,30—0,80
Сульфоуголь	СК-1	РОССИЯ	То же	0,50— 0,30
Катионит КУ-1		РОССИЯ	SO ₃ H	0,30—0,80
Катионит КУ-2		РОССИЯ	То же	0,30—0,75
Вофатит Р		Германия	SO ₃ H, OH	0,30— 0,80
Вофатит С		Германия	То же	0,30—0,80
Амберлайт	IR-100	США	-	0,30—0,75
Цеокарб		США	-	0,30— 0,80

Продолжение табл. 4.1

Наименование марки	Насыпная плотность м/м ³	Коэффициент	Объемная емкость, г-экв\м ³	Допустимая

катионита						темпера- тура
	Воздушно-	влажного		Na катионированных	H-катионировании	
Сульфуголь СМ-1	0,65	0,55	1,20	250	400	60
Сульфуголь СК-1	0,65	0,55	1,20	200	350	60
Катионит КУ-1	0,63	0,45	1,40	300	300	-
Катионит КУ-2	0,71	0,50	1,42	800	800	120
Вофатит Р	0,62	0,50	1,24	300	300	100
Вофатит С	0,73	0,55	1,33	150	400	100
Амберлайт IR-100	0,64	0,44	1,45	-	300	120
Цеокарб	0,56	0,53	1,06	-	300	100

Из перечисленных в табл. 4.1 катионитов наиболее широко применяются на отечественных электростанциях сульфуголь, получаемый путем обработки коксующегося каменного угля дымящейся серной кислотой, а также выпускаемый отечественной промышленностью катионит марки КУ-2, являющийся синтетической смолой и обладающий более высокой обменной емкостью чем сульфуголь, а также более высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, органическим растворителям и некоторым окислителям даже при температуре до 120°C.

Аниониты и их свойства

Аниониты содержат следующие химически активные функциональные группы: первичные ($-\text{NH}_2$), вторичные ($=\text{NH}$), третичные ($=\text{N}$) аминогруппы и четвертичные аммониевые группы ($-\text{N} + \text{R}_3$). Введение перечисленных активных групп в синтетические смолы сообщает последним характер оснований. Первичные, вторичные и третичные

аминогруппы обладают слабоосновными, а четверичные аммониевые группы — сильноосновными свойствами. В зависимости от химического состава аниониты делятся на: а) слабоосновные, содержащие вторичные и третичные аминогруппы; б) сильноосновные, содержащие четверичные аммониевые группы. Первые способны к обмену анионов только в кислой среде, вторые— в кислой, нейтральной и щелочной средах.

В состав анионитов могут быть введены различные обменные анионы. В практике водоподготовки на электростанциях такими обменными анионами являются OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- . В зависимости от того, какой анион в данном анионите является обменным, различают следующие виды анионитов: $\text{R}+\text{OH}^-$, $\text{R}+\text{CO}_3^{2-}$, $\text{R}+\text{HCO}_3^-$, где символом R^+ обозначен нерастворимый в воде сложный радикал, включающий функциональную группу и играющий условно роль одновалентного катиона. При погружении анионита в воду происходит диссоциация его с образованием вокруг нерастворимого в воде ядра ионной атмосферы, состоящей из подвижных анионов OH^- , CO_3^{2-} или HCO_3^- , способных обмениваться на другие анионы (рис. 4.1).

В табл. 4.2 приведены основные показатели качества отечественных и некоторых зарубежных анионитов, применяемых в анионитных фильтрах обессоливающих установок на отечественных электростанциях.

Таблица 4.2

Показатели качества анионитов

Наименование марки анионита	Страна изготовитель	Функциональная группа	Диаметр зерна, мм	Насыпная плотность, т/м ³		Коэффициент	Обменная емкость, г-экв/м ³ *			Допустимая температура, °С
				сухого	влажного		по Cl-	По SO ₄	по SiO ₃ **	

АН-2Ф	РОС- СИЯ	=NH;= N	0,3—1,50		0,35	1,72	450	675	-	40
									-	
АН-18***	РОС- СИЯ	= N	0,3—1,60		0,49	1,39	880	1045	-	40
						1,42	1140	1780	-	40
Амберлайт IR-4В	США		0,3—0,85		0,40	1,43	340	1480	30	-
Вофатит М	ГЕРМ		0,3—0,85		0,46	1,71	800	1200	420	40
ЭДЭ-10П	РОС- СИЯ				0,45	1,90	-	-	400	60
		= N; =NH	0,3—0,85		0,39	1,58	800	-	300	50
АВ-17	РОС- СИЯ	N+R3	0,3—2,00		0,45	1,63	105	-		50
Амберлайт IRA-400		-N+R3	0,2—0,85		0,46	1,58	800	-	400	60
Амберлайт IRA-410	США	-N+R3	0,3—0,85		0,46	1,58	750	-	350	60
	США									

* При концентрации кислоты в исходном растворе 1,78 мг-экв/кг.

** До проскока 0,1 мг/кг SiO₃

***'При концентрации кислоты в исходном растворе 1,0 мг-экв/кг.

Качество анионитов определяется теми же показателями, что и катионитов. Из них основным показателем является рабочая обменная емкость. В противоположность катионитам, рабочая обменная емкость которых повышается с увеличением рН фильтруемой воды, рабочая обменная емкость анионитов тем больше, чем ниже величина рН, т. е. чем выше кислотность фильтруемой воды.

Так как сильноосновные аниониты в схемах полного химического обессоливания предназначены для обескремнивания, их обменная способность характеризуется рабочей кремнеемкостью, выраженной количеством грамм-эквивалентов HSiO₃⁻, которое может извлечь из воды 1 м³ набухшего анионита в результате обменной реакции. Рабочая

кремнеемкость сильноосновных анионитов зависит от величины рН воды, поступающей на анионитный фильтр, концентрации кремниевой кислоты в этой воде, удельного расхода щелочи на регенерацию, концентрации регенерирующего раствора, момента отключения фильтра на регенерацию, скорости фильтрования воды, природы обменного, температуры исходной воды и других факторов.

Из слабоосновных анионитов, выпускаемых отечественной промышленностью, наиболее пригоден для обессоливания воды анионит марки АН-18. Из новых сильноосновных анионитов наибольшее распространение получил анионит марки АВ-17. От слабоосновных анионитов он отличается тем, что содержит исключительно сильно диссоциированные активные аминогруппы четвертичного аммониевого основания. Анионит АВ-17 хорошо сорбирует слабые кислоты, в том числе кремниевую. Анионит АВ-17 механически прочен и химически стоек к кислотам и щелочам. Он применяется в основном для удаления из воды кремниевой кислоты в схемах полного химического обессоливания.

В табл. 4.1 и 4.2 приведены обменные емкости ионитов, которые определены при одинаковых лабораторных условиях. Они служат только для сравнения их между собой, но не могут быть использованы для технологических расчетов.

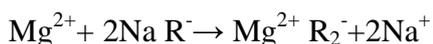
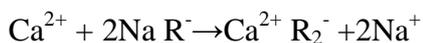
При проектировании водоподготовительных установок выбор расчетной обменной емкости следует производить по графикам, учитывающим влияние различных факторов на величину обменной емкости.

4.3. Физико-химические основы процессов ионного обмена

Натрий-катионирование

Умягчение воды путем натрий-катионирования заключается в фильтровании ее через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов катионы натрия.

При Na-катионировании жесткой воды происходит следующий катионный обмен:

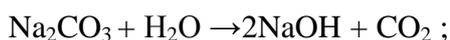
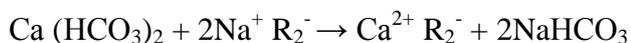


В результате приведенных реакций происходит более или менее полная замена катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде катионами натрия, вследствие чего остаточная жесткость натрий-катионированной воды снижается до 10мкг-экв/кг и ниже, щелочность и анионный состав не изменяются, а солесодержание ее несколько возрастает. Последнее объясняется тем, что, как видно из приведенных выше реакций, два катиона Na^+ заменяют в воде один катион Ca^{2+} или

один катион Mg^{2+} , т. е. 23 весовые части натрия заменяют 20 весовых частей кальция или 12,16 весовой части магния, где 23; 20 и 12,16 — эквивалентные веса соответственно натрия, кальция и магния.

Не все катионы извлекаются из растворов катионитами с одинаковой интенсивностью. Для катионитов справедливым является следующий ряд катионов: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+$, в котором каждый предыдущий катион извлекается из воды катионитом в результате обменной реакции с катионом катионита более интенсивно и в большем количестве, чем последующий. С другой стороны, каждый последующий катион приведенного выше ряда вытесняется из катионита предыдущим катионом, если они находятся в растворе в сопоставимых концентрациях. Отсюда следует, что при катионировании растворов, содержащих разноименные катионы в концентрациях, соответствующих природным пресным водам, наблюдаются неодновременность проскока в фильтрат катионов разной природы и способность одних катионов вытеснять другие, поглощенные ранее катионитом.

Основным недостатком натрий-катионирования является превращение карбонатной жесткости воды в бикарбонат натрия, обуславливающий высокую натриевую щелочность котловой воды, так как в парогенераторе бикарбонат натрия превращается в карбонат и гидроокись натрия:



Процесс умягчения воды методом катионного обмена изображен графически на рис. 4.2. Линия ГД соответствует величине жесткости исходной воды. Кривая АБД показывает зависимость остаточной жесткости умягченной воды от количества ее, пропущенного через фильтр. При фильтровании воды через катионит от плоскости аб (рис. 4.2,а) до некоторой плоскости а₀б₀ происходит ее умягчение. Слой катионита абб₀а₀, в котором происходит умягчение, называется работающим слоем или зоной умягчения. По мере истощения верхние слои катионита перестают умягчать воду. Вместо них вступают в работу свежие слои катионита, расположенные под работающим слоем, и зона умягчения постепенно опускается. Через некоторое время после начала работы фильтра в слое катионита образуются три зоны: истощенного 1, работающего 2 и свежего 3 катионита (рис. 4.2,б).

В начале работы фильтра остаточная жесткость умягченной воды будет весьма малой и

постоянной (линия

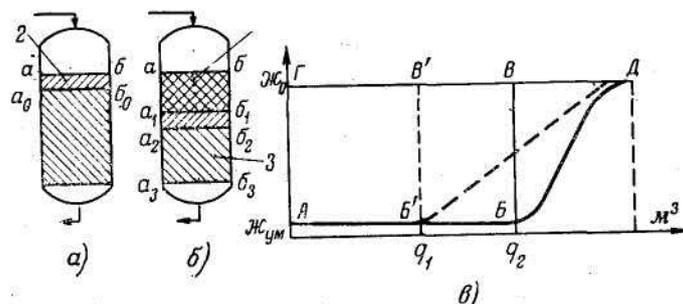


Рис. 4.2. График умягчения воды в катионитном фильтре

1 — истощенный катионит; 2 — зона умягчения; 3 — свежий катионит.

В начале работы фильтра остаточная жесткость умягченной воды будет весьма малой и постоянной (линия АБ на рис. 4.2,в) до момента совмещения нижних границ зоны умягчения a_2b_2 и слоя катионита a_3b_3 . С момента совмещения этих плоскостей начинается «проскок» катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и увеличение остаточной жесткости фильтрата (кривая БД) до жесткости исходной воды в точке Д при полном истощении катионита.

Площадь АБВГ, эквивалентная количеству катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , поглощенных катионитом за рабочий цикл, и равная $(Ж_0 - Ж_{ум}) < q_2$, является рабочей емкостью фильтра E_p , т. е. всего объема катионита, загруженного в фильтр, где $Ж_0$ — жесткость исходной воды, г-эquiv/м³; $Ж_{ум}$ — жесткость умягченной воды, г-эquiv/м³; q_2 — количество умягченной воды, пропущенной через фильтр за рабочий цикл, м³.

Так как $Ж_{ум}$ гораздо меньше, чем $Ж_0$, то ею можно пренебречь. Тогда $E_p = Ж_0$. Если величину E_p разделить на объем загруженного в фильтр катионита в набухшем состоянии, равный $v = fh$, получим формулу для определения рабочей обменной емкости катионита

E_p :

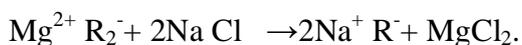
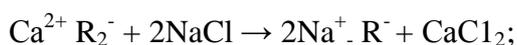
$$E_p = Ж_0 q_2 / fh, \text{ г-эquiv/м}^3,$$

где f — площадь поперечного сечения фильтра, м²; h — высота загрузки катионита, м.

Площадь АБДГ (рис. 4.2,в) эквивалентна полной обменной емкости катионитного фильтра. Площадь БВД характеризует обменную емкость зоны умягчения, оставшуюся неиспользованной, которая называется остаточной. Она минимальна в том случае, когда ограничивающие зону умягчения плоскости a_1b_1 и a_2b_2 горизонтальны. В действительности, как показывает опыт эксплуатации промышленных катионитных фильтров, зона умягчения

ограничивается искривленными поверхностями, при которых проскок катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} начинается преждевременно вследствие гидравлического перекоса. На кривой истощения катионита (рис. 4.2,в) этому моменту соответствует точка Б'. В результате этого величина используемой емкости поглощения (площадь АБ'В'Г) будет меньше, а остаточная емкость (площадь Б'В'Д) будет больше, чем площадки АБВГ и БВД. После того как рабочая обменная емкость E_p полностью исчерпана, и значительная часть обменных катионов заменена катионами кальция и магния, катионит истощается и теряет способность умягчать воду.

Для восстановления рабочей обменной емкости катионита необходимо извлечь из него задержанные катионы, заменив их обменными катионами. Процесс восстановления обменной емкости истощенного катионита называется его регенерацией. **Регенерация истощенного Na-катионита достигается** фильтрованием через его слой **раствора поваренной соли (NaCl)**. Вследствие относительно большой концентрации катионов натрия в регенерационном растворе происходит замена ими помещенных ранее катионов кальция и магния. Протекающие при этом реакции могут быть выражены следующими уравнениями:



Поваренная соль применяется для регенерации в основном вследствие ее доступности, а также вследствие того, что получающиеся при этом хорошо растворимые CaCl_2 и MgCl_2 легко удаляются с регенерационным раствором и отмывочной водой. В процессе регенерации при фильтровании раствора NaCl сверху вниз через истощенный катионит наиболее полный обмен катиона натрия на содержащиеся в катионите катионы кальция и магния происходит в верхних слоях загрузки фильтра. При пропускании через фильтр раствора NaCl в последнем возрастает концентрация вытесняемых из катионита катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и снижается концентрация катионов Na^+ .

Увеличение концентрации противоионов (в данном случае Ca^{2+} и Mg^{2+}) в регенерационном растворе подавляет диссоциацию истощенного катионита и ослабляет процесс ионного обмена. Возникающий при этом противоионный эффект тормозит реакцию регенерации, в результате чего по мере движения регенерирующего раствора в нижние слои катионита регенерация последнего протекает менее полно и некоторое количество катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} остается невытесненным из нижних слоев катионита. Для устранения этого недостатка можно пропускать через катионит все новые свежие порции раствора реагента.

Но это вызовет значительное увеличение удельного расхода поваренной соли и повышение стоимости обработки воды. Поэтому ограничиваются однократным пропуском регенерационного раствора с количеством соли, превышающим в 3,0—3,5 раза стехиометрический расход, что обеспечивает относительно удовлетворительную регенерацию катионита.

При пропускании через такой отрегенированный фильтр сверху вниз умягчаемой жесткой воды, содержащей катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , она сначала приходит в соприкосновение с наиболее хорошо отрегенированными слоями катионита, молекулы которого содержат в своей атмосфере почти исключительно катионы натрия. Поэтому в верхних слоях катионита катионный обмен протекает достаточно полно и умягчаемая вода содержит минимальное остаточное количество катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Однако по мере продвижения в нижние слои Na-катионита умягчаемая вода в результате обменных реакций обогащается катионами натрия. В этих условиях в результате противоионного эффекта процесс умягчения воды тормозится, и некоторое количество катионов кальция и магния остается в умягченной воде, которая вследствие этого имеет некоторую остаточную жесткость. Этот противоионный эффект, мало ощутимый для мягких вод, становится заметным препятствием для глубокого умягчения сильно минерализованных вод, у которых вследствие замены катионов кальция и магния катионами натрия создаются высокие концентрации этого противоиона, снижающие эффект умягчения воды.

Следовательно, как полнота регенерации катионита снижается по направлению движения регенерационного раствора, так снижается и глубина умягчения воды, фильтруемой в том же направлении.

Если же регенерационный раствор и умягчаемую воду пропускать в разных направлениях, последняя перед выходом из фильтра соприкасается с наиболее хорошо отрегенированными слоями катионита, благодаря чему обеспечивается более глубокое умягчение воды. **Такой метод противоточного катионирования** позволяет значительно снизить расход реагентов на регенерацию катионита, приближаясь к стехиометрическим соотношениям обменивающихся катионитов, не снижая при этом глубины умягчения воды.

Умягчение воды путем Na-катионирования применимо для вод с относительно малой карбонатной жесткостью, превращение которой в бикарбонат натрия не вызывает чрезмерного увеличения продувки парогенераторов, а также не создает опасной для парогенераторов повышенной относительной щелочности котловой воды.

Для более глубокого умягчения воды, а также в целях экономии соли и увеличения продолжительности фильтроцикла применяется **двухступенчатое Na-катионирование**. В этом случае в фильтрах первой ступени вода подвергается умягчению до остаточной жесткости 0,05—0,2 мг-экв/кг при обычных скоростях фильтрования (15—20 м/ч). Затем умягченная вода пропускается через фильтры второй ступени катионитной установки, в которой жесткость предварительно умягченной воды удается снизить до 0,03—0,01 мг-экв/кг.

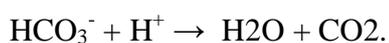
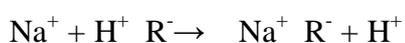
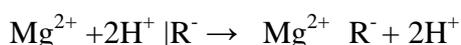
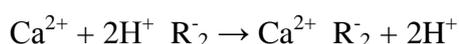
Незначительное содержание удаляемых катионов в воде, поступающей на фильтры второй ступени, позволяет осуществлять фильтрование через них воды с большей скоростью фильтрования (30—50 м/ч). Кроме указанных выше достоинств двухступенчатого Na-катионирования, наличие фильтров второй ступени создает своего рода барьер, препятствующий «проскоку» удаляемых катионов при различного рода случайных отклонениях в условиях работы фильтров первой ступени (несвоевременное отключение на регенерацию, недостаточная отмывка после регенерации, нарушение гидравлического режима, приводящее к гидравлическому перекоосу и увеличенному проскоку удаляемых катионов в фильтрат первой ступени). Поэтому Na-катионитные фильтры второй ступени часто называют барьерными фильтрами.

При наличии барьерных фильтров упрощается эксплуатация установки, так как катионитные фильтры первой ступени могут отключаться на регенерацию не по проскоку, ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , требующему тщательного контроля жесткости воды после этих фильтров, а по количеству воды, пропущенной через них. Небольшое повышение жесткости воды после фильтров первой ступени неопасно, так как она будет задержана барьерными фильтрами.

Водород-катионирование

Обработка воды путем водород-катионирования состоит в фильтровании ее через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов катионы водорода.

При H-катионировании обрабатываемой воды протекают следующие реакции:



В результате приведенных реакций общая жесткость Н-катионированной воды снижается до 10 мкг-экв/кг и ниже, а карбонатная жесткость полностью удаляется, вследствие чего происходит снижение солесодержания и устранение щелочности воды. Так как в процессе Н-катионирования все катионы в воде заменяются катионами водорода, то присутствующие в растворе сульфаты, хлориды и нитраты кальция, натрия и других катионов преобразуются в свободные минеральные кислоты (серную, соляную, азотную, кремниевую).

Общая кислотность Н-катионированной воды при этом равна сумме содержащихся в воде анионов минеральных кислот SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- и др. и для вод, не содержащих катионы Na^+ , может быть принята равной некарбонатной жесткости воды. Ввиду того, что катионированная вода является кислой, непригодной для питания парогенераторов Н-катионирования всегда сочетают с Na-катионированием или анионированием, что дает возможность нейтрализовать кислотность и снизить щелочность обработанной воды.

На рис. 4.3 изображен графически процесс Н-катионирования раствора, содержащего катионы кальция и натрия (при одноименном анионе с целью исключения влияния его на реакцию катионного обмена). Процесс Н-катионирования в данном случае можно разделить

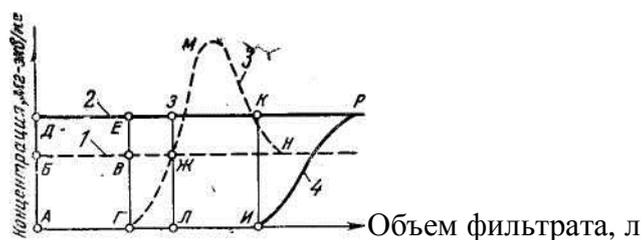


Рис. 4.3. Процесс Н-катионирования раствора, содержащего катионы кальция и натрия

1 — концентрация катионов натрия в исходном растворе; 2 — концентрация катионов кальция в исходном растворе; 3 — концентрация катионов натрия в фильтрате; 4 — концентрация катионов кальция в фильтрате,

условно на четыре стадии: 1) полное поглощение обоих катионов из фильтруемого раствора (А—Г); 2) пропуск в фильтрат катиона натрия и нарастание его концентрации в фильтрате до концентрации в исходном растворе (Г—Ж); 3) вытеснение катионом кальция поглощенного ранее катиона натрия в фильтрат (Ж—М—Н); 4) пропуск в фильтрат катиона кальция с увеличением его концентрации в фильтрате до концентрации в исходном растворе (И—Р).

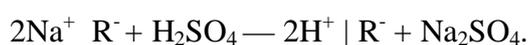
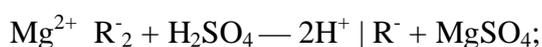
Рабочая обменная емкость Н-катионитов зависит также от схемы подготовки воды, что можно установить из дальнейшего рассмотрения рис. 4.3. При глубоком и полном химическом обессоливании, когда требуется отключение Н-катионитного фильтра на регенерацию в момент проскока катиона натрия, рабочая обменная емкость Н-катионита будет определяться суммой площадей АБВГ и АДЕГ. Первая из них эквивалентна количеству катионов натрия, поглощенных Н-катионитом к моменту проскока их в фильтрат, а вторая — количеству катионов кальция, поглощенных Н-катионитом к этому же моменту. Если отключение Н-катионитного фильтра на регенерацию производится в момент, когда содержание катионов натрия в фильтрате равно их концентрации в исходной воде (один из случаев частичного обессоливания), рабочая обменная емкость Н-катионита эквивалентна сумме площадей АБЖГ и АДЗЛ. При умягчении воды путем комбинированного Н- и Na- катионирования, позволяющего отключать Н-катионитные фильтры на регенерацию в момент проскока солей жесткости, в частности катиона Ca^{2+} , рабочая обменная емкость Н-катионита определяется площадью АДКИ.

На рабочую обменную емкость катионита оказывают влияние также анионный состав воды и величина его общего солесодержания. Влияние этих факторов проявляется в различной степени для одного и того же катионита при Н- и Na-катионировании, а также для различных катионитов. Если при Na-катионировании анионный состав не оказывает существенного влияния на рабочую обменную емкость сульфогля, то при Н-катионировании он приобретает решающее значение.

При повышении солесодержания исходной воды с 1 до 15 мг-экв/кг рабочая обменная емкость катионита КУ-2 снижается примерно на 14%, а катионита КУ-1 примерно на 27%.

Регенерация истощенного Н-катионита обычно осуществляется фильтрованием через его слой 1,0 — 1,5%-ного раствора серной кислоты. При большей концентрации серной кислоты появляется опасность обрастания зерен Н-катионита отложениями сульфата кальция из-за сравнительно малой растворимости последнего (загипсование), следствием этого является безвозвратная потеря катионитом ионообменной способности.

Протекающие в процессе регенерации реакции могут быть выражены следующими уравнениями:



Для обеспечения большей полноты регенерации Н-катионита применяется расход серной кислоты в количестве, превышающем в 1,25— 1,5 раза стехиометрический, что обеспечивает вполне удовлетворительную регенерацию катионита.

При умягчении воды Н-катионитные фильтры выключаются на регенерацию при появлении проскока катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , т. е. при повышении жесткости фильтрата, а при химическом обессоливании—при появлении проскока катионов Na^+ , т. е. при снижении кислотности фильтрата.

Иногда применяется **«голодная» регенерация Н-катионитных фильтров**. В этом случае при катионировании происходит не глубокое умягчение исходной воды, а разрушение ее карбонатной щелочности без образования кислого фильтрата. Это достигается тем, что фильтры регенерируются таким количеством кислоты, которого недостаточно для вытеснения всех катионов, ранее поглощенных из воды. Это приводит к расположению в верхних частях фильтрующего слоя катионита с обменным катионом водорода, а в нижних — с обменными катионами кальция и магния. Прошедшая через такой фильтр вода не содержит сильных кислот и имеет незначительную щелочность (порядка 0,6—0,8 мг-экв/кг). Последующим фильтрованием Н-катионированной воды после удаления из нее свободной углекислоты через две ступени Na-катионитных фильтров достигается необходимая глубина ее умягчения (не больше 5 мкг-экв/кг).

Для более полного вытеснения поглощенных, катионитом ионов рекомендуется производить ступенчатую регенерацию Н-катионита: сначала 1%-ным раствором серной кислоты, а затем, когда основная масса катионов кальция и магния уже вытеснена и опасности «гипсования» уже нет, более крепким (5—6%) раствором кислоты.

Обычно для регенерации истощенного Н-катионита применяется серная кислота, так как она дешевле и удобнее при перевозке, хранении и применении, чем соляная, хотя последняя также пригодна для регенерации Н-катионита, например, при высоком содержании Na в исходной воде. Концентрация раствора HCl для регенерации обычно составляет 5—6% в связи с тем, что она не дает при регенерации соединений, малорастворимых в воде.

Анионирование

Анионирование воды производится с целью обмена содержащихся в ней анионов на обменные ионы анионита. На слабоосновные анионитные фильтры вода поступает после Н-катионитных фильтров, поэтому кислотность воды перед анионированием равна сумме концентраций анионов сильных кислот SO_4^{2-} , Cl и NO_3^- (мг-экв/кг) в воде, поступающей на

обессоливание. Анионирование Н-катионированной воды применяется в схемах химического обессоливания воды. В этом случае в качестве обменных ионов используются такие, которые с катионом водорода образуют воду или свободную углекислоту, удаляемую из воды путем декарбонизации или термической деаэрации. К таким обменным анионам относятся OH^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- .

Слабоосновные аниониты при анионировании способны обменивать свои активные обменные анионы только на анионы сильных кислот (SO_4^{2-} , Cl^- и NO_3^-), для удаления которых из воды они и применяются. Например:



В результате проведенных реакций анионирования Н-катионированной воды общее солесодержание ее снижается до 50—100 мкг/кг.

Слабоосновные аниониты характеризуются неодинаковой способностью к поглощению различных анионов; для большинства из них справедливым является следующий ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, в котором каждый предыдущий анион поглощается более активно и в большем количестве, чем последующий. Так, например, рабочая обменная емкость по аниону SO_4^{2-} на 40—50% больше, чем по аниону Cl^- . А это значит, что анион Cl^- проскакивает в фильтрат раньше, чем анион SO_4^{2-} . Поэтому в схемах полного химического обессоливания анионитные фильтры первой ступени (слабоосновные) приходится выключать на регенерацию по проскоку в фильтрат аниона Cl^- . При частичном же обессоливании воды, когда, в ней допускается относительно высокое остаточное солесодержание, рабочую обменную емкость слабоосновного анионита SO_4^{2-} можно существенно увеличить, выключая анионитный фильтр на регенерацию в момент проскока в фильтрат анионов, если содержание аниона Cl^- в частично обессоленной воде не превышает допустимого.

Анионы слабых кислот (HSiO_3^- , HCO_3^- и др.) не вступают в обменные реакции со слабоосновными анионитами. Сильноосновные аниониты способны извлекать из воды все содержащиеся в ней анионы как сильных, так и слабых кислот. Однако сильноосновные аниониты значительно дороже слабоосновных; поэтому они применяются главным образом для поглощения анионов кремниевой кислоты в установках для полного химического обессоливания и обескремнивания воды:



Кремнесодержание воды, пропущенной через сильноосновный анионитный фильтр, в пересчете на SiO_3^{2-} снижается до 20 мкг/кг и ниже в зависимости от режима работы фильтра. Глубокое обескремнивание и высокая кремнеемкость анионитов достигаются лишь при определенных значениях pH фильтруемой воды. Лучшие результаты получаются в том случае, когда в исходной воде находится сама кремниевая кислота, а не ее соли. В результате обмена активного аниона с анионом кремниевой кислоты происходит полное обескремнивание воды:



Пропускание раствора соли кремниевой кислоты сопровождается появлением в фильтруемой воде гидроксильного иона (противоиона), тормозящего процесс поглощения иона кремниевой кислоты:



Образование гидроксильного противоиона сказывается как на остаточной концентрации кремниевой кислоты в фильтрате, так и на величине кремнеемкости анионита. Например, при фильтровании воды, содержащей 10 мг/кг SiO_3^{2-} в виде H_2SiO_3 , кремнеемкость анионита в 2,5 раза больше, чем при фильтровании раствора Na_2SiO_3 с таким же содержанием SiO_3^{2-} . Поэтому для глубокого обескремнивания воды важно наиболее полное удаление из нее всех катионов, в том числе и катиона натрия, до поступления ее на сильноосновные анионитные фильтры.

Рабочая кремнеемкость в значительной степени зависит также от концентрации кремниевой кислоты в исходной воде и концентрации HSiO_3^- в фильтрате в момент отключения фильтра на регенерацию, а именно: она тем выше, чем выше концентрация кремниевой кислоты в исходной воде перед сильноосновным анионитным фильтром и допускаемый проскок кремниевой кислоты в фильтрат.

После замены обменных анионов анионами растворенных в воде электролитов анионит истощается и теряет способность обменивать ионы. Регенерация анионита достигается фильтрованием через слой истощенного анионита растворов NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 или NH_4OH .

Расход щелочи для регенерации слабоосновных анионитов достаточен в двукратном количестве против стехиометрического, т. е. 2 г-экв/г-экв. Отмывку анионитов и при-

готовление регенерационного раствора следует производить на Н-катионированной воде.

Сильноосновные аниониты регенерируются 4%-ным раствором едкого натра. Использование для этой цели бикарбоната натрия или соды невозможно вследствие недостаточно глубокой регенерации ими анионита и увеличения концентрации противоиона (HCO_3^- , CO_3^{2-}) в процессе анионирования воды.

Эффект глубокого обескремнивания достигается лишь при больших расходах едкого натра на регенерацию анионита. Для большинства сильноосновных анионитов удельный расход едкого натра на регенерацию превосходит стехиометрический в несколько раз. Например, для анионита АВ-17 он составляет 500 г/г-экв или 12,5 г-экв/г-экв, а для анионита ЭДЭ-10П 760 г/г-экв или 19 г-экв/г-экв. Путем повторного использования регенерационных и отмывочных вод после регенерации сильноосновного анионита для регенерации слабоосновного анионита общий удельный расход щелочи на регенерацию анионитов может быть снижен до 70—80 г/г-экв всех поглощенных анионов.

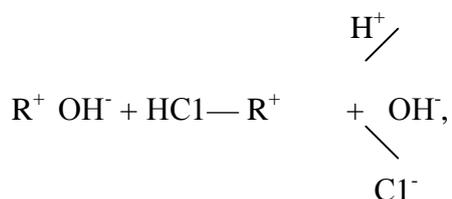
На глубину обескремнивания воды и на кремнеемкость анионитов оказывают также влияние следующие факторы: концентрация регенерационного раствора, начальная концентрация HSiO_3^- в Н-катионированной воде, скорость фильтрования воды, содержание других анионов и свободной CO_2 , а также солей в Н-катионированной воде.

Некоторые аниониты с течением времени «стареют» вследствие окисления их растворенным в воде кислородом и загрязнения органическими веществами. В стареющих анионитах изменяются их технологические качества и снижается рабочая обменная емкость.

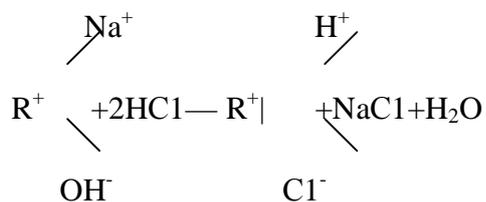
Как правило, анионит должен поглощать из воды только анионы кислот, не вступая при этом в ионный обмен с катионами. Если же в анионите в результате окисления появляются активные группы, способные к катионному обмену, анионит приобретает способность поглощать из воды не только анионы кислот, но и катионы водорода, т. е. становится амфотерным. В этом случае вместо обычной реакции, например, с соляной кислотой



протекает следующая реакция:



При последующем фильтровании через анионит Н-катионированной воды происходит обогащение фильтрата солями:



Для того чтобы предотвратить загрязнение анионитов органическими веществами, необходимо тщательно очищать от них воду перед подачей ее на анионитные фильтры. Кроме коагуляции, это достигается дополнительным фильтрованием обессоливаемой воды через активированный уголь. Недостаток активированного угля как сорбента органических веществ состоит в малой емкости его по органическим веществам и сложности регенерации.

В последнее время освоено промышленное производство стойких против окисления нестареющих макросетчатых анионитов, обладающих способностью поглощать органические вещества, не снижая при этом заметно ионообменной способности. Удаление сорбированных органических веществ из высокопористых анионитов достигается периодической промывкой их горячим раствором поваренной соли или другими реагентами.

4.4. Оборудование ионообменных водоподготовительных установок **Ионитные фильтры**

Основными элементами ионообменных водоподготовительных установок являются ионитные фильтры, аналогичные по устройству осветительным фильтрам.

Ионитные фильтры по принципу действия подразделяются на четыре типа: а) катионитные; б) анионитные; в) смешанного; г) непрерывного действия.

Фильтры смешанного действия подразделяются в свою очередь на насыпные с внутренней и с внешней регенерацией и намывные. По способу выполнения технологических операций ионитные фильтры делятся на: а) параллельноточные, в которых обрабатываемая вода и регенерационный раствор пропускаются через фильтр в одном направлении; б) противоточные, в которых воды и регенерационный раствор пропускаются

через фильтр в противоположных направлениях. Кроме того, различают фильтры первой, второй и третьей ступени. По конструктивному оформлению различают одноэтажные и двухэтажные ионитные фильтры. В последних в одном корпусе объединяются два фильтра, имеющие раздельное управление. Кроме вертикальных ионитных фильтров, иногда применяются горизонтальные ионитные фильтры.

Н-катионитны фильтры I, II и III ступеней представляет собой цилиндрический корпус со сферическими днищами, рассчитанный на рабочее давление 6 кгс/см² и пробное давление 9 кгс/см². Внутри фильтра на нижнем днище из кислотостойкого бетона расположено щелевое дренажное устройство, служащее для равномерного отвода воды по всему сечению фильтра. Дренажное устройство выполняется из нержавеющей стали в виде трубок, отходящих от центрального сборного коллектора, отверстия в которых сверху прикрыты полукожухами. Трубки на половину своего диаметра залиты бетоном. Вверху фильтра расположено тарельчатое распределительное устройство, выполненное из нержавеющей стали. Внутренняя поверхность фильтра имеет кислотостойкое покрытие. Все трубопроводы, работающие в условиях кислой среды, выполнены из нержавеющей стали или представляют собой кислотостойкие винипластовые трубы либо стальные гуммированные или покрытые изнутри кислотостойкими лаками трубы. Кислотоупорные мембранные вентили также покрываются перхлорвиниловым лаком или гуммируются резиной, а вся мелкая арматура выполняется из нержавеющей стали.

На рис. 4.4 представлена конструкция фильтра типа ФИПа I.(прямоточный первой ступени). Фильтр состоит из цилиндрического корпуса с эллиптическими верхним и нижним днищами, верхнего и нижнего дренажно-распределительных устройств, трубопроводов с арматурой и контрольно-измерительных приборов, расположенных по фронту фильтра. Нижнее распределительное устройство, служащее для удержания ионита, отвода фильтрата и распределения взрыхляющей воды, монтируется на бетонной подушке или размещается по типу «копирующие дно». Верхнее распределительное устройство служит для равномерного распределения исходной воды и регенерационных потоков по слою ионита, а также для отвода взрыхляющей воды. Система трубопроводов и арматуры, подключенных к фильтру, обеспечивает проведение всех необходимых технологических операций при его эксплуатации.

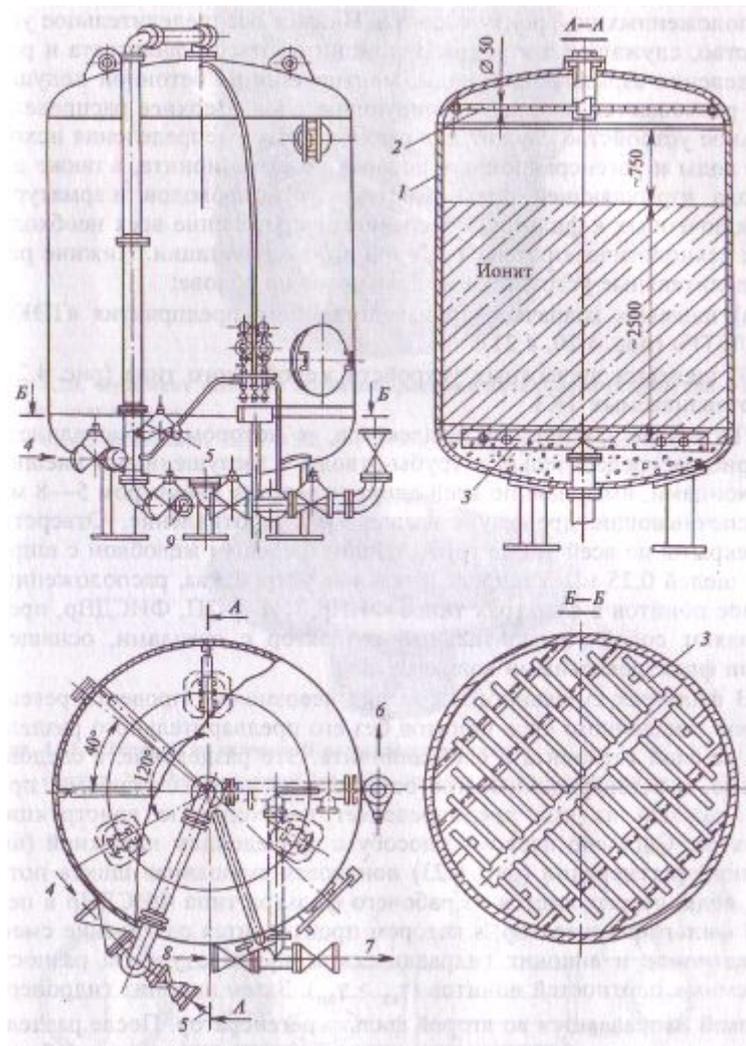


Рис. 4.4. Конструкция фильтра типа ФИПа1

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

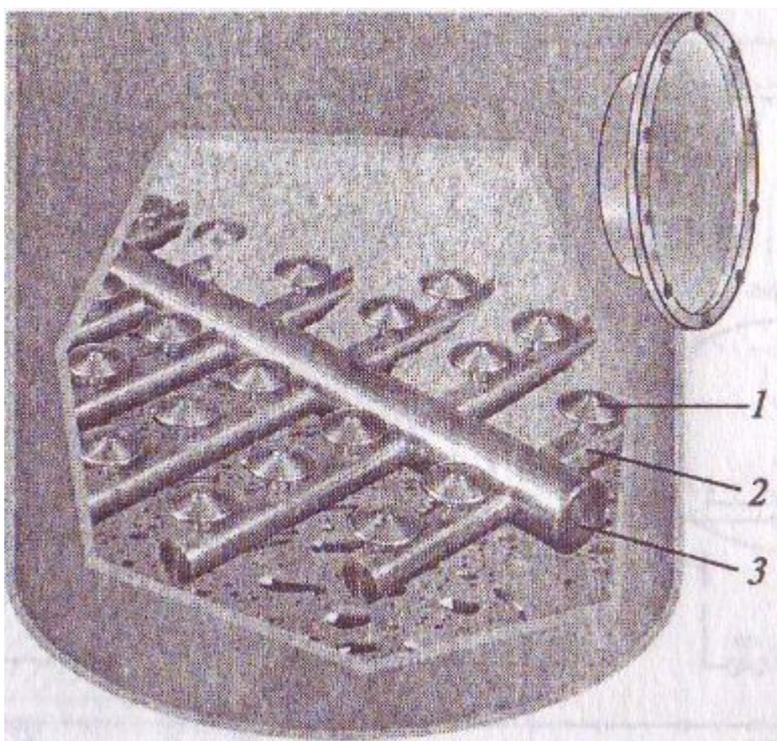


Рис. 4.5. Фрагмент нижнего дренажно-распределительного устройства с щелевыми колпачками

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

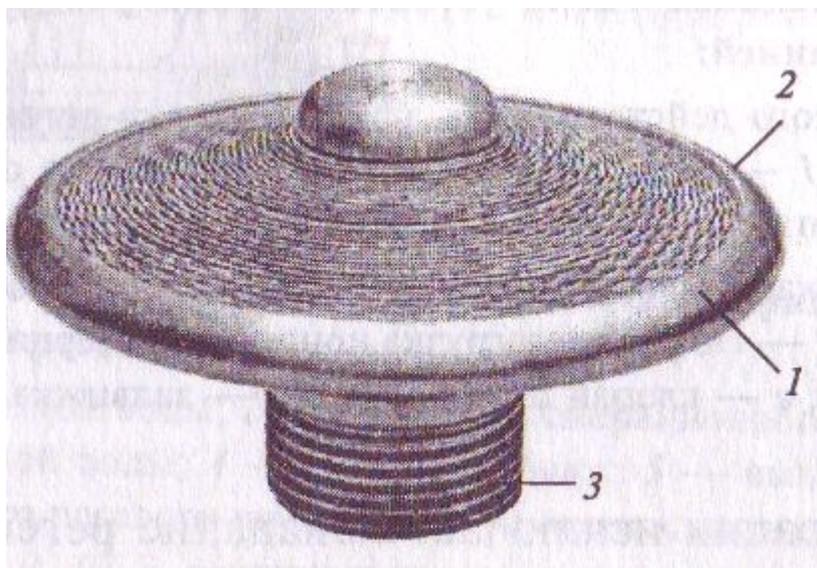


Рис. 4.6. Щелевой колпачок из нержавеющей стали

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

Фильтр имеет верхний и нижний люки для установки и монтажа внутренних устройств, ремонта и ревизии состояния фильтра в условиях эксплуатации, а также воздушник для удаления воздуха и снятия давления с фильтра.

Фильтр загружен катионитом, высота слоя которого составляет в фильтрах I ступени 2—2,5 м, в фильтрах II и III ступеней 1,5 м. Размер рабочих зерен составляет для фильтров I ступени 0,5—1,2 мм и для фильтров II и III ступеней 1—1,5 мм.

Со стороны фронта фильтра имеются трубопроводы для подвода и отвода обрабатываемой воды, подвода и спуска промывочной воды, спуска первых порций фильтрата и подвода регенерационного раствора. Фильтр снабжен контрольно-измерительными приборами: расходомером со счетчиком на трубопроводе подачи воды в фильтр и двумя манометрами на входе и выходе воды из фильтра.

Конструкции одноэтажных натрий-катионитных и анионитных фильтров аналогичны рассмотренным.

Двухэтажный катионитный фильтр является одним из возможных вариантов вертикального катионитного фильтра большой производительности. Он представляет собой два фильтра диаметром 3,4 м, объединенных в одном корпусе с внутренним сферическим днищем, разделяющим оба фильтра. Ввиду ограничения габаритов высота слоя катионита в каждой части фильтра уменьшается до 2 м. Применение двухэтажных катионитных фильтров позволяет снизить расход металла на изготовление оборудования водоподготовительных установок и получить экономию в объеме помещения для размещения фильтров.

Расход реагента существенно снижается, а качество фильтрата повышается при применении **противоточной регенерации** ионитного фильтра, схема которого приведена на рис. 4.7.

Конструкция фильтра, изготавливаемого на ТКЗ, предусматривает, кроме верхнего и нижнего распределительных устройств, также среднее и блокирующее РУ, расположенные соответственно на глубине 0,3 м и у входной поверхности слоя ионита. Среднее распределительное устройство предназначено для равномерного сбора отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды, подаваемых через нижнее (80%) и блокирующее (20%) РУ. Блокирующее РУ служит для подвода раствора реагента или отмывочной воды, используемых для регенерации и зажатия блокирующего слоя ионита.

Взрыхлению подвергается только блокирующий слой ионита, а через 10—20 фильтроциклов взрыхляется весь слой.

Промежуточным вариантом между противоточной и прямоточной регенерациями является двухпоточно-противоточная регенерация, осуществляемая в фильтре, представленном на рис. 4.8. Среднее РУ фильтров, загруженных анионитом или катионитом, заглублено в них на 0,6 и 1,0 м соответственно.

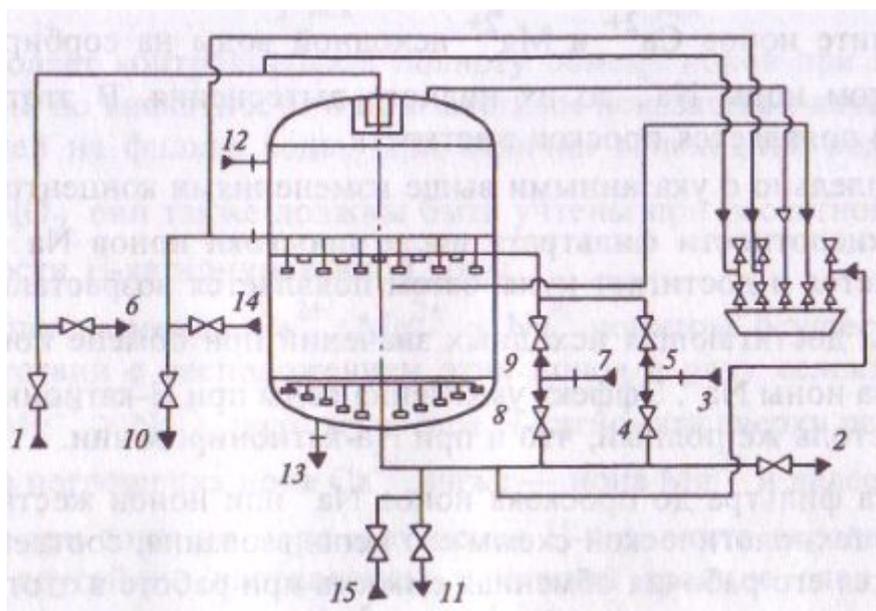


Рис. 4.7. Схема противоточного ионитного фильтра типа ФИПр

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

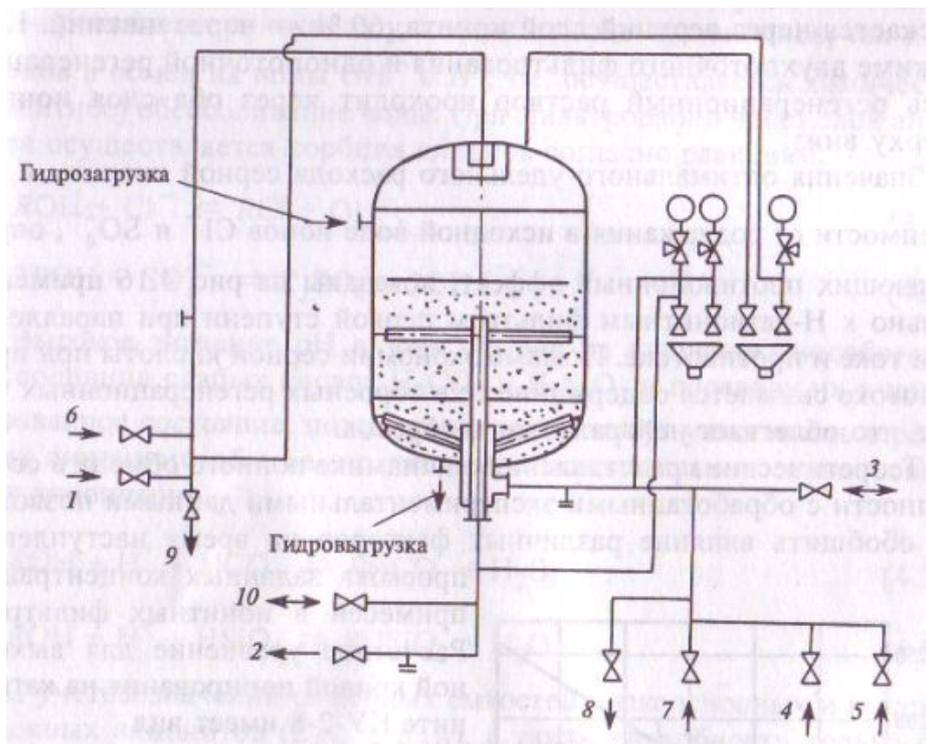


Рис. 4.8. Схема двухпоточно-противоточного ионитного фильтра типа ФИПр-2П

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

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

Фильтрование исходной воды производится снизу вверх, в результате чего покидающая

фильтр через верхнюю дренажную систему обработанная вода приходит в соприкосновение с наиболее хорошо отрегенированным слоем ионита '. При этом достигается более глубокий ионный обмен и, что особенно важно, заметно снижается удельный расход реагента на регенерацию ионита до значений, близких к стехиометрическому (теоретическому) количеству, без ухудшения глубины ионирования, но с некоторым понижением (примерно на 20%) обменной емкости ионитов.

Возможно и противоположное направление потоков, т. е. регенерационного раствора снизу вверх, а обрабатываемой воды сверху вниз.

Для **ступенчато-противоточного** ионирования применяется двухэтажный фильтр с глухой поперечной перегородкой, в котором требуемый объем ионита разделен на две неравные части: в верхнюю секцию фильтра загружается 70—75% ионита, в нижнюю 25—30%. Регенерация обеих секций осуществляется одновременно при истощении ионита в нижней части. При этом все количество реагента, необходимое для регенерации обеих секций, пропускается сверху вниз через нижнюю секцию, а затем, после сброса первых регенерационных вод в канализацию, через верхнюю секцию. При этих условиях удельный расход регенерирующего реагента в нижней секции превышает в 4—5 раз стехиометрический, что обеспечивает достаточно полное удаление ионов, задержанных при фильтровании обрабатываемой воды. Ионирование воды осуществляется путем последовательного фильтрования воды сначала через верхнюю секцию с большим количеством ионита снизу вверх, а затем через нижнюю секцию с меньшим количеством ионита сверху вниз. Аналогично противоточным фильтрам покидающая нижнюю секцию вода соприкасается с наиболее отрегенированным ионитом, что значительно улучшает эффект ионирования и снижает расход регенерирующего реагента на 40—50%. Применение ступенчато-противоточного принципа для анионирования позволяет значительно уменьшить потребность в дорогостоящей и дефицитной гидроокиси натрия.

Ионитный фильтр смешанного действия (ФСД) (рис. 4.9) загружается катионитом и анионитом, которые после их отдельной регенерации соответственно кислотой и щелочью тщательно перемешиваются путем подачи в фильтр снизу вверх сжатого воздуха. При пропускании через ФСД воды происходит глубокое обессоливание и обескремнивание воды благодаря наличию в нем огромного числа ступеней Н- и ОН-ионирования. Чтобы осуществить регенерацию истощенного ФСД, необходимо произвести разделение ионитов путем взрыхляющей промывки водой снизу вверх.

ФСД применяются при обессоливании и обескремнивании конденсатов, а также в

качестве барьерных фильтров на установках, обессоливающих природные воды. Периодическое разделение ионитов для регенерации и последующее перемешивание их предъявляют особые требования к физической характеристике загруженных в эти фильтры ионитовых материалов (механическая прочность, различие в плотностях ионитов, форма частиц и пр.). Наиболее подходящими для загрузки ФСД являются катионит КУ-2 и анионит АВ-17.

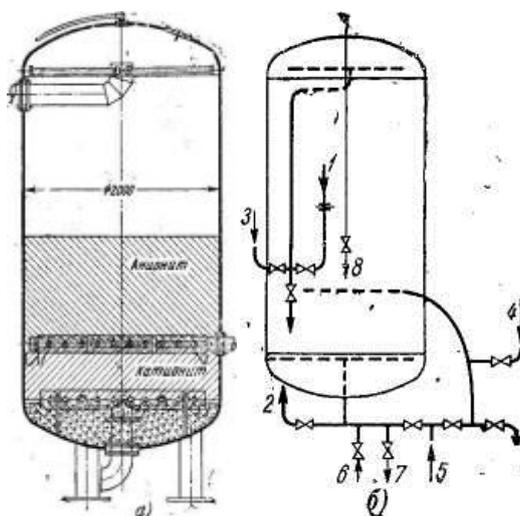


Рис. 4.9. Ионитный фильтр смешанного действия

а — продольный разрез; б — схема фронта; 1 — вход обрабатываемой воды; 2 — выход обработанной воды; 3 — подвод раствора щелочи; 4 — подвод раствора кислоты; 5 — подвод осветленной воды; 6 — подход сжатого воздуха; 7 — выход отмывочной воды; 8 — отвод воздуха

В фильтре расположено три распределительных устройства. Верхнее распределительное устройство служит для подвода исходной воды, подачи регенерационного раствора щелочи и воды на отмывку, а также для отвода в дренаж воды при взрыхлении загрузки. Среднее распределительное устройство служит для подачи регенерационного раствора кислоты и вывода отработанного регенерационного раствора щелочи. Нижнее распределительное устройство предназначается для вывода обессоленной воды и отработанного раствора кислоты, а также для подачи в фильтр воды для разделения ионитов и воздуха для их перемешивания. Коммуникация фронта фильтра позволяет ВО время регенерации одного из ионитов пропускать через другой (не регенерируемый в это время) попит блокирующую

воду с малым расходом для предотвращения попадания раствора щелочи в катионит или кислоты в анионит.

В последние годы широкое применение получили ФСД с выносной («внешней»)

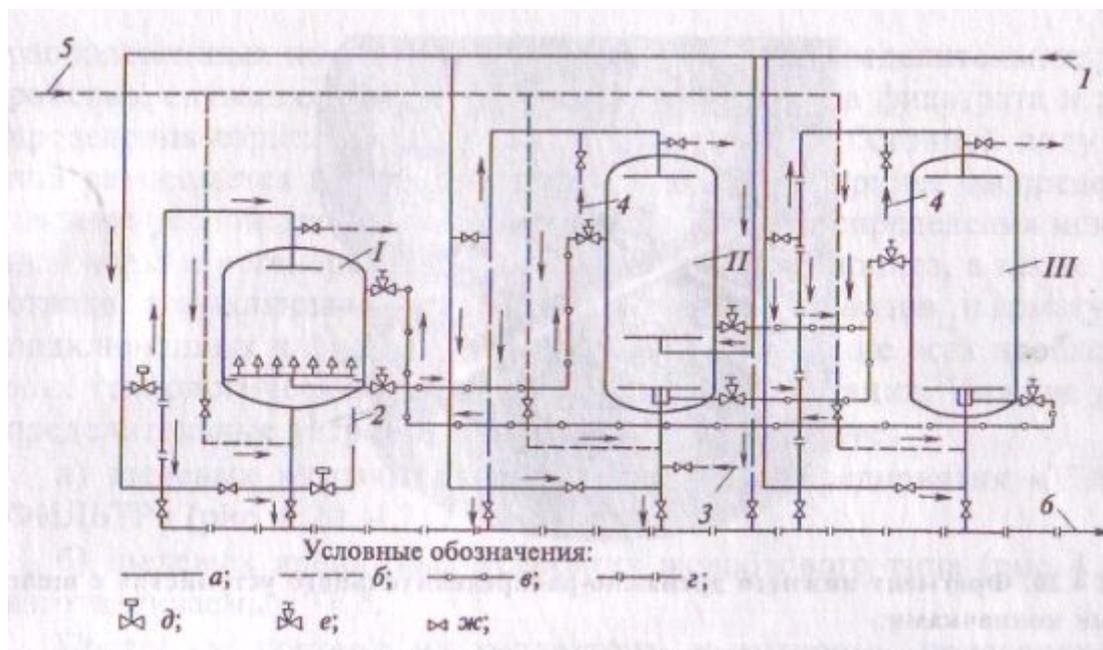


Рис. 4.10. Принципиальная схема установки фильтров смешанного действия с наружной регенерацией

1 — фильтр смешанного действия; 11 — первый фильтр-регенератор, 111 — второй фильтр-регенератор;

1 — подвод турбинного конденсата на обработку; 2 — отвод очищенного конденсата; 3 — подвод регенерационного раствора H_2SO_4 ; 4 — то же $NaOH$; 5 — подвод сжатого воздуха; б — сброс на нейтрализацию стоков;

a — конденсат; *б* — воздух; *в* — гидроперезагрузка ионитных материалов; *г* — дренаж; *д* — задвижка с приводом; *е* — клапан шланговый; *жс* — задвижка или клапан

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

В схемах ВПУ, имеющих существенно меньшую производительность по сравнению с БОУ, применяется другой способ — внутренняя регенерация смешанного слоя. Для осуществления этого способа ФСД должен быть оборудован средней дренажной системой (рис. 4.11, 4.9.). Разделение смеси ионитов осуществляется в самом фильтре, причем после разделения анионит располагается в верхнем слое, а катионит — в нижнем, строго под средней дренажной системой. При регенерации производится подача раствора щелочи

сверху, а кислоты снизу с одновременным отводом регенерационных растворов через среднюю дренажную систему. После отмывки слоев ионитов по линиям регенерации производится дополнительная отмывка ионитов, а затем их перемешивание сжатым воздухом.

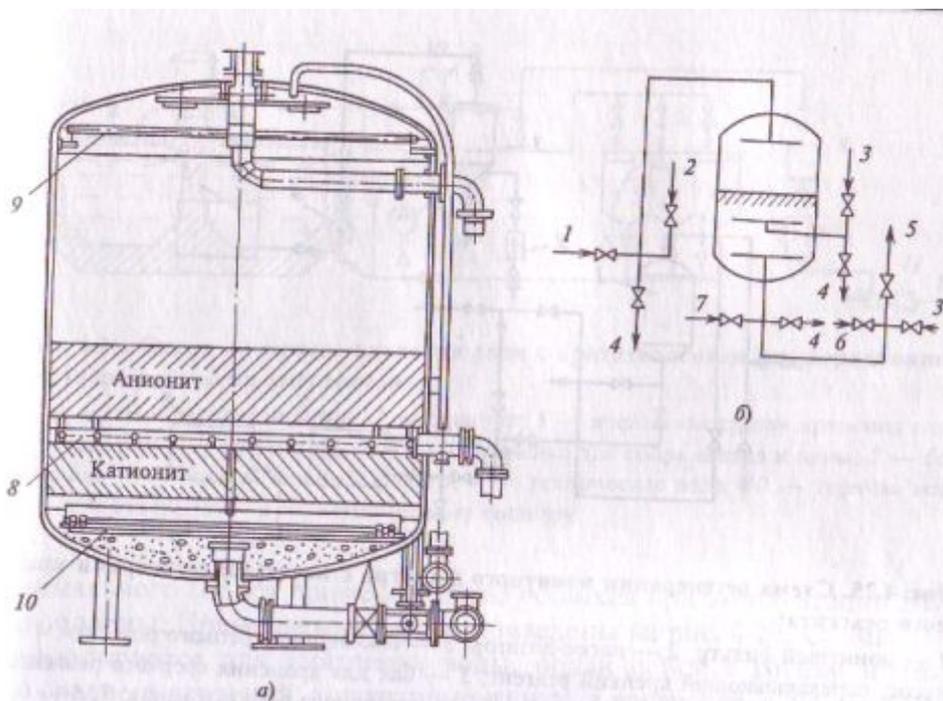


Рис. 4.11. Конструкция (а) и принципиальная схема (б) фильтра смешанного действия с внутренней регенерацией

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

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

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

ионитных фильтров собирается в специальные емкости для повторного использования с целью экономии товарных реагентов и воды собственных нужд. Окончательная нейтрализация отработанных регенерационных растворов проводится в баках-нейтрализаторах до рН 6.5—8,5, характерного для природных источников воды. В то время как при «внутренней» регенерации ФСД выводятся из работы на 4—5 ч, при «внешней» регенерации истощенные иониты заменяются путем гидроперегрузки заранее отрегенированной смесью катионитов и анионитов в течение не более 1 ч, что увеличивает долю рабочего времени ФСД. Кроме того, упрощаются конструкции внутренних устройств и наружных коммуникаций на фронте этих фильтров, что облегчает обслуживание и ремонт аппаратуры и повышает степень ее готовности.

Применение «внешней» регенерации исключает возможность попадания регенерационных растворов кислоты или щелочи о конденсат, сокращает количество арматуры, устраняет надобность в кислотостойких материалах, дает возможность повысить скорость фильтрования конденсатов (до 125 м/ч), снижает потребность в контрольно-измерительной аппаратуре и т. д.

5. МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВОДООБРАБОТКИ

5.1 Общие положения

Ужесточение требований к сбросным водам ВПУ определило развитие безреагентных методов очистки воды, среди которых наиболее разработаны для практического использования мембранные методы, такие как *обратный осмос* (гиперфильтрация), *ультрафильтрация* и *электродиализ*. В основе всех мембранных технологий лежит перенос примесей или растворителя (воды) через мембраны. Природа сил, вызывающих такой перенос, и строение мембран в названных процессах различны. При использовании сил давления при гипер- и ультрафильтрации мембраны должны пропускать молекулы воды, задерживая в максимальной степени ионы и молекулы примесей. При использовании электрических сил в электродиализном методе мембраны должны быть проницаемы для ионов и не должны пропускать молекулы воды.

По сравнению с другими мембранные методы имеют следующие преимущества:

- 1) отсутствие фазовых переходов при отделении примесей от раствора позволяет сводить к минимуму расход энергии на осуществление процессов;
- 2) если исключить технологию очистки мембран, то процессы носят непрерывный характер;

3) их можно использовать без добавок химических реагентов, а если последние и вводятся, то в минимальных количествах;

4) не требуется специальный подогрев обрабатываемой воды;

5) аппараты для реализации мембранных процессов относительно просты в конструктивном исполнении и не имеют движущихся частей;

б) расход электроэнергии, необходимой для осуществления мембранных процессов, обычно не превышает 4—6,5 кВт • ч на 1 м обрабатываемой воды;

7) отечественная промышленность накопила значительный опыт при реализации мембранных технологий с использованием как зарубежных, так и отечественных установок.

5.2 Технология обратного осмоса и ультрафильтрации

Понятие «обратный осмос» показывает обратимость естественного (прямого) осмоса. Последний характеризуется самопроизвольным переходом растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор. Проиллюстрируем процессы прямого и обратного осмоса схемой, приведенной на рис. 5.1. Если чистую воду и водный раствор какого-либо неорганического вещества поместить в два отсека по обе стороны полупроницаемой мембраны, способной пропускать только молекулы H_2O , то в такой системе будет наблюдаться следующее. Из-за разности давлений (концентраций) молекул H_2O в разных отсеках происходит переход молекул воды в объем с их меньшей концентрацией, т.е. в отсек солевого раствора, объем которого постепенно увеличивается, раствор разбавляется, разность давлений уменьшается, тормозя дальнейший перенос молекул H_2O . В состоянии равновесия уровни в обеих частях ячейки не будут изменяться, а установившееся гидростатическое давление определяется как осмотическое давление раствора.

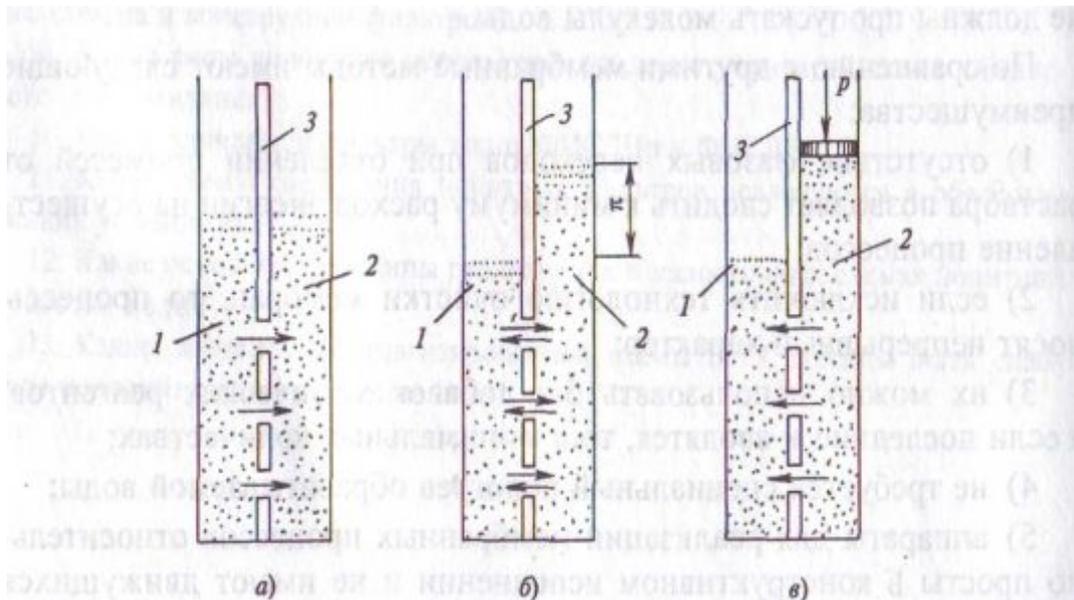


Рис. 5.1. Принципиальная схема прямого и обратного осмоса

a — начало осмотического переноса; *б* — равновесное состояние; *в* — обратный осмос; 1 — пресная вода; 2 — соленая вода; 3 — мембрана; π — осмотическое давление раствора

Осмотическое давление раствора определяется согласно закону Вант-Гоффа:

$$\pi = iRTC/M$$

где i — коэффициент Вант-Гоффа;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль • К);

T — температура раствора, К;

C — концентрация растворенного вещества, г/дм³ ;

M — масса 1 моль растворенного вещества, г.

Коэффициент Вант-Гоффа равен среднему суммарному числу частиц, образующихся при электролитической диссоциации одной молекулы;

$$i = 1 + (v - 1) a ,$$

где v — общее число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы; a — степень диссоциации растворенного вещества.

Для хорошо растворимых веществ в разведенных растворах диссоциацию можно считать полной, и в этих случаях коэффициент Вант-Гоффа можно использовать как целое число, соответствующее числу образовавшихся ионов (например, для NaCl = 2).

Из (5.1) следует, что осмотическое давление раствора зависит от химической природы растворенного вещества и его концентрации.

Например, для раствора NaCl с концентрацией 35 г/дм³ (примерно равной солесодержанию океанской воды) при $T= 293$ К осмотическое давление

$$\pi = 2 \cdot 8.31 \cdot 293 \cdot 35 / 58.5 = 2.9 \text{ МПа}$$

Если со стороны раствора приложить внешнее давление, превышающее осмотическое, то скорость перехода молекул воды из раствора через полупроницаемую мембрану будет большей, чем в раствор. Это приведет к получению чистой воды в отсеке за мембраной и концентрированию примесей в растворе, к которому приложено внешнее давление (рис. 5.1, в).

В растворах, содержащих высокомолекулярные вещества с максимальным размером молекул 0,5 мкм и их массой не более 500 г/моль, осмотическое давление составляет 0,5 МПа при концентрации раствора 100 г/дм³. Для разделения таких растворов применяют процесс ультрафильтрации на специальных мембранах, пропускающих не только молекулы воды, но также ионы и молекулы низкомолекулярных соединений. На практике применяют давление от 1,2 до 8 МПа при обратном осмосе и от 0,2 до 0,6 МПа при ультрафильтрации.

Обратный осмос и ультрафильтрация принципиально отличны от процессов фильтрования, так как при их реализации образует не осадок, как при фильтровании, а лишь два раствора с различными концентрациями примесей. Однако для достижения зрительного срока службы полупроницаемых мембран необходима предварительная достаточно полная очистка воды от коллоидных и грубодисперсных примесей.

Механизм осмотических и ультрафильтрационных процессов базируется на капиллярно-фильтрационной модели, Согласно которой в полупроницаемой мембране имеются поры диаметром, достаточным для прохода молекул воды ($\delta_{H_2O} = 0,276$ нм), но недостаточным для прохождения гидротированных ионов ($\delta > 0,5$ нм) и молекул растворенных веществ. Из-за невозможности создания мембран с одинаковыми размерами пор (изопористых) в промышленных мембранах имеется часть более крупных пор, через которые могут проникать гидратированные ионы, что снижает **селективность** (избирательность) процессов переноса. Опыт эксплуатации установок обратного осмоса (табл. 5.1) показал, что порядок задержки ионов полупроницаемыми мембранами соответствует ряду селективности обмена ионов на ионитах, т.е. связан с возрастанием степени гидратации ионов.

Эффективность технологии обратного осмоса определяется свойствами полупроницаемых мембран, которые должны характеризоваться высокими разделяющей способностью (солезадержанием) и удельной проницаемостью, быть химически стойкими и механически прочными, иметь низкую стоимость и достаточный (до 5 лет) срок службы без ухудшения технологических показателей. Этим требованиям удовлетворяют полимерные мембраны, изготавливаемые из ацетилцеллюлозы или из ароматических полиамидов.

Результаты обработки воды с солесодержанием 6500 мг/дм³ на обратноосмотической установке при $p = 2,2$ МПа с 50 %-ным выходом очищенной воды

Таблица 5.1

Показатель	После предварительной обработки	После установки обратного осмоса
Концентрация ионов в воде, мг/дм ³ :		
Ca ²⁺	750	10
Mg ²⁺	850	
Na ⁺	970	48
HCO ₃ ⁻	85	50
SO ₄ ²⁻	600	14
Cl ⁻	3280	160
PO ₄ ³⁻	4,6	-
Общее солесодержание, мг/дм ³	6540	296
Показатель pH	6,2	6,2
Электрическая проводимость, мкСм/см	12 000	550

Последние характеризуются более низкой удельной производительностью, но более устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает их большую долговечность (табл. 5.2).

Обратноосмотические мембраны имеют асимметричную структуру и состоят из двух слоев (рис. 5.2): верхнего активного толщиной до 0,3 мкм, представляющего собой собственно разделяющую часть мембраны, и нижнего крупнозернистого толщиной 100—200 мкм, который является подложкой и обеспечивает механическую прочность мембраны. Среди важнейших технологических показателей полупроницаемых мембран используются следующие: проницаемость (удельная производительность) и селективность.

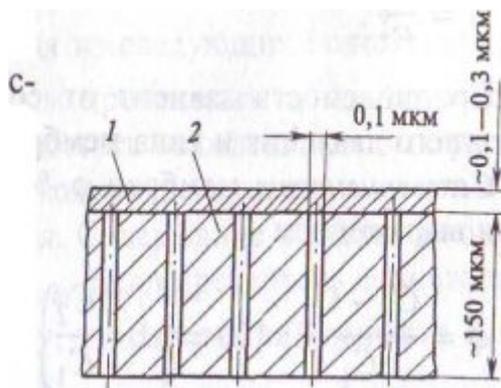


Рис. 5.2. Строение полупроницаемой мембраны

1 — активный слой; 2 — поддерживающий слой

Таблица 5.2

Физико-химические свойства полупроницаемых мембран

Показатель	Мембраны из ароматического полиамида	Мембраны из ацетил-целлюлозы
Давление, МПа:		
нормальное рабочее	2,8	3,0-4,2

максимальное обратное обработанной воды	0,35	-
Максимальная температура, °С:		
рабочая	35	30
хранения	40	30
Допустимое значение рН	4—11	4,5—6,5
Подверженность гидролизу	Не подвержена	Очень чувствительна
Степень воздействия бактерий	То же	То же
Непрерывная доза свободного хлора при рН < 8, мг/дм ³	0,25	0,5—1
Степень воздействия других окислителей	Очень чувствительна	Средне чувствительна
Срок службы, лет	3—5	2—3
Солезадержание, %	90—95	90—95

Условия работы обратноосмотических установок определяются коэффициентом выхода фильтрата.

Проницаемость мембран G , дм³ / (м² • сут), (выражается количеством фильтрата V_{ϕ} , получаемого с единицы поверхности мембраны F в единицу времени τ

$$G = V_{\phi} / F \tau$$

Проницаемость зависит от состава обрабатываемого раствора, внешнего давления и типа мембраны.

Селективность мембран φ , %, в процессе разделения определяется выражением

$$\varphi = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100 = (1 - C_2 / C_1) \cdot 100,$$

где C_1 и C_2 — концентрации растворенного вещества соответственно в обрабатываемой и обработанной водах.

Таблица 5.3

Технологические характеристики полупроницаемых мембран

Марка	Селективность по NaCl (5 г/дм ³), %	Проницаемость при $p = 5$ МПа, дм / (м ² • сут)
МГА-80	80	600
МГА-90	90	350
МГА-100	97,5	250
МГП-80	75	490
МГП-90	90	290
МГП-100	98	150

Следует отметить, что увеличение селективности мембран как типа МГА на основе ацетицеллюлозы, так и типа МГП на основе ароматических полиамидов неизбежно приводит к снижению их проницаемости (табл. 5.3), поэтому при практическом их использовании учитываются эти альтернативные свойства.

Для **ультрафильтрации** применяются полиэлектролитные мембраны, которые по структуре аналогичны обратноосмотическим мембранам, но имеют относительно большой диаметр пор (более 150 нм).

Коэффициент выхода фильтрата $k_{вф}$, %, характеризует работу обратноосмотических установок и представляет собой отношение расхода очищенной воды к расходу воды, поданной на установку $Q_{исх}$:

$$K_{в.ф} = Q_{ф}/Q_{исх} * 100$$

Значение $K_{ф}$ выбирается исходя из следующих положений При обработке воды обратным осмосом происходит концентрирование примесей. Поэтому необходимо избегать осаждения любых растворенных веществ, содержащихся в концентрате, иначе в системе могут быстро образоваться отложения. Содержание веществ в концентрате непосредственно связано с $k_{вф}$. Если пренебречь содержанием солей, прошедших через мембрану, то содержание веществ в концентрате C_K будет определяться как:

$$C_K = 100C_1 / 100 - K_{в.ф}$$

Поэтому, если $\kappa_6\phi = 75 \%$, то $C_k = 4C_l$. Оптимальное значение $\kappa_6\phi$ может быть определено на основе химического анализа исходной воды, выбора метода ее предочистки, характеристик и технологии очистки собственно мембран.

Современные промышленные обратноосмотические установки выпускаются двух типов: со спиралевидными (рулонными) мембранами и с мембранами в виде **полых волокон** с внутренним диаметром от 25 до 80 мкм. Установки состоят из большого числа модулей, которые соединяются в блоки по определенной схеме. Аппараты с рулонными или спиральными модулями (рис. 5.4)

Спираль модуля состоит из ленты упругого дренажного материала, с двух сторон покрытого ленточными мембранами. Поверх мембран уложена сетка сепаратора. Такую многослойную ленту сворачивают в рулон и помещают в цилиндрический корпус.

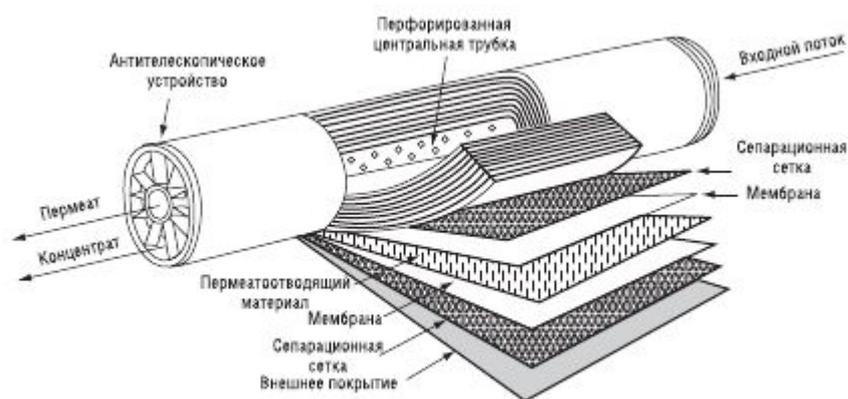


Рис. 1.14. Конструкция мембранного элемента

Рис. 5.4. Элемент рулонного типа

Исходный раствор с торца рулона поступает сразу во все каналы спирали, проходит по ним и отводится в виде концентрата с противоположного торца.

Фильтрат по дренажному слою перемещается от периферии к центру спирали и выводится из аппарата через центральную трубку.

Недостатки аппаратов этого типа — необходимость замены всего модуля при местном повреждении мембраны, а также сложность герметизации при высоком рабочем давлении. Преимущества модулей рулонного типа — высокая плотность укладки мембран и малая металлоемкость. На преимущества этой конструкции указывает тот факт, что уже сейчас в мире действуют установки с модулями этого типа для опреснения воды производительностью до $10\,000\text{ м}^3$ в сутки.

Из таких модулей собирается аппарат заданной производительности. Исходная вода под давлением подается через распределительное устройство в кожух к разделяющим слоям поропласта, просачивается через мембрану и стекает по внутреннему слою поропласта (дренажи) к перфорированной трубке. Для исключения попадания концентрата в фильтрат концы каждой двух мембран склеивают.

Модули с мембранами типа полых волокон (рис.5.5.).

Эти модули конструктивно напоминают модули с трубчатыми мембранами. Полые волокна, достаточно устойчивые по отношению к внешнему и внутреннему давлению, не нуждаются в поддерживающем каркасе, поэтому возможна их плотная укладка в виде прядей внутри модуля. Такие модули характеризуются наибольшей удельной поверхностью фильтрации. Недостатки модулей с фильтрующими волокнами — возможность обеспечить перемешивание раствора вне волокна, тем более внутри его, а также необходимость предварительной тщательной очистки раствора от посторонних частиц. Модули из полых волокон используют в основном в процессах обратного осмоса. Мембранные аппараты имеют большую удельную площадь поверхности разделения, просты в сборке и монтаже, надежны в работе. Перепад давления в аппаратах небольшой

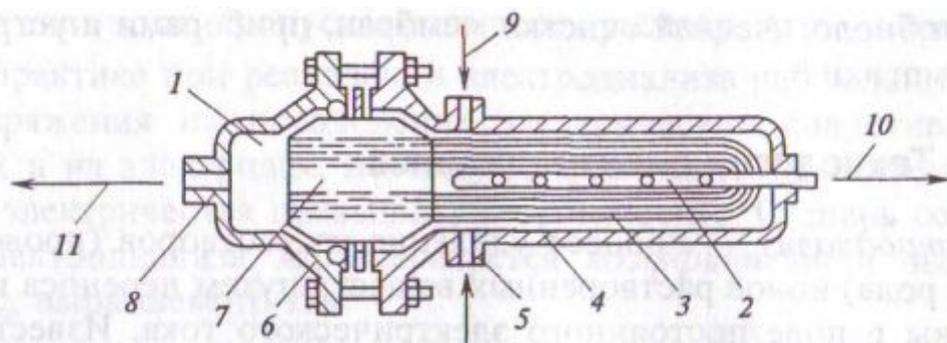


Рис. 5.5. Модуль с U-образной укладкой полых волокон

1 — сборная камера; 2 — перфорированная трубка; 3 — пучок полых волокон; 4 — корпус; 5, 8 — патрубки; 6 — фланец; 7 — концевой блок; 9 — вход обрабатываемой воды; 10 — выход концентрата; 11 — выход фильтрата

Модуль с U-образной укладкой полых волокон состоит из цилиндрического корпуса, имеющего штуцера для подвода исходной воды и отвода фильтрата и концентрата. Концы волокон, находящиеся в эпоксидном замке, открыты, и через них из центрального канала

фильтрат попадает в сборную камеру и выводится из модуля. Сырая вода под давлением распределяется радиально и по всей длине модуля. Характеризуя модуль типа «Пермасен В-9», отметим, что при длине корпуса 1,2 м и диаметре 0,25 м он содержит несколько сотен тысяч полых волокон из полиамида с наружным/внутренним диаметром 85/42 мкм, которые при селективности 90 % обеспечивают производительность 2,2 м³/ч при коэффициенте выхода фильтрата 75 %.

Установки обратного осмоса используются как в схемах ВПУ, так и для очистки сточных вод.

Недостатком перечисленных аппаратов для обратного осмоса является высокое рабочее давление, что приводит к необходимости использования специальных уплотнений трубопроводов и арматуры, рассчитанных на высокое давление.

Основные опасности, грозящие мембранным элементам со стороны обрабатываемой воды:

- засорение напорных каналов взвешенными веществами, железом, кремнекислотой и коллоидами;
- выпадение на мембрану труднорастворимых соединений при концентрировании обрабатываемой воды (CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaF_2);
- загрязнение или поражение мембраны биологическими субстанциями;
- поражающее мембрану воздействие окислителей.

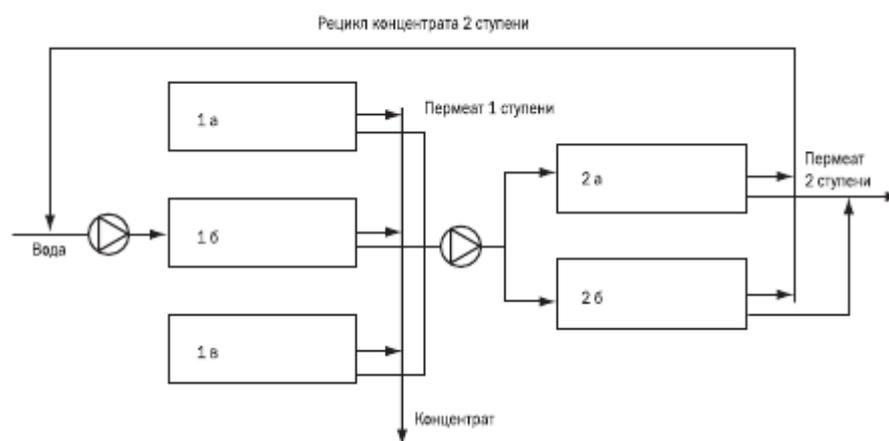
Для того чтобы избежать непредвиденного выхода из строя установок обратного осмоса, необходимо воду предварительно очищать от взвешенных веществ, корректировать pH, устранить биологические примеси и избавиться от непостоянной жесткости.

Анализ зарубежного опыта показывает, что технология обратного осмоса непрерывно совершенствуется: появляются новые материалы, реагенты, технологии предочистки (микро- и ультрафильтрация). Тем не менее, зная историю развития этого метода, следует отдавать себе отчет в том, что кажущиеся на сегодняшний день самыми перспективными и эффективными технологии еще далеки от совершенства и в ближайшее время могут быть вытеснены более современными. Установки комплектуются также системами химической и биологической очистки мембран, приборами и устройствами автоматики.

Следует также учитывать тенденцию к росту в ближайшем будущем стоимости реагентов, а также увеличение штрафных санкций за сброс солевых стоков, что значительно повысит экономический эффект от применения мембран. Однако, ввиду высокой стоимости

мембран, всегда поднимался вопрос о границах применимости обратного осмоса и его экономической эффективности по сравнению с методом ионного обмена.

Из анализа исходной воды, а также с учетом решений, принятых для блока фильтрующих обратноосмотических модулей, следует, что обратноосмотический блок должен состоять из двух ступеней фильтрования, соединенных последовательно по тракту концентрата, при этом концентрат предыдущей ступени служит исходной водой для второй ступени. По пермеату обе ступени могут работать параллельно. Установка обратного осмоса с двумя ступенями обессоливания: 1 – мембранные элементы 1-й ступени; 2 – 2-й ступени



(рис.5.б.).

Рис.5.б. Установка обратного осмоса с двумя ступенями обессоливания
1 – мембранные элементы 1-й ступени; 2 – 2-й ступени.

В каждой из ступеней напорные каналы исходной воды – концентрата фильтрующих модулей соединяются параллельно – последовательно таким образом, чтобы скорость обрабатываемой воды в каждой точке была выше или равна деполяризационной скорости течения раствора над полупроницаемой обратноосмотической мембраной.

Фильтры очистки воды ФТВА 108.120.750 и ФТВА 108.120.1450 предназначены для тонкой очистки воды от взвешенных частиц размером 5 мкм и более, в том числе от коллоидных частиц соединений железа и частиц эмульгированных нефтепродуктов. Рекомендуются для очистки воды перед химической водоподготовкой в промышленных системах водоснабжения, котельных промышленного и жилищно-коммунального назначения, системах водяного нагрева и охлаждения технологического оборудования.

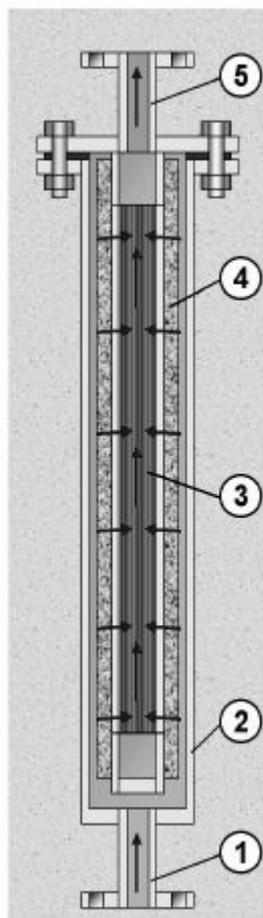


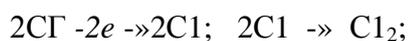
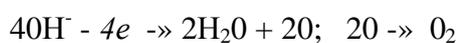
Рис 5.7. Схема устройства фильтра ФТВА

5.3. Технология электродиализа

Электродиализ — процесс удаления из растворов (проводников второго рода) ионов растворенных веществ путем переноса их через мембраны в поле постоянного электрического тока. Известно, что при наложении постоянного электрического поля на раствор в последнем возникает движение катионов (включая ион водорода) к отрицательно заряженному катоду, а анионов — к аноду. При контакте ионов с соответствующими электродами протекают катодные реакции восстановления:



и анодные реакции окисления:





Если в электродную ячейку поместить около катода мембрану, выполненную из катионита и пропускающую только катионы, а около анода мембрану из анионита, пропускающую только анионы,

что исключит перенос ионов H^+ и OH^- , образующихся у электродов, то объем ячейки будет разделен на три камеры. В этом случае в катодную камеру из средней могут проходить только катионы, движущиеся к катоду, а в анодную — только аниод, движущиеся к аноду. Концентрация ионов в средней камере будет уменьшаться, т.е. вода станет менее минерализованной, а в приэлектродных камерах она будет увеличиваться.

Теоретическое количество электричества $Q_{\text{теор}}$, расходуемого на перенос 1 г-экв вещества, по закону Фарадея равно $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$, или $96\,491 \text{ Кл}$, а количество электричества, $\text{А} \cdot \text{ч}$, необходимого для деминерализации 1 м^3 воды от концентрации C_1 до концентрации C_2 , определяется по формуле:

$$Q_{\text{теор}} = (I\tau)_{\text{теор}}(C_1 - C_2)$$

где I — сила тока, пропускаемого через раствор, А ; τ — время, ч .

На практике при реализации электродиализа наблюдаются потери напряжения на преодоление электрических сопротивлений в ячейках и на электродах, поэтому потребляемое фактическое количество электричества превышает теоретическое. Степень совершенства электродиализа характеризуется *коэффициентом выхода по току $\eta_{\text{э}}$* , выражаемого как

$$\eta_{\text{э}} = (I\tau)_{\text{теор}} / (I\tau)_{\text{факт}}$$

Значение $\eta_{\text{э}}$ теоретически изменяется в пределах от 0,3 (для неактивных мембран) до 1,0 (в идеальном процессе). Потери напряжения на электродах (3—4 В) существенно превышают потери на электрическое сопротивление в мембранах и растворе (1—2 В), поэтому в трехкамерном электродиализаторе свыше 2/3 энергии расходуется бесполезно.

Для снижения перечисленных потерь до 3—5 % применяются многокамерные электродиализаторы (рис. 5.8), состоящие из большого числа узких камер (до 300 шт.). В крайних камерах аппарата помещают катод и анод, изготовленные для предотвращения их растворения из электрохимически инертного материала (платинированного титана). Исходная вода, поступающая в четные камеры (рис. 5.8), теряет ионы примесей, т.е. обессоливается. В нечетных камерах вода обогащается солями. Обессоленная вода и концентрат (рассол) собираются и отдельно выводятся из аппарата.

Ионитные мембраны, используемые в процессе электродиализа, должны обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, химической стойкостью, иметь длительный срок службы в промышленных условиях. В табл. 5.4 приводятся характеристики некоторых отечественных мембран, причем мембраны, изготовленные из катионита, имеют обозначение МК, а из анионита — МА.

Серьезными препятствиями для глубокого обессоливания воды в процессе электродиализа являются:

- 1) повышение электрического сопротивления в камерах с ростом степени обессоливания;
- 2) перенос воды через мембраны в процессе осмоса;
- 3) разложение воды при высоких плотностях тока;
- 4) возможность образования осадков на мембранах в камерах концентрирования.

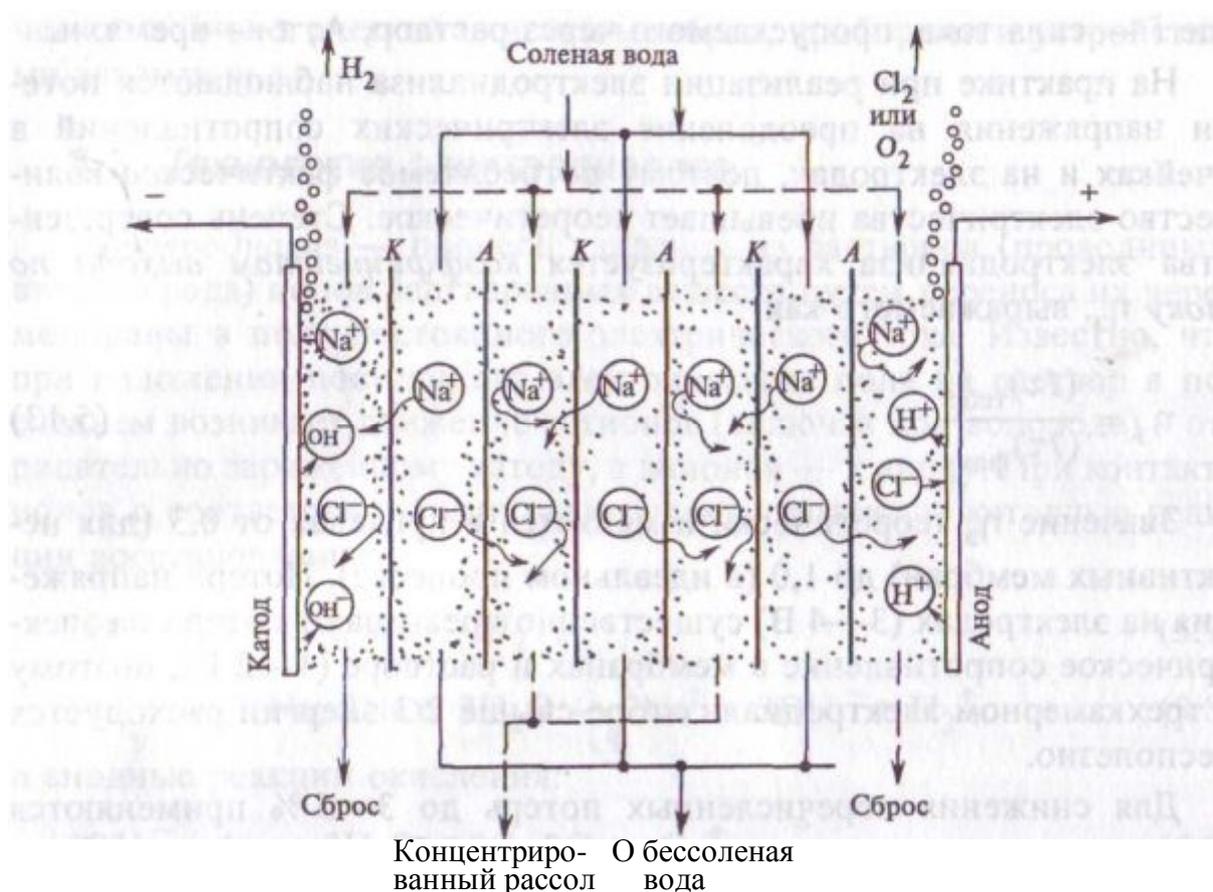


Рис. 5.8. Схема многокамерного электродиализатора

К- катионитная мембрана, пропускающая только катионы; А- анионитная мембрана, пропускающая только анионы; 1-7- номера камер.

Таблица 5.4.

Характеристики ионнообменных мембран

Марка	Размеры, мм	Селективность в 0,1 н растворе NaCl	Удельное электрическое сопротивление в 1 н растворе NaCl, Ом • см	Набухаемость (по толщине), %
МК-40	1420x450x0,3	0,96—0,97	150—180	30±5
МКК	1000x500x0,2	0,95—0,96	90—100	7—9
МК-41 Л	1350x450x0,6	0,96	300	—
МА-40	1420x450x0,3	0,93—0,96	180—200	30±5
МАК	1000x500x0,15	0,95—0,96	80—100	8—10
МА-41 Л	1420x450x0,6	0,96	500	2,5

Экспериментально показано, что при концентрации солей в камерах обессоливания ниже 200—300 мг/дм³ резко возрастает расход энергии, что ограничивает глубину обессоливания воды указанными пределами.

Ограничение плотности тока при электродиализе связано с явлением концентрационной поляризации, возникающим на ионитных мембранах. Суть этого явления заключается в том, что движение ионов через мембрану под действием электрического тока идет быстрее, чем в растворе, что приводит к падению концентрации около принимающей стороны мембраны и к повышению ее около отдающей стороны. Существует такая плотность тока, называемая **предельной**, при которой концентрация переносимого иона около принимающей стороны мембраны снижается до 0 и начинается перенос ионов Н⁺ и ОН⁻, образовавшихся при электролизе воды. Этот процесс вызывает перерасход электроэнергии, не снижая солесодержания воды, и приводив к изменению рН среды, что может вызвать образование осадков на мембранах.

С учетом отмеченных ограничений оптимальный уровень снижения солесодержания обрабатываемой воды в одноступенчатых электродиализных аппаратах не превышает 40—50 %.

Для предотвращения образования осадков кроме ограничения рабочей плотности тока производят подкисление воды, переполюсовку напряжения, попеременный пропуск воды через обессоливающие и рассольные камеры.

Электродиализные аппараты конструируются по типу фильтр-пресса (рис. 5.9) и включаются в схему водоприготовления последовательно или параллельно в зависимости от условий применения. Чередование обессоливающих и рассольных камер обеспечивается рамками-прокладками из диэлектрика (паронита, полиэтилена и др.) толщиной 0,7—1,0 мм. Каналы для подвода и отвода исходной воды и рассола образуются проштампованными в рамках отверстиями. Сжатие рамок и мембран осуществляется с помощью торцевых плит. Внутри камер укладывается гофрированная сетка, которая дистанционирует мембраны и одновременно служит турбулизатором потока воды. Исходная вода, используемая в электродиализных установках, требует предварительной обработки, чтобы свести к минимуму возможность образования в камерах осадков из взвешенных частиц, подтвержденных электрокоагуляции коллоидных частиц, шлама из твердой фазы CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Кроме того, из воды должны быть удалены ионы железа, марганца и органические вещества до концентраций менее 50 мкг/дм каждого, присутствие которых приводит к «отравлению» мембран, т.е. к снижению их электрической проводимости.

Необходимость предварительной очистки воды и относительно низкая (до 50 % при одной ступени) степень обессоливания на выходе из электродиализных аппаратов определили возможность комбинирования мембранной технологии с ионитным обессоливанием при обработке вод с повышенным исходным солесодержанием (более 500 мг/дм³). В этом случае электродиализные аппараты включаются в схему после предочистки и перед ионообменными фильтрами, что позволяет сократить расход реагентов на ионообменную часть и, следовательно, резко уменьшить количество сбросов ВПУ.

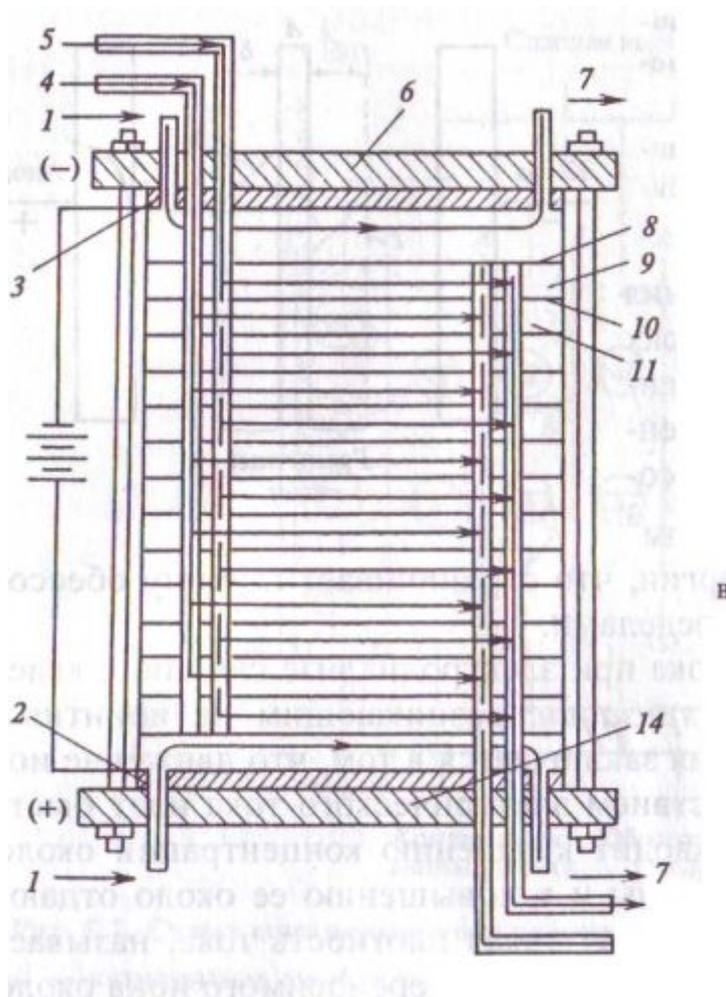


Рис. 5.9. Схема многокамерного электродиализного аппарата

1 — вода на промывку электродной камеры; 2 — анод; 3 — катод; 4 — вода на промывку рассольных камер; 5 — подача обрабатываемой воды в обессоливающие камеры; 6 — верхняя нажимная плита; 7 — сток из электродной камеры; 8 — катионитная мембрана; 9 — прокладка в камере обессоливания; 10 — анионитная мембрана; 11 — прокладка в рассольной камере; 12 — отвод обработанной воды; 13 — отвод рассола; 14 — нижняя плита.

Мембраны электродиализные так же, как и обратноосмотические, требуют исходную воду определенной чистоты. Вода, подаваемая к электродиализному аппарату, должна содержать, не более: жесткость общая — 40 ммоль/л; взвешенные вещества — 1,5 мг/л; цветность — 20 градусов по платинокобальтовой шкале; перманганатная окисляемость — 5 мгО₂/л; железо общее (Fe) — 0,05 мг/л; марганец общий (Mn) — 0,05 мг/л; бораты (по BO₂) — 3 мг/л; бром (Br) — 0,4 мг/л; алюминий (Al) — 0,05 мг/л.

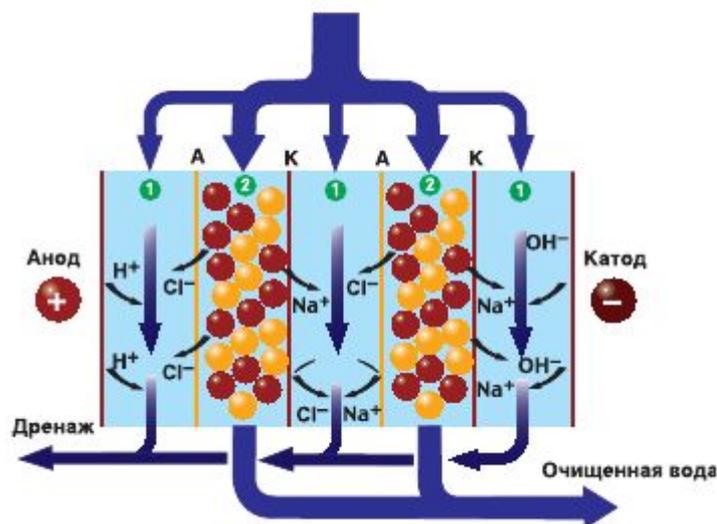


Рис. 5.10. Схема электродиализной установки

Электродиализные аппараты позволяют деминерализовать воду практически любой степени минерализации почти полностью. Глубина очистки – регулировкой расхода очищаемой воды. Срок службы аппаратов примерно 10 лет. Расход электроэнергии – 0,5–2,5 кВт · ч/м³ (в зависимости от минерализации исходной воды и других условий). Давление воды на входе – 0,15–2,0 МПа; на выходе – 0,2–0,5 МПа.

Температура воды на входе – 18–25°C; возможно повышение температуры до 40°C – в этом случае расход электроэнергии уменьшается примерно на 20–30%. Режим работы – непрерывный. Борьба с отложениями солей на поверхности мембран: переполюсовка электродов с одновременным переключением потоков диализата и рассола, а также подкисление рассола. Возможна – при необходимости – отмывка трактов повышенными дозами кислоты и растворами комплексообразователей.

6. ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

6.1. Общие положения

Вода, используемая на ТЭС, содержит различные растворенные газы, находящиеся в природной воде в виде примесей, образующиеся в результате процессов водоподготовки или термического воздействия, а также поступающие в вакуумную часть циклов ТЭС с присосами воздуха.

Растворенные в водных носителях газы можно разделить на химически взаимодействующие с водой (CO₂, NH₃, Cl₂) и не взаимодействующие (N₂, O₂, H₂). Эти же газы разделяются также на коррозионно-активные (O₂, CO₂, Cl₂) и инертные (N₂, H₂).

Основной целью удаления из воды растворенных в ней газов является предотвращение коррозии оборудования. На ВПУ удаление растворенного CO_2 и летучих органических примесей также производится для снижения коррозионной активности обработанной воды и оптимизации эксплуатации фильтров, загруженных сильноосновным ионитом.

Кислород O_2 , азот N_2 и диоксид углерода CO_2 попадают в воду вследствие контакта ее с воздухом. Кроме того, высокие концентрации CO_2 возникают в воде в результате ее обработки Н-катионированием или путем подкисления. Водород обычно является продуктом коррозии металла оборудования. Все известные способы удаления из воды растворенных газов основаны на двух принципах: **десорбции и химического связывания с превращением газов в иные безвредные вещества**. В ряде случаев в различные потоки воды на ТЭС специально вводят газовые примеси, служащие коррекционными добавками. Например, аммиак NH_3 , находящийся в водных растворах в форме ионов NH_4 , вводится в питательную воду при ее аминировании, газообразный хлор используется при обработке охлаждающей воды и т.п.

Процессы выделения газов из воды (*десорбция*) и растворения газов в воде (*абсорбция*) подчиняются общим законам массопередачи в системе жидкость - газ и протекают до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие зависящей от температуры, давления и концентраций обеих фаз. В условиях равновесия процессы десорбции и абсорбции подчиняются *закону Генри*, который утверждает, что при данной температуре концентрация растворенного газа в жидкости пропорциональна давлению этого газа над жидкостью:

$$C_r = k_r p_r$$

где C_r — концентрация газа в воде, моль/дм³; p_r — давление данного газа над водой, Па; k_r — коэффициент абсорбции (величина обратная константе Генри) Коэффициент абсорбции характеризует объем газа, растворяющегося при стандартных условиях в единице объема раствора, его значение приводятся в справочной литературе.

Из уравнения следует, что для осуществления массообмена между водой и газом парциальное давление в газовой фазе должно либо уменьшиться, либо увеличиваться в зависимости от требуемого направления массообмена. Если газ взаимодействует с водой (CO_2 , NH_3), то физически растворенная часть газа должна подчиняться закону Генри и быть связана с той частью газа, которая образует ионные формы согласно закону действующих масс.

На практике обычно вода находится в контакте не с одним каким-либо газом, а со смесью их, например с воздухом. Парциальное давление газа в смеси определяется **законом Дальтона**, который гласит, что полное давление газовой смеси p_0 равно сумме *парциальных*

давлений составляющих смесь газов p_1, p_2, p_3, \dots , т.е. каждый газ в смеси ведет себя так, как если бы он один заполнял весь объем:

$$P_0 = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

Из формул видно, что полного удаления газов ($C_T = 0$) можно достичь при $p_T = 0$ или, что то же самое, при $p_0 = 0$ или $p_0 = P_{H_2O}$. Это достигается созданием над поверхностью воды либо вакуума, либо атмосферы, не содержащей удаляемого газа, в частности, путем нагрева воды до кипения, когда парциальное давление паров воды становится равным общему давлению ($p_0 = P_{H_2O}$), что равносильно снижению парциального давления удаляемого газа до нуля.

Количество удаляемого в десорбере газа G , кг/ч, может быть подсчитано по уравнению:

$$G = Q(C_n - C_k) = \kappa_m F C_{cp}$$

где Q — расход воды, м³/ч; C_n, C_k — начальная и конечная концентрации газа в воде, кг/м³; κ_m — коэффициент массопередачи, м/ч; F — площадь поверхности раздела фаз, м²; C_{cp} — средняя движущая сила процесса десорбции, кг/м³.

Рассмотренные закономерности десорбционного метода удаления газов положены в основу конструирования и приемов эксплуатации **декарбонизаторов**, термических и вакуумных **деаэраторов**.

Химическое связывание газов с превращением их в безвредные соединения реализуется путем дозирования в воду специальных химических реагентов. Чаще всего для этой цели применяются различные восстановители (для связывания кислорода) или основания (для связывания CO_2).

Эффективность таких методов дегазации определяется законами химической кинетики, а полнота связывания растворенных газов зависит от природы и избытка добавляемого реагента, температуры.

6.2. Технология удаления диоксида углерода в декарбонизаторе

Способ удаления из воды свободного диоксида углерода CO_2 в декарбонизаторах **методом аэрации** широко применяется на ВПУ. На примере работы декарбонизатора легко показать, что можно не только десорбировать из воды одновременно все газы, растворенные в ней, но также осуществлять избирательную десорбцию какого-либо газа. Это достигается согласно закону Генри снижением парциального давления данного газа над водой без снижения общего давления и подогрева воды, что уменьшает энергетические потери. Практически это реализуется продувкой воды газом (или смесью

газов), в составе которого десорбируемый газ или отсутствует, или, что чаще, его концентрация чрезвычайно низка.

Образующийся в схемах ВПУ диоксид углерода, являясь коррозионно-активным, также участвует в анионообменных процессах на сильноосновном анионите, уменьшая рабочую емкость. Поэтому в тех схемах. ВПУ, где CO_2 образуется по реакции

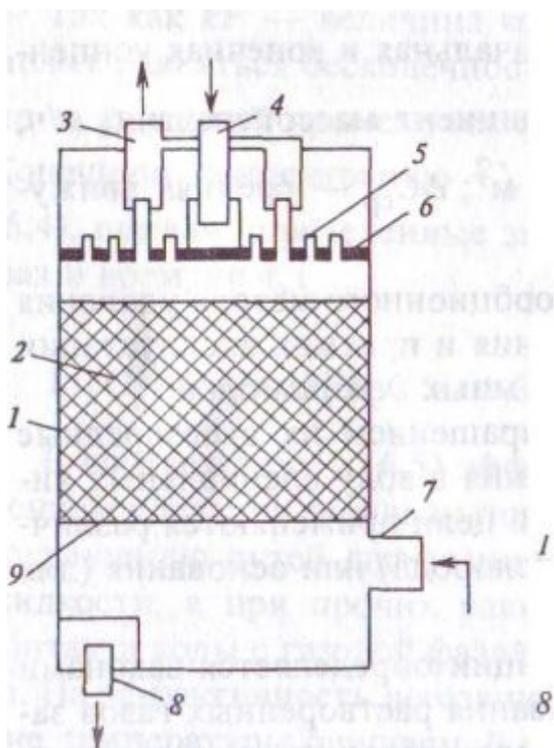


Рис. 6.1. Схема конструкции декарбонизатора

1-цилиндрический корпус; 2 — насадка; 3 — отвод газовой смеси; 4 — подвод воды; 5 — распределительные трубки для подачи воды на насадку; 6 — верхний щит; 7 — подвод воздуха; 8 — отвод декарбонизированной воды; 9 — нижний поддерживающий насадку щит

При Н-катионировании или подкислении, его(CO_2) необходимо удалять из воды. Осуществляется это в специальных аппаратах — декарбонизаторах — путем продувки воды воздухом, подаваемым вентилятором.

Декарбонизатор (рис. 6.2) представляет собой колонну, заполненную насадкой (*деревянная, керамические кольца Рашига* и др.) для дробления потока воды, подаваемой сверху на стекающие пленки, что увеличивав поверхность контакта воды и воздуха. Воздух,

нагнетаемый вентилятором, движется в насадке навстречу потоку воды и затем вместе с выделившимся CO_2 выводится через верхний патрубок. Расход воздуха принимается равным 20 м на 1 м воды.

Теоретически количество растворенного CO_2 в воде при 40 °С при контакте с атмосферным воздухом, парциальное давление CO_2 в котором равно 30 Па (0,03 % по объему), составляет 0,4 мг/дм³. Практически содержание CO_2 в декарбонизированной воде значительно выше (в среднем 4—5 мг/дм³). Это объясняется в первую очередь значительным отклонением процесса десорбции от равновесия. Кроме физических факторов большое значение на эффективность процесса декарбонизации оказывает значение рН, которое регулирует соотношение форм угольной кислоты в воде ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). С уменьшением рН доля CO_2 возрастает и увеличивается эффективность декарбонизации воды. При рН > 8,5 CO_2 полностью переходит в ионные формы, поэтому в декарбонизаторе не удаляется.

Расчет декарбонизатора состоит в определении геометрических размеров поверхности насадки и необходимого напора, создаваемого вентилятором. Площадь поперечного сечения декарбонизатора определяется по *плотности орошения* насадки, т.е. по расходу воды, приходящемуся на единицу площади поперечного сечения декарбонизатора. Для насадки из колец Рашига плотность орошения принимают равной $60 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$,

Размеры колец Рашига, используемых при создании насадки в декарбонизаторах любой производительности, составляют 25x25x3 мм, удельная площадь поверхности — 204 м²/м³, масса — 532 кг/м³, свободный объем 1 м³ насадки 0,74 м³/м³

6.3. Технология удаления газов в деаэраторах

Термическая деаэрация — это процесс десорбции газа, при котором происходит переход растворенного газа из жидкости в находящийся с ней в контакте пар. Такой процесс может осуществляться при соблюдении законов равновесия между жидкой и газовой фазами. Совместное существование этих двух фаз возможно только при условии динамического равновесия между ними, которое устанавливается при длительном их соприкосновении. При динамическом равновесии (при определенных давлении и температуре) каждому составу одной из фаз соответствует равновесный состав другой фазы. Доведение воды до состояния кипения, когда $p_0 = p_{\text{H}_2\text{O}}$, не является достаточным для полного удаления из нее растворенных газов. Удаление газов при термической деаэрации происходит в результате диффузии и дисперсного выделения их. При этом должны быть созданы условия перехода газов из воды в паровое пространство. Одним из таких условий является увеличение площади поверхности контакта воды с паром, чтобы максимально приблизить частицы по-

тока деаэрируемой воды к поверхности раздела фаз. Это достигается **дроблением** потока воды на тонкие струи, капли или пленки, а также при **барботаже** пара через тонкие слои воды.

Положительно сказывается на процессе деаэрации увеличение средней температуры деаэрируемой воды, так как при этом снижается вязкость ее и поверхностное натяжение и увеличивается скорость диффузии газов. В то же время эффективное удаление газа из воды также не является достаточным для эффективной деаэрации. Выделившийся из воды газ находится на поверхности жидкости или в непосредственной близости от нее, и при незначительном снижении температуры воды или повышении ее давления газ вновь поглощается водой.

Эффективная деаэрация достигается при полном отводе выделившихся газов за счет непрерывной вентиляции и вывода их из деаэратора. Газ из деаэратора отводится вместе с паром, который называют **выпаром**. Количество выпара оказывает существенное влияние на эффект деаэраций. Для деаэраторов повышенного давления количество выпара составляет 2—3 кг пара на 1 т деаэрируемой воды. Таким образом, количество пара, подводимого к деаэратору, должно обеспечивать поддержание состояния кипения деаэрируемой воды и оптимальный выпар, а гидравлическая нагрузка деаэратора должна быть такой, чтобы динамическое воздействие потока пара было преобладающим на границе фаз.

Применяемые на ТЭС деаэраторы различают по рабочему давлению, при котором происходит выделение газов из воды:

- **деаэраторы повышенного давления** (0,6—1,2 МПа) типов ДСП-1600, ДСП-1000 и других с подогревом воды на 10—40 °С;

- **деаэраторы атмосферные** (0,12 МПа) типов ДА-300, ДА-150 и других с подогревом воды на 10—50 °С

- **деаэраторы вакуумные** (0,0075—0,05 МПа) типов ДВ-2400, ДВ-2000 и других с подогревом воды на 15—25 °С (числа в типоразмерах указывают производительность, т/ч).

Под номинальной производительностью деаэратора понимается расход всех потоков воды, подлежащих деаэрации, и количество сконденсировавшегося в деаэраторе пара.

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

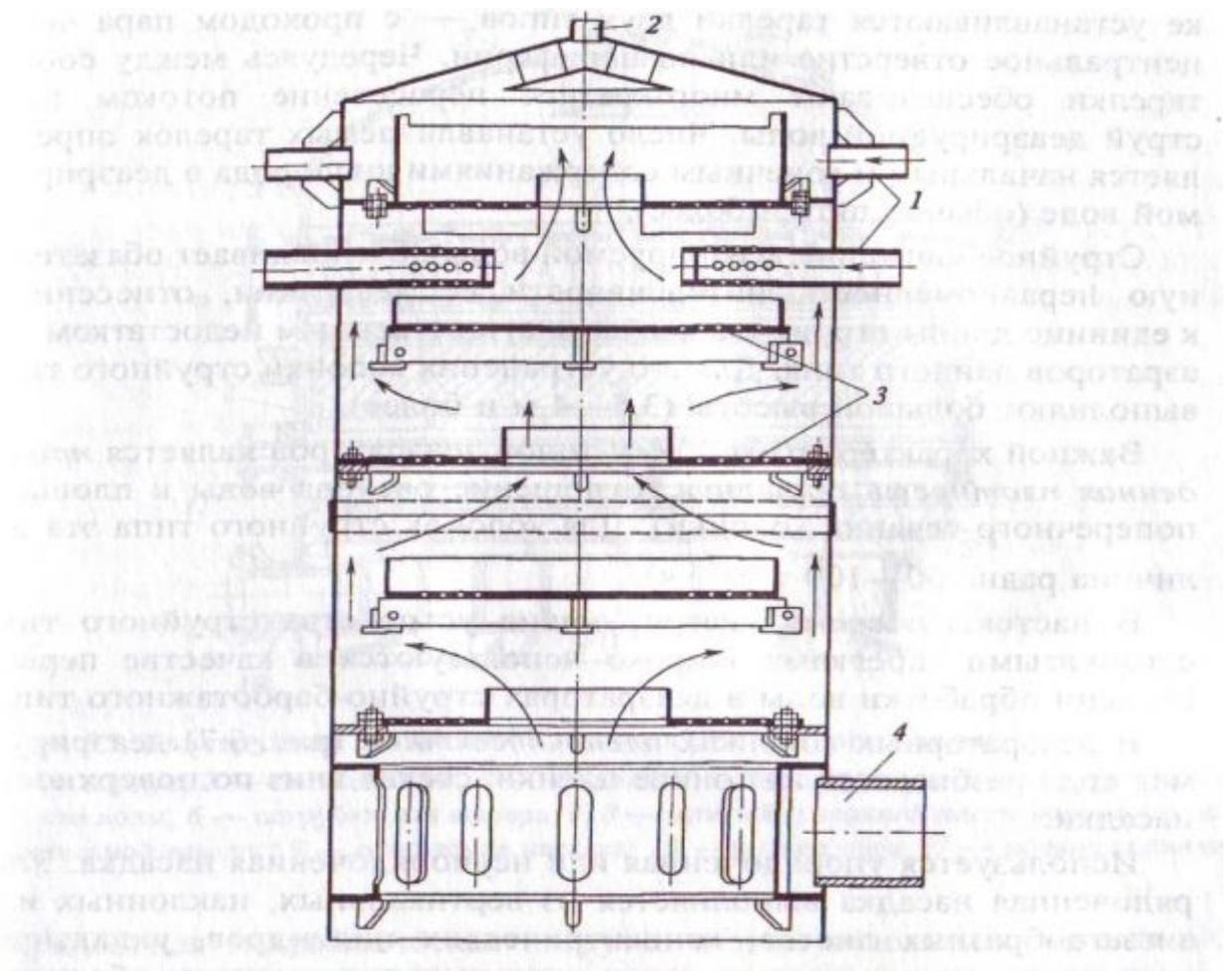


Рис. 6.2. Конструкция колонки атмосферного деаэратора струйного типа:

1 — подвод воды; 2 — отвод выпара; 3 — дырчатые тарелки; 4 — подвод греющего пара

Большинство деаэраторов выполняется в виде вертикальной цилиндрической колонки, которая размещается над баком-аккумулятором.

Бак-аккумулятор предназначен в основном для аккумуляирования запаса питательной (подпиточной) воды. Кроме того, в нем заканчивается процесс дегазации воды (выделение дисперсных газов и разложение гидрокарбонатов).

На рис.6.2. приведена колонка струйного атмосферного деаэратора. Деаэрируемая вода подводится в верхнюю часть колонки. Дробление воды на струи осуществляется с помощью дырчатых тарелок, расположенных по высоте колонки на расстоянии 300—400 мм друг от друга. Тарелки имеют отверстия диаметром 5—7 мм, площадь сечения которых составляет около 8 % общей площади тарелки. В колонке устанавливаются тарелки двух типов — с проходом пара через центральное отверстие илд по периферии. Чередуясь между собой, тарелки обеспечивают многократное пересечение потоком пара струй деаэрируемой воды. Число устанавливаемых тарелок определяется начальным и конечным содержаниями кислорода в деаэрируемой воде (обычно пять и более).

Струйное движение деаэрируемой воды обуславливает обязательную неравномерность интенсивности ее деаэрации, отнесенную к единице длины струи, что является существенным недостатком деаэраторов данного типа. Для его устранения колонки струйного типа выполняют большой высоты (3,5—4 м и более).

Важной характеристикой всех типов деаэраторов является **приведенная плотность орошения** (отношение расхода воды к площади поперечного сечения колонки). Для колонок струйного типа эта величина равна 60—100 т/(м • ч).

В настоящее время деаэрирующие устройства струйного типа с дырчатыми тарелками широко используются в качестве первой ступени обработки воды в деаэраторах струйно-барботажного типа.

В деаэраторных колонках **пленочного типа** (рис. 6.3) деаэрируемая вода разбивается на тонкие пленки, стекая вниз поверхности насадки.

Используется упорядоченная и неупорядоченная насадка. Упорядоченная насадка выполняется из вертикальных, наклонных или зигзагообразных листов, концентрических цилиндров, укладываемых правильными рядами колец, или других элементов, обессеривающих непрерывное направленное движение воды.

Колонка с упорядоченной насадкой позволяет работать с плотностью орошения до 300 т/(м • ч) при подогреве воды на 20—30 °С. Они могут использоваться для дегазации неумягченной воды, а также воды, загрязненной шламом или накипью. В то же время в них практически нельзя обеспечить равномерность распределений потока воды по насадке.

Неупорядоченная насадка выполняется из отдельных элементов определенной формы, которые заполняют объем колонки. Это могут быть шары, кольца, Ω-образные элементы.

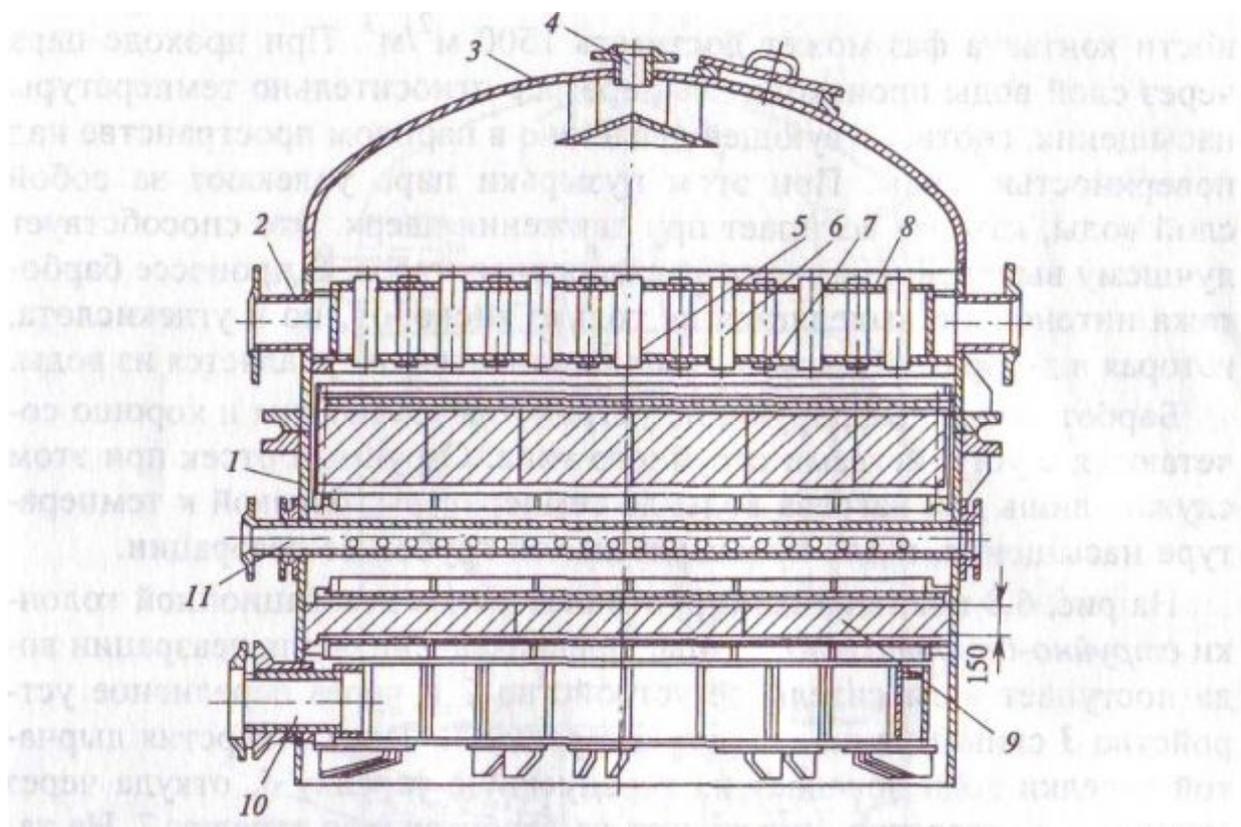


Рис. 6.3. Конструкция деаэрационной колонки пленочного типа:

1 — корпус; 2 — подвод воды; 3 — крышка; 4 — отвод выпара; 5 — отверстия для слива воды; 6 — патрубки выпара; 7, 8 — нижний, верхней листы водораспределительной камеры; 9 — орошаемая насадка; 10 — подвод пара; 11

Деаэрационная колонка с неупорядоченной насадкой допускает плотность орошения 90—110 т/м² · ч) при подогреве воды на 40 °С, обеспечивает более высокий коэффициент массоотдачи и соответственно меньшее остаточное содержание газа в воде. В то же время предельная гидравлическая нагрузка в этих колонках существенно ниже, чем в рассмотренных выше.

В основном пленочные деаэратеры применяются для дегазации подпиточной воды тепловых сетей. Им присущи: большая чувствительность к перегрузкам, которые могут привести к обращенному движению воды и к гидроударам; как правило, недостаточная пропускная способность на единицу площади поперечного сечения колонки, что вызывает необходимость использования нескольких параллельно работающих колонок; гидравлические и тепловые перекосы за счет смещения слоя насадки, уменьшения ее удельной площади поверхности под действием потоков воды и пара.

Наилучший эффект деаэрации достигается при использовании деаэратеров, сочетающих струйный, пленочный или капельный принцип распределения воды с барботажем. В барботажных устройствах контакт пара с водой происходит при дроблении ее. При этом обеспечивается интенсивная турбулизация удельная площадь поверхности контакта фаз

может достигать 1500 м /м . При проходе пара через слой воды происходит ее перегрев относительно температуры насыщения, соответствующей давлению в паровом пространстве над поверхностью воды. При этом пузырьки пара увлекают за собой слой воды, которая вскипает при движении вверх. Это способствует лучшему выделению из воды растворенных газов. В процессе барботажа интенсивно выделяется не только кислород, но и углекислота, которая в деаэраторах других типов полностью не удаляется из воды.

Барботажные деаэрирующие устройства компактны и хорошо сочетаются с устройствами струйного типа. Струйный отсек при этом служит лишь для нагрева воды до температуры, близкой к температуре насыщения, и для предварительной грубой ее деаэрации.

На рис. 6.4 показана конструктивная схема деаэрационной колонки струйно-барботажного типа. Предназначенная для деаэрации вода поступает в смесительное устройство 2 и через переливное устройство 3 сливается на дырчатую тарелку 4. Через отверстия дырчатой тарелки вода попадает на перепускную тарелку 5, откуда через сегментное отверстие 6 поступает на барботажную тарелку 7. На тарелке 7 вода барботируется паром, проходящим через отверстия. С этой тарелки вода переливается через порог 8 и поступает в гидрозатвор, после которого она сливается в бак-аккумулятор 12. Пар через коллектор 13 подводится под барботажный лист. Степень перфорации барботажного листа принимается такой, чтобы под ним даже при минимальной нагрузке существовала устойчивая паровая подушка, препятствующая проходу воды через отверстия. При значительном повышении давления в паровой подушке (до 130 мм вод.ст.) при увеличении нагрузки часть пара из нее перепускается по трубе 14в обвод барботажного листа. Это исключает нежелательное повышение уноса воды из слоя над листом. Постоянному проходу пара через трубу 14 препятствует гидрозатвор 15, который заполняется водой. Пройдя через слой воды над листом 7, пар выходит через горловину перепускной тарелки 5, омывает струи воды и подогревает ее до температуры, близкой к температуре насыщения при давлении в колонке. Здесь же происходит первичная дегазация воды. Через штуцер 17 пар и выделившиеся газы удаляются из колонки. Эффективность работы таких деаэраторов весьма высока, они получили широкое распространение для блоков мощностью 300 МВт. Для блоков большей мощности их конструкция была несколько изменена в целях уменьшения габаритов и расширения диапазона эффективной работ барботажного устройства.

Дальнейшее совершенствование деаэраторов струйно-барботажного типа направлено на

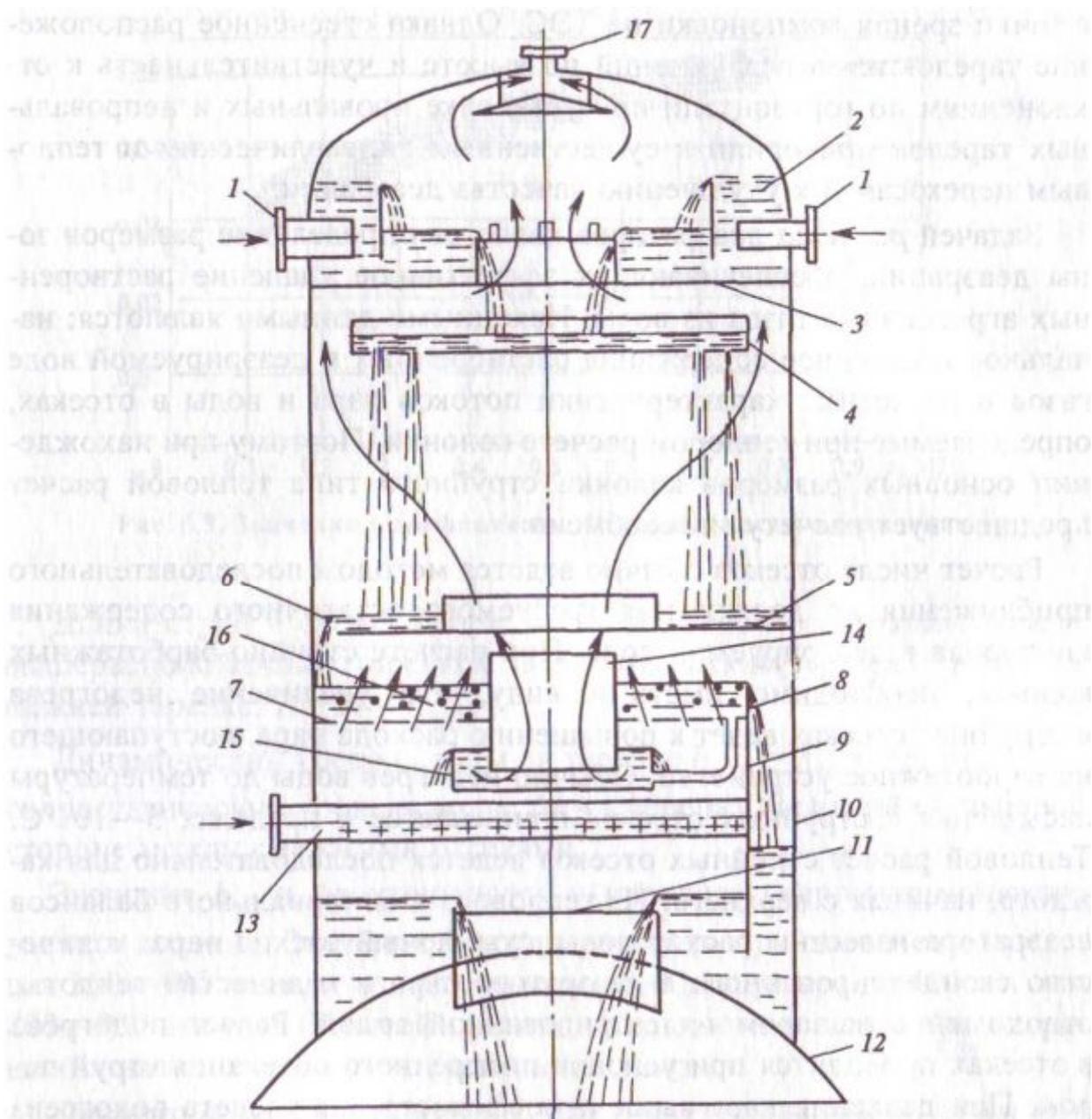


Рис. 6.8. Конструктивная схема деаэрационной колонки струйно-барботажного типа:

1 — подвод воды; 2 — смесительное устройство; 3 — переливное устройство; 4 — дырчатая тарелка; 5 — пароперпускная тарелка; 6 — сливной канал; 7 — барботажная тарелка; 8 — переливной порог; 9, 15 — гидрозатворы; 10 — корпус; 11 — водослив; 12 — бак-аккумулятор; 13 — подвод пара; 14 — пароперпускная труба; 16 — барботажный слой; 17 — отвод выпара

уменьшение их габаритов и повышение надежности эффекта деаэрации при переменных режимах работы. Для крупных блоков были разработаны и применялись струйно-барботажные деаэраторы с горизонтальными колонками. Они удобны с точки зрения компоновки на ТЭС. Однако стесненное расположение тарелок из-за ограничений по высоте

и чувствительность к отклонениям по горизонтали при установке провальных и непровальных тарелок приводили к существенным гидравлическим и тепловым перекосам и к ухудшению качества деаэрации.

Задачей расчета деаэраторов является определение размеров зоны деаэрации, обеспечивающих эффективное удаление растворенных агрессивных газов из воды. Исходными данными являются: начальное и конечное содержания растворенных в деаэрируемой воде газов и расчетные характеристики потоков пара и воды в отсеках, определяемые при тепловом расчете колонки. Поэтому при нахождении основных размеров колонки струйного типа тепловой расчет предшествует расчету массообмена.

Расчет числа отсеков обычно ведется методом последовательного приближения до достижения требуемого остаточного содержания кислорода в деаэрируемой воде. При расчете струйно-барботажных колонок необходимо иметь в виду, что увеличение недогрева в струйных отсеках ведет к повышению расхода пара, поступающего на барботажное устройство. Обычно недогрев воды до температуры насыщения в струйных отсеках принимается в пределах 5—10 °С. Тепловой расчет струйных отсеков ведется последовательно для каждого, начиная с верхнего. Из теплового и материального балансов деаэратора известны расход воды, суммарный расход пара, количество сконденсированного в деаэраторе пара и количество теплоты, отводимой с выпаром и деаэрированной водой.

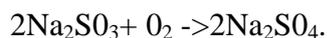
6.4 Химические методы связывания кислорода и диоксида углерода

Применение десорбционных методов позволяет удалять газ до известного предела, недостаточного в ряде случаев по условиям использования воды. Кроме того, не всегда имеются возможность и необходимость включения в схемы сложных аппаратов для газоудаления. Поэтому на многих ТЭС используются для обработки питательной и добавочной воды химические методы связывания O_2 и CO_2 с образованием веществ, являющихся безопасными в коррозионном отношении.

Строгое нормирование кислородосодержания при использовании восстановительных водных режимов в контуре ТЭС с барабанными котлами определило необходимость применения не только физических методов дегазации, но и химических методов дообескислороживания, основанных на окислительно-восстановительных процессах с использованием кислорода и специальных восстановителей. К числу таких восстановителей относятся сульфит натрия Na_2SO_3

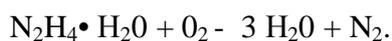
и гидразин-гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$.

Обработка воды сульфитом натрия основана на реакции окисления сульфита растворенным в воде кислородом:



Реакция протекает достаточно быстро при температуре воды не менее 80 °С и рН < 8. При сульфитировании воды ее солесодержание увеличивается в количестве 10—12 мг/дм на 1 мг/дм растворенного кислорода. При температуре выше 275 °С (давление насыщения 6 МПа) сульфит натрия разлагается, поэтому он может быть использован только для обескислороживания воды котлов среднего давления (3—6 МПа), испарителей и подпиточной воды тепловой сети. Раствор сульфита натрия с концентрацией 3—6 % готовят в баке, защищенном от контакта с атмосферой, и затем с помощью дозатора вводят в обрабатываемую воду с избытком 2—3 г/м против стехиометрического количества.

Для барабанных котлов высоких и сверхвысоких давлений применяется дообескислороживание воды гидразином в форме гидразин-гидрата, который энергично взаимодействует с кислородом, окисляясь в итоге до воды и азота, т.е. не повышая солесодержания воды:



Скорость реакции зависит от температуры, рН среды, избытка гидразина в соответствии с законом действия масс, а также от присутствия катализаторов. При $t < 30$ °С гидразин практически не взаимодействует с O_2 , но при $t = 105$ °С, рН = 9—9,5 и избытке гидразина около 0,02 мг/дм³ время практически полного связывания кислорода составляет несколько секунд.

Гидразин вводится в воду в виде 0,1—5 %-ного раствора с избытком против стехиометрического количества с учетом того, что часть его расходуется на восстановление высших оксидов железа и меди из отложений на трубках, например,



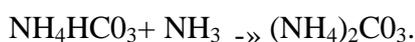
В котловой воде и в паре избыток гидразина разлагается с образованием аммиака



При организации гидразинной обработки воды следует учитывать, что гидразин является высокотоксичным веществом, при концентрации выше 40 % он горюч, поэтому при работе с гидразином на ТЭС должны предусматриваться специальные строгие меры безопасности.

Для предотвращения углекислотной коррозии оборудования конденсатно-питательного тракта ТЭС с барабанными котлами применяется способ связывания свободной углекислоты путем ввода в конденсат турбин или питательную воду щелочного реагента — водного раствора аммиака. Основной задачей такой обработки является повышение рН воды и конденсата на участках пароводяного тракта, что надежно обеспечивает защиту оборудования от коррозии с водородной деполяризацией.

Дозировка аммиака определяется его количеством, необходимым для связывания диоксида углерода в гидрокарбонат аммония. Небольшой избыток NH_3 сверх этого количества образует уже карбонат аммония и повышает рН воды до значений выше 8,5, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3$;



Аммиак обычно вводит в обрабатываемую воду в виде 5 %-ного раствора NH_4OH с помощью насосно-дозаторов, автоматизированных по расходу воды. При концентрации свободной углекислоты в воде или паре выше 8 мг/дм³ применение аммиака обычно недопустимо, так как в присутствии кислорода, всегда содержащегося в конденсате турбин за счет присоса воздуха, при содержании аммиака в теплоносителе выше 2—3 мг/дм³ может протекать аммиачная коррозия медных сплавов (латуни), применяющихся для изготовления оборудования конденсатно-питательного тракта.

7. МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

7.1 Термическое обессоливание в испарителях кипящего типа

На многих ТЭС восполнение потерь пара и конденсата производится дистиллятом, получаемым в испарительных установках. Такой метод подготовки добавочной воды паротурбинных установок называется **термическим обессоливанием воды**. При термическом обессоливании из воды, содержащей различные растворенные в ней вещества, получают пар, который затем конденсируют. В тепловых режимах, при которых работают испарители, с паром уносится лишь очень небольшое количество капель, содержащих эти вещества. Устройства по очистке пара позволяют и этот унос многократно уменьшить. Поэтому получаемый на испарительных установках дистиллят пригоден для использования в качестве добавочной воды для любых современных паровых котлов. Вводимые в испаритель с водой растворенные в ней вещества выводятся из аппарата с продувкой.

В настоящее время в основном дистиллят производят из воды, предварительно умягченной на ионитных фильтрах. Однако имеются испарительные установки, для питания

которых применяется вода, прошедшая упрощенную обработку, а также испарители, работающие на сырой воде.

Схема простейшей испарительной установки приведена на рис. 7.1. При работе испарителя к нему непрерывно подводится пар и вода, подлежащая обработке (обессоливанию). Если парообразование происходит на поверхностях греющих элементов испарителя (рис. 7.1 и 7.2, а), то для того чтобы исключить возможность образования накипи на них, поступающая в испаритель вода должна быть умягчена. Обычно в испарителях такого типа пресная вода умягчается одним из следующих методов:

1. двухступенчатое Na-катионирование с предварительным известкованием и коагуляцией;

2. H – Na-катионирование;

3. С1 - Na-катионирование

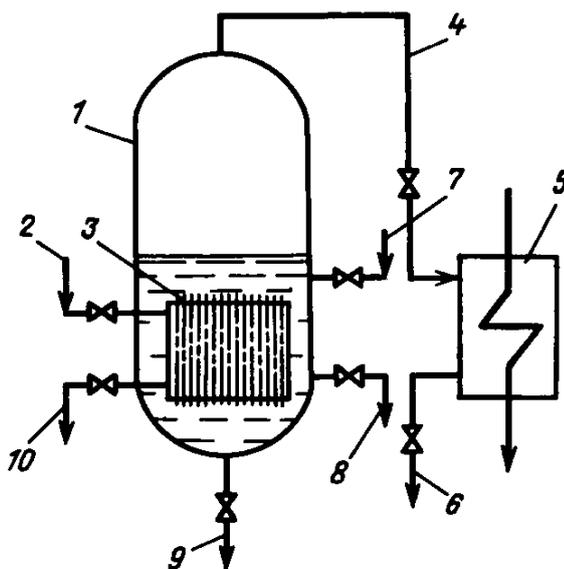


Рис.7.1. Схема простейшей испарительной установки

1 — корпус испарителя; 2—подвод первичного пара; 3—греющая секция; 4— отвод вторичного пара;5—конденсатор; 6 — отвод дистиллята; 7—подвод питательной воды; 8— продувка; 9—опорожнение; 10 — отвод конденсата первичного пара

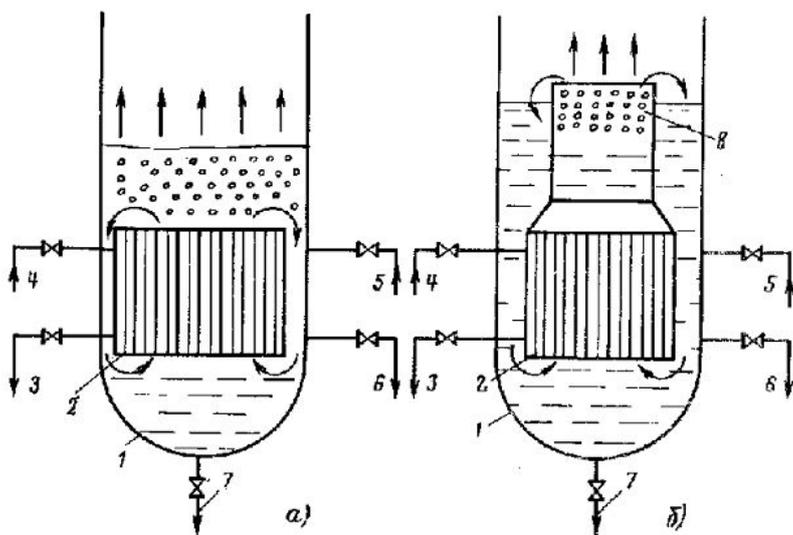


Рис. 7.2. Схема

парообразования в испарителях с кипением в греющей секции (а) и вынесенной зоной кипения (б):

1 – корпус испарителя; 2 – греющая секция; 3 – отвод конденсата; 4 – подвод греющего пара; 5 – подвод питательной воды; 6 – продувка испарителя; 7 – опорожнение; 8 – вынесенная зона кипения

Подготовка питательной воды для испарителей указанными методами требует сравнительно больших затрат. Кроме того, при восстановлении ионитов и нейтрализации промывочных вод ионообменных фильтров расходуются реагенты, которые затем попадают в сбросные воды, увеличивая их солесодержание. Если эти воды сбрасываются в прилегающие к электростанции водоемы (реки, озера, пруды-охладители и т. д.), то солесодержание водоемов постепенно возрастает. Поэтому сбросы засоленных вод, как правило, запрещены и на электрической станции при применении термического обессоливания необходимо эти воды выпаривать досуха, а выделенные при этом соли (в тех случаях, когда они не могут быть использованы в промышленности) сбрасывать в специальные хранилища. Все это приводит к дополнительным затратам.

В последние годы разработаны испарительные установки, которые могут работать на питательной воде, не прошедшей обработку ионированием. При применении таких установок химические реагенты (кислоты, щелочи и соли) в процессе подготовки добавочной воды на электростанции вообще не используются или расходуются в весьма ограниченных количествах.

Если в греющей секции испарителя проводить лишь подогрев воды до температуры, близкой к температуре насыщения, а испарение осуществлять в слоях, расположенных над ней (рис. 7.2, б), то при определенных условиях можно исключить или резко замедлить процесс образования отложений на поверхностях нагрева. Так, если температура воды не превышает 110-120°C, в таких испарителях накипь практически не образуется при питании их сырой водой с затравкой или водой, обработанной лишь известкованием или содоизвестковым методом.

При работе с затравкой в испаритель вводят мелкокристаллическую взвесь природного мела и строительного гипса. Осаждение солей жесткости в процессе парообразования происходит на частичках взвеси (которые являются здесь центрами кристаллизации), вследствие чего накипь на греющие поверхности не выпадает. Когда в испаритель подается известкованная вода, роль затравки выполняют мелкодисперсные частицы, образовавшиеся в процессе известкования. Обработка подаваемой в испаритель воды в таких конструкциях (рис. 7.2, б) может ограничиваться также подкислением ее с последующей нейтрализацией.

Испарители, в которых процесс парообразования протекает в слоях воды, расположенных над греющей секцией испарителя, называются **испарителями с**

вынесенной зоной кипения. В испарителях с вынесенной зоной кипения, так же как и в испарителях обычного типа (работающих на ионированной воде), образующийся пар конденсируется обычно либо в теплообменниках, включенных в систему регенеративного подогрева питательной воды котлов, либо в трубчатом пучке другого испарителя, работающего при более низком давлении.

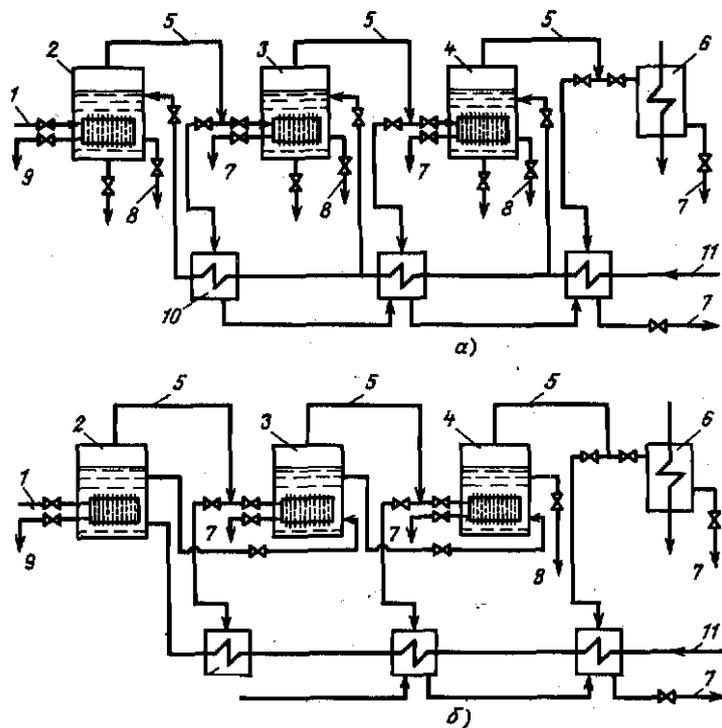


Рис. 7.3. Схемы подвода и отвода воды и пара в трехступенчатой испарительной установке с параллельным (а) и последовательным (б) питанием

1 – подвод греющего пара; 2, 3, 4 – испаритель первой, второй и третьей ступеней; 5 – конденсат греющего пара; 10 – подогреватель питательной воды; 11 – подвод питательной воды

Отвод теплоты от конденсирующегося пара водой, сбрасываемой в источник технического водоснабжения, применяется крайне редко, так как это связано с большими потерями теплоты.

Пар, подаваемый в испаритель, называют **первичным паром**, а образовавшийся из поступающей в испаритель воды – **вторичным**. Если вторичный пар испарителя конденсируется непосредственно в теплообменнике (называемом конденсатором испарителя), испарительная установка является одноступенчатой (рис. 7.1). В многоступенчатой установке вторичный пар каждого испарителя (каждой ступени установки), за исключением последнего, конденсируется в греющей секции другого испарителя и только вторичный пар последнего испарителя – в конденсаторе.

На рис. 7.3 приведены схемы подвода и отвода воды и пара в трехступенчатой испарительной установке. Здесь вторичный пар первой и второй ступеней является первичным (греющим) паром соответственно для каждой последующей ступени. Конденсатором последней ступени может быть подогреватель, включенный в систему регенеративного подогрева основного конденсата паротурбинной установки, или любой другой теплообменник электростанции. На многоступенчатых испарительных установках вторичный пар последней ступени может также конденсироваться в теплообменниках, охлаждаемых водой, поступающей на питание установки. Однако осуществить такую схему можно лишь тогда, когда число ступеней испарения не меньше шести, так как только в этом случае количество питательной воды оказывается достаточным для конденсации всего расхода пара последней ступени.

Питание многоступенчатой испарительной установки может проводиться так, как показано на рис. 7.3, а, т. е. когда в каждый испаритель поступает вода из одной общей линии. Такая схема называется схемой параллельного питания. Применяется также схема последовательного питания (рис. 7.3, б), при которой вся питательная вода подается в первую ступень установки. Здесь часть воды испаряется, а другая перетекает в следующую ступень. Такое движение воды имеет место во всех ступенях, за исключением последней, из которой оставшаяся (неиспарившаяся) часть воды сбрасывается в дренажные линии или доупариватель (если сбросы продувочных вод не допускаются). Сброс части воды из водяного объема испарителя (продувка испарительной установки) как в одноступенчатых,

так и в многоступенчатых установках позволяет поддерживать содержание растворенных в выпариваемой воде (концентрате) веществ в определенных пределах. Продувка определяет степень упаривания исходной воды в установке и выбирается такой, чтобы отложение накипи на поверхностях греющей секции не происходило или протекало медленно. При параллельном питании испарителей многоступенчатой установки продувка производится из каждой ступени, при последовательном—только из испарителя последней ступени.

Энтальпия продувочной воды в последней ступени меньше, чем в первой, поэтому потеря теплоты с продувкой при работе по рассмотренным схемам (особенно при большом числе ступеней) При параллельном питании заметно больше, чем при последовательном. Потери с продувочной водой могут быть уменьшены, если установить теплообменники, в которых она охлаждается (охладители продувки). Охлаждение можно проводить питательной водой испарителя или другими потоками воды, используемой в технологическом процессе электростанции (например, водой, направляемой в паропреобразовательные установки, подпиточной водой тепловых сетей и пр.), однако это усложняет установку, особенно при работе по схеме рис. 7.3, а.

Как видно из рис.7.3, питательная вода в приведенных схемах при последовательном питании до поступления в первую ступень проходит ряд подогревателей, к которым подводится вторичный пар, отбираемый после каждой ступени испарения; при параллельном питании также устанавливаются подогреватели и схема обеспечивает возможность подавать в каждый испаритель воду при температуре, близкой к температуре насыщения. В схемах с такими подогревателями расход греющего пара в первую ступень при одной и той же производительности испарительной установки понижается и, следовательно, тепловая экономичность ее возрастает. Однако установка усложняется и требует больших капитальных затрат. Поэтому обычно такие подогреватели применяют, когда число ступеней больше трех.

При последовательном питании концентрация растворенных в выпариваемой воде веществ во всех ступенях, кроме последней, при одних и тех же значениях продувки ниже, чем при параллельном. Это дает возможность существенно упростить устройства по очистке пара в испарителях первых ступеней, отказаться от промывки пара в них, а так как на промывку пара конденсатом расходуется 3—4% дистиллята, получаемого на испарителе, то и поднять производительность установки. Одноступенчатые испарительные установки применяются в основном на электростанциях, на которых потери пара и конденсата не

превышают 2-3%. Такие потери характерны для конденсационных электростанций (КЭС) и ТЭЦ, имеющих лишь внутренние потери.

Если на ТЭЦ наряду с внутренними потерями имеются также внешние и общие потери достаточно велики, компенсировать их одноступенчатыми испарительными установками, вторичный пар которых конденсируется в системе теплообменников регенеративного подогрева питательной воды котлов, уже не удастся. В таких случаях применяют многоступенчатые испарительные установки или подают пар тепловому потребителю не непосредственно от турбины, а от специальных аппаратов, называемых **п а р о п р е о б р а з о в а т е л я м и**. По конструкции паропреобразователи не отличаются от испарителей кипящего типа, в которых парообразование происходит на поверхностях греющей секции. В схемах с паропреобразователями отбираемый от турбины пар конденсируется в греющих элементах этих аппаратов, а образовавшийся при этом вторичный пар подается тепловому потребителю. Таким образом, на электростанции сохраняется весь конденсат, образовавшийся из пара, отведенного от отборов турбины, а потери пара и конденсата у теплового потребителя отражаются лишь на общем расходе возвращаемого на электростанцию конденсата (называемого **о б р а т н ы м к о н д е н с а т о м**).

Давление вторичного пара паропреобразователей $p_{\text{пп}}$ определяется требованиями промышленного потребителя. Обычно оно находится в пределах до 1,6 МПа. Для таких значений $p_{\text{пп}}$ только при работе на воде, умягченной ионированием, можно исключить образование отложений на греющих элементах. Поэтому в настоящее время обработка питательной воды паропреобразователей всегда проводится ионированием.

Увеличение количества ступеней обеспечивает возрастание количества дистиллята на 1 т первичного греющего пара от примерно 1,5 т для двухступенчатого до 4,2 т для шестиступенчатого испарителей. Предельное число испарителей ограничивается технико-экономическими показателями и температурным перепадом между первичным и вторичным греющим паром, выбираемым равным 5-10 °С. С учетом этих условий число ступеней практически не превышает 12. В испарителях мгновенного вскипания (см. ниже) оно может быть много больше.

7.2.Получение дистиллята в установках мгновенного вскипания

В испарителях мгновенного вскипания пар образуется не при кипении, а при вскипании воды, предварительно подогретой до температуры, превышающей на несколько градусов температуру насыщения воды в камере, в которой происходит парообразование. На рис. 7.4

представлена принципиальная схема простейшей установки такого типа. Как видно из рисунка, вода, прошедшая упрощенную обработку, предварительно нагревается в змеевиках 2, обогреваемых конденсирующимся вторичным паром, и теплообменнике греющего (первичного) пара 1, а затем поступает в первую ступень установки. Здесь поддерживается давление p_1 при котором температура насыщения t'_1 а несколько градусов ниже температуры поступающей воды t_0 . Вследствие этого часть поступившей воды ΔD испаряется. Образовавшийся пар конденсируется на поверхностях змеевиков 2, а вода перепускается в следующую ступень. Давление во второй ступени p_2 ниже, чем в первой, и некоторое количество воды ΔD_2 вновь испаряется. Такой процесс повторяется в каждой ступени. Из последней ступени одна часть воды направляется на продувку, другая — на рециркуляцию. Дистиллят перепускается из одной ступени в другую и отводится из установки по линии 6. Для того чтобы в нормальном режиме (т. е. при принятом значении температуры воды после теплообменника 1) устанавливался баланс между количествами теплоты,

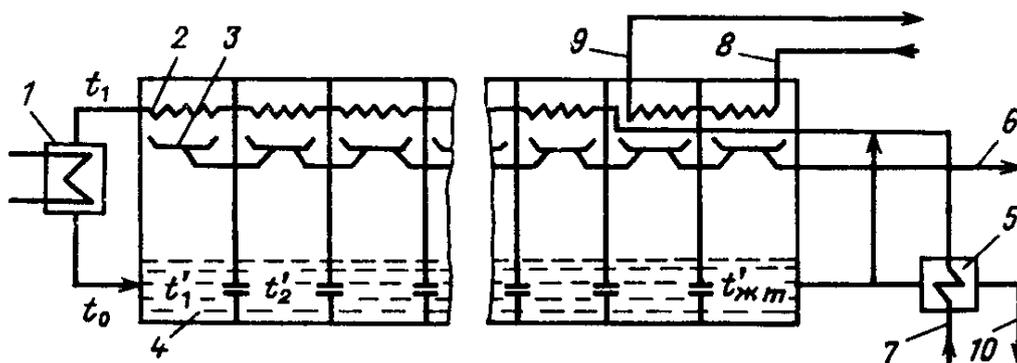


Рис. 7.4. Схема испарительной установки мгновенного вскипания

1 — теплообменник греющего пара; 2— змеевик конденсатора вторичного пара; 3 — устройство для сбора конденсата; 4 — водяной объем ступени испарительной установки; 5- охладитель продувки; 6 — отвод дистиллята; 7—подвод питательной воды; 8, 9—подвод охлаждающей воды и отвод ее; 10—продувка подведенной к установке и отведенной от нее, в последних ступенях конденсация пара проводится на змеевиках, охлажденных технической водой (поз. 8 и 9).

Испарители мгновенного вскипания работают обычно на воде с затравкой или на воде, обработанной методом подкисления. Они могут быть как многоступенчатыми, так и одноступенчатыми, однако во всех случаях, когда применяется лишь упрощенный метод

обработки питательной воды, отложения на поверхностях нагрева не образуются при температурах воды до 120°C , т. е. когда давление в первой ступени не превышает 0,2 МПа. В одноступенчатых испарителях кипящего типа, когда температура питательной воды равна температуре насыщения в корпусе аппарата, количество вторичного пара (а следовательно, и количество дистиллята) равно примерно количеству конденсирующегося греющего пара, а в многоступенчатой установке количество образующегося дистиллята в таких условиях пропорционально числу ступеней испарения.

В испарителях мгновенного вскипания количество образующегося вторичного пара (и соответственно количество дистиллята) не зависит от числа ступеней и определяется в основном расходом циркулирующей воды D_v и температурным перепадом $\Delta t_{уст}$ между температурой t_0 и температурой насыщения в последней камере установки $t'_{ж}$. При одних и тех же D_v и $\Delta t_{уст}$ производительность многоступенчатой и одноступенчатой установок будет одинаковой. Однако расходы теплоты при этом резко различаются. В одноступенчатой установке в теплообменнике греющего пара (рис. 7.4) воду потребуется нагревать от температуры, близкой к температуре $t'_{ж} = t'_{жм}$, до t_0 , в то время как в многоступенчатой — от температуры t_1 близкой к температуре насыщения t'_1 , до той же температуры t_0 . Очевидно, что во втором случае расход теплоты будет значительно меньше. Из этого следует также, что для одного и того же температурного перепада $\Delta t_{уст}$ с увеличением числа ступеней расход греющего пара уменьшается.

В многоступенчатых испарительных установках мгновенного вскипания число ступеней доходит до 30—40. Однако в тех случаях, когда установка мгновенного вскипания включается в систему регенеративного подогрева питательной воды котлов, она может быть одноступенчатой или иметь несколько ступеней (до трех-четырех).

7.3. Качество дистиллята испарителей

Качество дистиллята определяется его общим солесодержанием, а также (когда дистиллят используется для подпитки котлов высокого давления) количеством кремниевой кислоты, 170 содержащейся в 1 кг дистиллята. Наряду с этими показателями в дистилляте, поступающем в систему подогрева питательной воды котлов, нормируют концентрации железа, меди, кислорода и углекислоты.

В соответствии с Правилами технической эксплуатации электрических станций и сетей (ПТЭС) в дистилляте, используемом в качестве добавочной воды для котлов, соединений натрия в пересчете на Na^+ должно быть не более 100 мкг/кг, свободной углекислоты — не более 2 мг/кг, а концентрация остальных составляющих должна быть такой, чтобы

обеспечивалось выполнение норм качества питательной воды котлов, которые устанавливаются ПТЭ. Требования к качеству питательной воды котлов зависят от типа котлов и давления, на котором они работают. Для барабанных котлов дистиллят соленосодержанием до 100 мкг/кг может непосредственно подаваться в линии регенеративного подогрева питательной воды паротурбинной установки в качестве добавки. Для прямоточных котлов в соответствии с нормами ПТЭ концентрация соединений натрия в питательной воде (в пересчете на Na) должна быть не выше 5 мкг/кг.

Поэтому ПТЭ предписывают на энергоблоках с такими котлами предусматривать дополнительную очистку дистиллята в установке для обессоливания конденсата турбин. При такой схеме допустимое солесодержание дистиллята при прямоточных котлах можно установить таким же, как и при барабанных (100 мкг/кг). Конденсат, возвращенный с производства, не подвергается очистке, если при присоединении его к общему потоку питательной воды нормы качества питательной воды выдерживаются. Когда применяются устройства по очистке обратного конденсата, содержание примесей в обработанном конденсате не должно превышать значений, устанавливаемых нормами питательной воды котлов. Нормы качества концентрата испарителей устанавливаются теплотехническими испытаниями. Предельные концентрации растворенных веществ в нем должны быть такими, чтобы обеспечить требуемое качество дистиллята и работу при практически безнакипном режиме.

Для испарителей, работающих на воде, умягченной ионированием, общая жесткость питательной воды должна быть не более 30 мкг-экв/кг при солесодержании ее до 2000 мг/кг и не более 75 мкг-экв/кг при более высоких значениях солесодержания. Содержание кислорода должно быть не более 30 мкг/кг, а свободная углекислота должна отсутствовать. При общем солесодержании химически очищенной воды более 2000 мг/кг разрешается фосфатирование. При такой питательной воде отложения на теплоотдающих поверхностях практически не образуются (или процесс образования их протекает достаточно медленно) даже при весьма высоких солесодержаниях концентрата (до 50—100 г/кг)*. Требуемое качество дистиллята на испарителях данного типа (с одноступенчатой или двухступенчатой промывкой пара) в нормальных условиях эксплуатации также всегда может быть обеспечено. Поэтому предельное солесодержание концентрата здесь устанавливают по значению продувки, которую рекомендуется поддерживать не ниже 1—2%. При меньших продувках в концентрате накапливается большое количество шлама, который может полностью забить патрубки продувочных линий.

Продувка в испарителях, работающих на воде, прошедшей упрощенную обработку, обычно выше этих значений. Однако на установках, последние ступени которых находятся под сравнительно глубоким вакуумом (давление составляет примерно 0,01 МПа), при исходной воде, солесодержание которой не превышает 1500—2000 мг/кг, продувка может иметь те же или близкие к ним значения $B=3\%$), при морской воде она доходит до 30%. Однако на многоступенчатых установках, работающих на такой воде, солесодержание дистиллята в настоящее время значительно больше, чем на установках, работающих на умягченной воде. Это связано прежде всего с тем, что многоступенчатые испарительные установки, работающие с затравкой или с подкислением исходной воды, создавались сначала лишь для опреснения морских и солончаковых вод в районах, где пресной воды для водоснабжения населения и промышленных нужд не хватало. Глубокое обессоливание здесь не требуется. Поэтому на установках такого типа наиболее эффективные методы очистки вторичного пара (промывка его в слое конденсата) не применяются, а часть опресненной воды, используемой для компенсации потерь пара и конденсата электростанций, подвергается дополнительной обработке на ионитных фильтрах. В дальнейшем такие установки начали применять также на крупных промышленных ТЭЦ, на которых у промышленного потребителя большая часть пара теряется или обратный конденсат сильно загрязнен. В таких условиях доочистке подвергается уже почти весь дистиллят всех испарителей. Солесодержание дистиллята многоступенчатых установок, работающих на морской воде с затравкой или с кислотной обработкой исходной воды, находится обычно в пределах до 5 мг/кг при испарителях с вынесенной зоной кипения и до 20—30 мг/кг при испарителях мгновенного вскипания.

При работе на пресной воде солесодержание дистиллята ниже, однако и в этих условиях, когда эффективные средства очистки вторичного пара испарителей от уноса капельной влаги не применяются, а котлы не имеют специальных устройств, при которых они могут работать на питательной воде повышенного солесодержания, дистиллят можно использовать в качестве добавочной воды котлов лишь после дополнительной обработки его. Одноступенчатые испарительные установки, работающие на воде, прошедшей упрощенную обработку, на электростанциях всегда предназначаются для подготовки добавочной воды котлов и оборудуются эффективными устройствами по очистке вторичного пара. Качество дистиллята таких испарителей практически такое же, как и на испарителях, работающих на морской воде, однако и в этих условиях, когда эффективные средства очистки вторичного пара испарителей от уноса капельной влаги не применяются, а котлы не имеют специальных устройств, при которых они могут работать на питательной воде повышенного

солесодержания, дистиллят можно использовать в качестве добавочной воды котлов лишь после дополнительной обработки его.

Одноступенчатые испарительные установки, работающие на воде, прошедшей упрощенную обработку, на электростанциях всегда предназначаются для подготовки добавочной воды котлов и оборудуются эффективными устройствами по очистке вторичного пара. Качество дистиллята таких испарителей практически такое же, как и на испарителях, работающих умягченной воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.С. Стерман, В.Н. Покровский. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС. - М.: Энергия, 1991
2. Копылов А.С., В.М. Лавыгин, В.Ф.Очков. Водоподготовка в энергетике: Учеб. пособие для вузов – М: Издательство МЭИ, 2003.
3. Рябчиков Б.Е.Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004.
4. А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков. Водоподготовка. - М.: Энергоатомиздат, 1990
5. Ю.М. Кострикин, Н.А. Мещерский, О.В. Коровина. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления./ Справочник. - М.: Энергоатомиздат, 1990.
6. О.В. Лифшиц Справочник по водоподготовке котельных установок. - М.: Энергия, 1976.

Учебное текстовое электронное издание

Толмачева Валентина Федоровна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ВОДОПОДГОТОВКИ:
КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**

Учебное пособие

Издается полностью в авторской редакции

1,84 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2013 год

ФГБОУ ВПО «МГТУ»

Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,

пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра теплотехнических и энергетических систем
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru