

МОИ



КНИГА-ПОБЕДИТЕЛЬ
конкурса рукописей
учебной, научно-технической
и справочной литературы по энергетике,
посвященного 90-летию МЭИ
и 100-летию плана ГОЭЛРО

Книга издана
при поддержке
ООО «Газпром энергохолдинг»



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»

ВОДОПОДГОТОВКА В ЭНЕРГЕТИКЕ

Рекомендовано федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненным группам
специальностей и направлений подготовки
13.00.00 «Электро- и теплоэнергетика» в качестве учебного издания
для реализации основных образовательных программ
высшего образования по направлению подготовки
13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника»

Москва
Издательство МЭИ
2021

УДК 621.311.22: 612.182.12 (075.8)

ББК 31.37я 73

В 624

*Подготовлено на кафедре теоретических основ
теплотехники им. М.П. Вукаловича*

Рецензенты: Ларин Б.М., докт. техн. наук, проф. кафедры химии и химических технологий в энергетике ФГБОУ ВО «ИГЭУ»;

Чичерова Н.Д., докт. хим. наук, зав. кафедрой тепловых электростанций ФГБОУ ВО «КГЭУ»

Авторы: С.Л. Громов, Е.К. Долгов, К.А. Орлов, В.Ф. Очков

В 624 Водоподготовка в энергетике: учебник / С.Л. Громов, Е.К. Долгов, К.А. Орлов и др. – М.: Издательство МЭИ, 2021. – 576 с.

ISBN 978-5-7046-2439-4

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

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

УДК 621.311.22: 612.182.12 (075.8)

ББК 31.37я 73

ISBN 978-5-7046-2439-4

© Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	10
ВВЕДЕНИЕ.....	13
В.1. Использование воды в теплоэнергетике.....	14
В.2. Загрязнение водного теплоносителя в трактах ТЭС и АЭС.....	16
В.3. Водоподготовка и ее влияние на окружающую среду... Контрольные вопросы и задания.....	19 20
Глава 1. ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ И КОНТУРНЫХ ВОД. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ.....	21
1.1. Вода как химическое соединение.....	21
1.2. Структура водных растворов.....	31
1.3. Растворы сильных и слабых электролитов.....	43
1.4. Водородный показатель и его вычисление.....	46
1.5. Окислительно-восстановительные процессы.....	50
1.6. Поступление примесей в воды.....	53
1.7. Классификация и характеристика примесей природных вод.....	58
1.8. Характеристика качества контурных вод.....	72
1.9. Показатели качества воды.....	74
1.10. Выбор источника и производительности водоподготовки.....	83
Контрольные вопросы и задания.....	90
Глава 2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ МЕТОДАМИ КОАГУЛЯЦИИ И ОСАЖДЕНИЯ.....	92
2.1. Общие положения.....	92
2.2. Коагуляция коллоидных взвесей.....	95
2.3. Обработка воды реагентами-осадителями.....	109
2.4. Оборудование предочистки с осветлителями и его эксплуатация.....	119
2.5. Технология «динамического осветления».....	135
2.6. Флотаторы.....	136
2.7. Оборудование для складирования, приготовления растворов и дозирования реагентов, используемых в процессе предочистки.....	139

2.8. Коагулянтное хозяйство.....	139
2.9. Оборудование известкового хозяйства и его обслуживание.....	141
2.10. Насосы-дозаторы реагентов.....	142
2.11. Эксплуатация установок с осветлителями.....	146
Контрольные вопросы и задания.....	149
Глава 3. ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ ФИЛЬТРОВАНИЕМ.....	151
3.1. Общие положения.....	151
3.2. Фильтрация через тонкие пористые перегородки...	163
3.3. Патронные (картриджные) фильтры.....	174
3.4. Насыпные фильтры.....	178
3.5. Фильтрация в условиях контактной коагуляции.....	186
3.6. Очистка конденсатов электромагнитными фильтрами...	189
3.7. Очистка конденсатов на намывных фильтрах.....	191
Контрольные вопросы и задания.....	194
Глава 4. ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДАМИ ИОННОГО ОБМЕНА.....	196
4.1. Общие сведения об ионитах и закономерностях ионообменных процессов.....	196
4.2. Технологические характеристики ионитов.....	207
4.3. Технология ионного обмена.....	220
4.4. Оборудование ионитной части водоподготовительных установок.....	235
4.5. Технологические схемы ионитных установок.....	242
4.6. Эксплуатация ионитных фильтров.....	248
4.7. Расчеты ионообменной технологии.....	253
4.8. Малосточные схемы ионитных водоподготовок.....	260
4.9. Технологии противоточной регенерации ионитов.....	264
4.10. Технология <i>UPCORE</i>	294
4.10.1. Общая характеристика.....	294
4.10.2. Работа фильтров, регенерируемых по технологии <i>UPCORE</i>	296
4.10.3. Циклограмма технологии <i>UPCORE</i>	302
4.11. Автоматизация водоподготовительных установок....	304
Контрольные вопросы и задания.....	305

Глава 5. МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ	
ВОДОПОДГОТОВКИ.....	308
5.1. Общие положения.....	308
5.2. Общая характеристика баромембранных процессов...	311
5.3. Ультрафильтрация и микрофильтрация.	
Аппараты с полуволоконными мембранами.....	317
5.3.1. Аппаратное оформление ультрафильтрации.....	323
5.3.2. Технологический режим работы систем ультрафильтрации.....	339
5.4. Технология обратного осмоса и нанофильтрации.	
Мембранные аппараты с элементами рулонного типа	348
5.4.1. Теоретические основы.....	360
5.4.2. Нанофильтрация.....	367
5.4.3. Аппаратное оформление систем обратного осмоса и нанофильтрации.....	369
5.4.4. Выбор типа мембран для обессоливания воды.....	381
5.4.5. Промышленные ВПУ с рулонными элементами...	389
5.4.6. Работа обратноосмотической установки.....	393
5.4.7. Способ повышения надежности эксплуатации и сокращения затрат при эксплуатации мембранных установок с рулонными нанофильтрационными и обратноосмотическими элементами.....	398
5.5. Технология и оборудование для вибрационного мембранного разделения.....	402
5.6. Технология электродиализа.....	410
5.7. Электродеионизация.....	416
5.7.1. Принцип работы.....	416
5.7.2. Требования к качеству исходной воды для ЭДИ....	420
5.7.3. Варианты исполнения модулей электродеионизации	422
5.7.4. Установки электродеионизации.....	427
5.7.5. Практика применения установок электродеионизации.....	431
5.8. Емкостная деионизация и/или мембранная емкостная деионизация.....	433
Контрольные вопросы и задания.....	435

Глава 6. ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ...	436
6.1. Общие положения.....	436
6.2. Технология удаления диоксида углерода в декарбонизаторе.....	440
6.3. Технология удаления газов в деаэраторах.....	446
6.4. Химические методы связывания кислорода и диоксида углерода.....	449
6.5. Каталитическое связывание кислорода.....	451
Контрольные вопросы и задания.....	456
Глава 7. ОБРАБОТКА ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЫ.....	457
7.1. Системы охлаждения и стабильность охлаждающей воды	457
7.2. Предотвращение образования минеральных отложений.....	464
7.3. Предотвращение биологических обрастаний.....	469
Контрольные вопросы и задания.....	471
Глава 8. СТОКИ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ.....	472
8.1. Общие положения.....	472
8.2. Сточные воды систем охлаждения.....	474
8.3. Сточные воды водоподготовительных установок.....	476
8.4. Воды систем гидрозолоудаления.....	479
8.5. Стоки, загрязненные нефтепродуктами.....	480
8.6. Стоки от химических очисток и консервации оборудования.....	483
8.7. Обмывочные воды регенеративных воздухоподогревателей мазутных котлов.....	484
8.8. Поверхностные сточные воды.....	486
8.9. Технологии минимального и нулевого жидкого сброса (<i>MLD</i> и <i>ZLD</i>).....	487
Контрольные вопросы и задания.....	492
Глава 9. ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ В ЭНЕРГЕТИКЕ.....	494
9.1. Введение.....	494
9.2. Анализ схемных решений для водоподготовки в энергетике.....	501

9.3. Примеры реконструкции ВПУ с внедрением установок обратного осмоса.....	522
9.4. Финишная очистка.....	529
9.4.1. Ионный обмен.....	530
9.4.2. Микро-/ультрафильтрация.....	531
9.4.3. Обратный осмос.....	531
9.4.4. Электродионизация.....	532
Контрольные вопросы и задания.....	534
Глава 10. РЕШЕНИЕ НА КОМПЬЮТЕРЕ ЗАДАЧ ВОДОПОДГОТОВКИ.....	535
10.1. Общие положения.....	535
10.2. Особенности Mathcad.....	537
10.3. Проблема химических единиц измерения и ее решение в среде Mathcad.....	548
10.4. Общая характеристика пакета расчетных методик по водоподготовке в средах Mathcad и Excel.....	549
Контрольные вопросы и задания.....	562
Приложения.....	563
Приложение 1. Выписка из «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей» (2003).....	563
Приложение 2. Плотность растворов важнейших солей и щелочных реагентов, применяемых при обработке воды, г·см ⁻³	569
Приложение 3. Плотность растворов кислот, применяемых при обработке воды при 20°С, г·см ⁻³	570
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	572

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Водоподготовка» включена в учебный план подготовки студентов обучающихся по направлению 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника». Ее важное значение связано с задачами, стоящими перед персоналом электростанций: организацией надежной и экономичной работы основного теплоэнергетического оборудования, сокращением потребления химических реагентов при обработке воды, уменьшением объема и агрессивности сточных вод.

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

- систематизации сведений о действующих и новых перспективных технологиях водообработки, включая зарубежные, реализованные в России, дополненных примерами расчета, в том числе с использованием ПК;

- расширения включаемых в книгу систем водоподготовки для энергообъектов различных типов;

- рассмотрения путей создания водоподготовительных установок на ТЭС с минимальным жидким сбросом (minimum liquid discharge) или нулевым жидким сбросом (zero liquid discharge);

- дополнительного включения ссылок на сайты в Интернете для расширения и углубления знаний по изучаемым разделам.

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

Качественная подготовка воды, используемой в промышленных целях, должна обеспечивать надежную и экономичную

работу оборудования и уменьшение сброса экологически опасных веществ в биосферу. При использовании воды для многих технологических процессов действуют строгие нормы, минимизирующие допустимое содержание в ней лимитируемых примесей. Наблюдается непрерывное ужесточение требований к остаточному содержанию растворенных веществ в обработанной воде в таких отраслях, как микроэлектроника и энергетика. И, если еще 10–15 лет назад концентрации ионов натрия и силикатов в воде, направляемой на подпитку котлов и турбин, нормировались в пределах от единиц до десятков $\text{мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ (до $10^{-6} \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$), то сегодня уже могут предъявляться требования, лимитирующие указанные компоненты пределами на уровне нескольких нанограммов на дм^3 (до $10^{-9} \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$).

Невозможно переоценить социальную и санитарно-гигиеническую значимость коммунального водоснабжения и водоотведения, обеспечивающих безопасные и комфортные условия проживания населения за счет минимизации рисков заболеваний, распространяемых посредством водных сред, а также бесперебойные круглосуточные режимы водо- и теплоснабжения. Отрадно, что среднедушевое водопотребление в бытовых целях в нашей стране существенно уменьшилось за последнее тридцатилетие (по некоторым оценкам практически в два раза – от $400 \text{ дм}^3 \cdot \text{сутки}^{-1}$ до $200 \text{ дм}^3 \cdot \text{сутки}^{-1}$), но пока остается выше, чем в странах Евросоюза ($100\text{--}150 \text{ дм}^3 \cdot \text{сутки}^{-1}$).

В последние годы достигнуты значительные успехи в области водоподготовки, что связано, с успешным использованием передового зарубежного опыта, а также отечественных разработок технологий и оборудования на их основе. Есть примеры отечественных компаний, которые производят оборудование и комплектующие для установок водоподготовки.

Для реализации возможности рационального выбора среди рыночного многообразия технологий и оборудования для водоподготовки специалистам необходимо иметь четкое представление о том, каким критериям должны соответствовать показатели качества приготовленной воды, а также о достоинствах, недостатках и ограничениях существующих технических решений. Этим обусловлена целесообразность выпуска книги, в которой рассмат-

риваются современные технологии обработки воды, оборудование для их реализации, подходы к оптимальному проектированию водоподготовительных установок и их технологическим расчетам.

Считаем важным подчеркнуть, что наши рецензенты уделили рукописи много внимания и авторы приносят им глубокую и искреннюю благодарность за ценные советы и критические замечания.

Авторы понимают, что содержание книги не охватывает весь спектр вопросов, относящихся к технологиям и оборудованию для водоподготовки, и, по-видимому, не лишено недостатков, поэтому заранее выражают благодарность за отзывы и рекомендации, которые будут способствовать устранению пробелов и неточностей. Все замечания следует направлять по адресу: 111250, Москва, Красноказарменная ул., д. 14, Издательство МЭИ или по электронной почте OrlovKA@mpei.ru.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время водоподготовка представляет собой комплексную техническую дисциплину, в которой используется широкий спектр сочетаний различных физических, химических и биохимических процессов.

Традиционные технологии, оборудование и материалы для водоподготовки достаточно подробно описаны, но за последнюю четверть века практика водоподготовки характеризовалась массовым внедрением новых технических решений: осветлителей коридорного типа, ионного обмена с противоточной регенерацией ионитов, технологий мембранного разделения, комплексной автоматизации и др. Следуя в фарватере господствующих в мире тенденций, отечественные потребители также делают выбор в пользу современных методов и оборудования для водоподготовки, отказываясь от традиционных технических решений как при создании новых установок, так и при реконструкции действующих. Технологическая модернизация сегмента водоподготовки наблюдается не только в энергетике, но и в коммунальном хозяйстве, микроэлектронике, фармацевтике химической и нефтеперерабатывающей промышленности, а также в смежных с ними отраслях.

При этом повсеместно наблюдаются непрерывное ужесточение экологических норм, требований к качеству обработанной воды, рост тарифов на водопотребление и водоотведение.

Особую значимость в последние годы приобрели задачи реализации технологий, позволяющих снизить объемы водопотребления и образующихся стоков, минимизировать потребление реагентов в процессах обработки воды, осуществить повторное использование стоков в технологическом цикле. Поэтому при изложении материала в книге уделяется внимание экологическим характеристикам систем водоприготовления. Одна из целей такого подхода – минимизация рисков загрязнения природных источников питьевого и промышленного водоснабжения.

Комплексный характер задачи водоснабжения и водоотведения ставит перед потребителем задачу выбора оптимальных технических решений в конкретных условиях эксплуатации, которую невозможно решить в условиях дефицита всесторонней объ-

активной информации о доступных технических решениях. Ведь любой разработчик, следуя законам маркетинга, для продвижения своей продукции (оборудования, материала или технологии) на рынке акцентирует внимание именно на ее достоинствах, не демонстрируя, как правило, ее возможные недостатки или ограничения для применения.

Содержание книги может быть полезным инженерно-техническому персоналу различных отраслей при решении широкого спектра задач по оптимизации технических решений, а также при проектировании и эксплуатации установок водоподготовки.

В.1. Использование воды в теплоэнергетике

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

Приведенные положения определяются следующим. Оборудование современных ТЭС и АЭС эксплуатируется при высоких тепловых нагрузках, что требует жесткого ограничения толщины отложений на поверхностях нагрева по условиям температурного режима их металла в течение рабочей кампании. Такие отложения образуются из примесей, поступающих в циклы электростанций, в том числе и с добавочной водой, поэтому обеспечение высокого качества водных теплоносителей ТЭС и АЭС является важнейшей задачей. Использование водного теплоносителя

высокого качества упрощает также решение задач получения чистого пара, минимизации скоростей коррозии конструктивных материалов котлов, турбин и оборудования конденсатно-питательного тракта.

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

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

Выбор метода обработки воды, составление общей схемы технологического процесса при применении различных методов, определение требований, предъявляемых к ее качеству, существенно зависят от состава исходных вод, типа электростанции, параметров ее, применяемого основного оборудования (паровых котлов, турбин), системы теплофикации и горячего водоснабжения. При применении термических методов обработки воды экономичность метода зависит также от того, как включена обессоливающая установка в схему станции, а также от характеристик и параметров оборудования.

При эксплуатации ТЭС и АЭС возникают *внутристанционные потери пара и конденсата*: а) в котлах при непрерывной и периодической продувке, при открытии предохранительных клапанов, при обдувке водой или паром наружных поверхностей нагрева от золы и шлака, на распыливание жидкого топлива в

форсунках, на привод вспомогательных механизмов; б) в турбогенераторах через лабиринтные уплотнения и паровоздушные эжекторы; в) в пробоотборных точках; г) в баках, насосах, трубопроводах при переливе, испарении горячей воды, просачивании через сальники, фланцы и т.п. Обычно внутростанционные потери пара и конденсата, восполняемые добавочной питательной водой, не превышают в различные периоды эксплуатации на ТЭС 1,5–2,0%, на АЭС 0,5–1% их общей паропроизводительности.

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

В.2. Загрязнение водного теплоносителя в трактах ТЭС и АЭС

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

Характеристика источников загрязнений контуров ТЭС и АЭС

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

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

В качестве основных конструкционных материалов ТЭС на органическом топливе применяются стали перлитного и аустенитного классов и сплавы на основе меди, в том числе латуни. Для контуров АЭС наиболее характерно использование нержаве-

ющих аустенитных сталей, высоколегированных хромом и никелем. В активных зонах реакторов применяются обычно циркониевые сплавы. Продукты коррозии конструкционных материалов переходят в теплоноситель большей частью в виде коллоидных и грубодисперсных форм.

В воде реакторных контуров обычно присутствуют радионуклиды хрома, марганца, железа, кобальта, йода, цезия и другие радионуклиды, определяющие активность в пределах $10^6 - 10^8$ Бк·дм⁻³.

Повышение температуры и давления в контурах ТЭС и АЭС значительно изменяет способность воды растворять содержащиеся в ней примеси. Это связано с перестройкой структуры водородных связей, проявляющейся, в частности, в уменьшении диэлектрической проницаемости воды. При высокой температуре растворяющей способностью обладает не только жидкая вода, но и водяной пар, сближение растворяющих свойств которых обусловлено уменьшением разности их плотностей (см. рис. В.1).

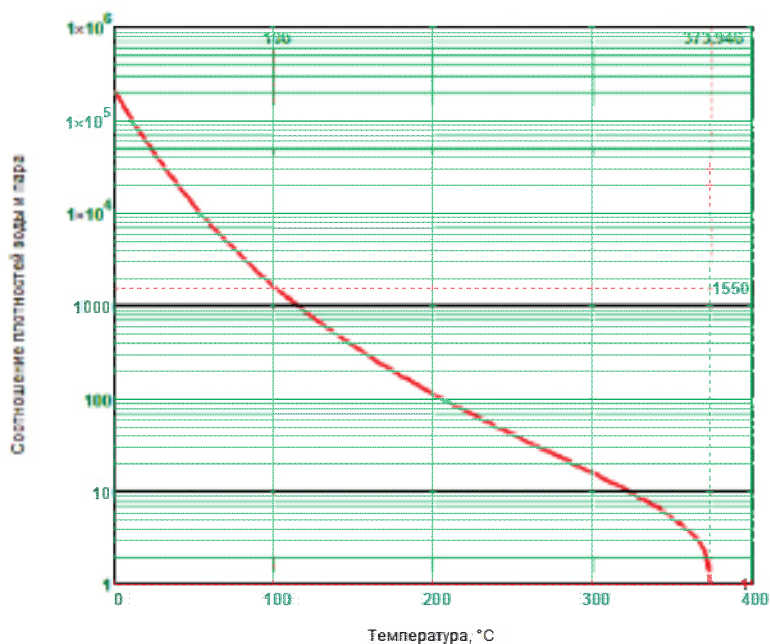


Рис. В.1. Соотношение плотностей воды и пара в зависимости от температуры

При 100°С соотношение плотностей составляет 1550:1 и 1:1 при критической температуре 373,946°С на линии насыщения. Способность пара растворять примеси и осложнение в связи с этим работы пароперегревателей котлов и паровых турбин за счет образования отложений и интенсификации коррозионно-эрозийных процессов вызывают необходимость поддерживать чистоту питательной воды энергетических блоков за счет как приготовления добавочной воды высокого качества, так и очистки питательной воды от растворенных и взвешенных примесей.

В.3. Водоподготовка и ее влияние на окружающую среду

На тепловых электростанциях применяются различные методы обработки воды, однако в основном все эти методы 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 и обратного осмоса), можно получить как умягченную, так и глубокообессоленную воду; при одном из наиболее распространенных на ТЭС физических методов – термической обработке воды – всегда получают дистиллят, т.е. воду с очень небольшим содержанием примесей. Однако в ряде случаев при термической обработке, проводимой с целью глубокого обессоливания, применяется умягченная вода, т.е. вода, прошедшая уже химическую обработку или ионирование.

Для заполнения контура паротурбинной установки и восполнения потерь в нем на современных крупных ТЭС может применяться только глубокообессоленная вода. В настоящее время такую воду получают почти всегда с помощью ионного обмена, мембранных, термических методов обессоливания или их комбинаций. Заполнение тепловых сетей и компенсация потерь в них проводится обычно предварительно умягченной водой.

При эксплуатации водоподготовительных установок (ВПУ) образуются стоки в количестве 5–20% от расхода обрабатываемой воды, содержащие шлам, состоящий из карбонатов кальция и магния, гидроксида железа и алюминия, органических веществ, песка, различные соли с концентрацией достигающей десятков г/дм³, поступающие в стоки при регенерации фильтров. С учетом нормируемых предельно-допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в водоемах (см. §1.1) стоки ВПУ перед их сбросом должны соответствующим образом очищаться, причем затраты на обезвреживание стоков обычно сопоставимы с затратами на приготовление воды требуемого качества (а иногда и могут превышать их!), поэтому задача создания эффективных малосточных ВПУ является актуальной. Вопросы создания ВПУ с минимальным жидким сбросом (MLD, minimum liquid discharge) и нулевым жидким сбросом (ZLD, zero liquid discharge) рассматриваются в §8.9.

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

Контрольные вопросы и задания

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

Глава 1. ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ И КОНТУРНЫХ ВОД, ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

1.1. Вода как химическое соединение

«Water is H₂O, hydrogen two parts, oxygen one,
but there is also a third thing, that makes it water
and nobody knows what it is.»

'The Third Thing', David Herbert Lawrence

«Вода есть H₂O, две части водорода, одна – кислорода,
Но есть еще третья вещь, что делает ее водою
И никто не знает, что это за вещь».

«Третья вещь», Давид Герберт Лоуренс (английский поэт,
11 сен. 1885 – 30 мар. 1930)

Все типы вод и водных растворов представляют собой сложные системы, основу которых составляет химическое соединение, имеющее формулу H₂O. Несмотря на простоту приведенной формулы, строение молекулы H₂O определяет ряд важных свойств воды.

Ядра атомов изолированной молекулы воды в своем равновесном положении находятся в вершинах равнобедренного треугольника (точечная группа симметрии – C_{2v}, ось симметрии второго порядка проходит по биссектрисе угла НОН); равновесное расстояние О-Н составляет порядка 0,096 нм, величина угла Н-О-Н – около 104,5° (см. рис. 1.1 а)*. Данная величина хорошо согласуется с величиной центрального угла в молекулах тетраэдрической симметрии (180-arccos(-1/3)) ~ 104,97°, который встречается, например, в молекуле метана СН₄. Этот факт позволяет утверждать, что орбитали кислорода в молекуле H₂O имеют гибридиза-

* Молекула воды – объект микромира, к которому следует применять представления квантовой механики. В частности, согласно принципу неопределенности Гейзенберга, принципиально невозможно определить траектории электронов и ядер, возможно говорить лишь о «вероятности нахождения» или о «плотности распределения». Даже в состояниях с минимально возможной энергией электроны интенсивно движутся, а ядра колеблются около своих равновесных положений. Именно о таких равновесных положениях ядер идет речь в тексте.

цию sp^3 , аналогично гибридизации в молекуле CH_4 , соответственно, в молекуле H_2O две электронные пары, направленные в вершины тетраэдра, образуют связи O-H, а две являются «неподеленными» (см. рис. 1.1 б).

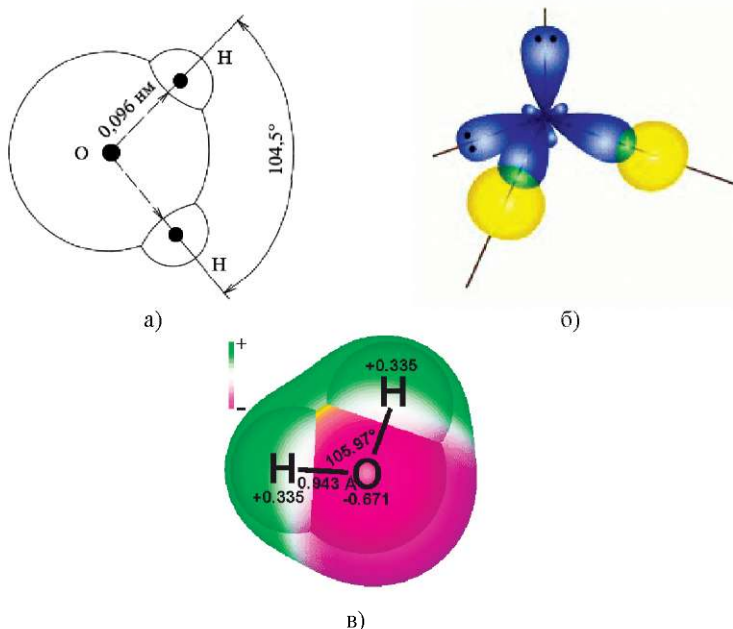


Рис. 1.1. Различные модели строения молекулы воды:

- а) равновесная структура на основе экспериментальных данных;
- б) расположение электронных пар согласно теории гибридизации;
- в) строение и распределение заряда согласно современным

квантовомеханическим расчетам (величины атомных зарядов даны в атомных единицах, т.е. величина заряда электрона принята за -1; $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$)

Более точные квантово-механические расчеты по методу МО ЛКАО (молекулярные орбитали – линейная комбинация атомных орбиталей) дают более сложную картину строения основного электронного состояния молекулы H_2O (см. рис 1.2). На рисунке хорошо видно, что большинство связывающих орбиталей локализовано около атома кислорода, что обуславливает наличие избытка электронной плотности около этого атома. Одна из $2p$ орбиталей кислорода практически не участвует в образовании связей (орбиталь $2p_{yO} - 1b_1$ НОМО на диаграмме), собственно наличие ее и отвечает за эффекты «неподеленных пар» из теории гибридизации.

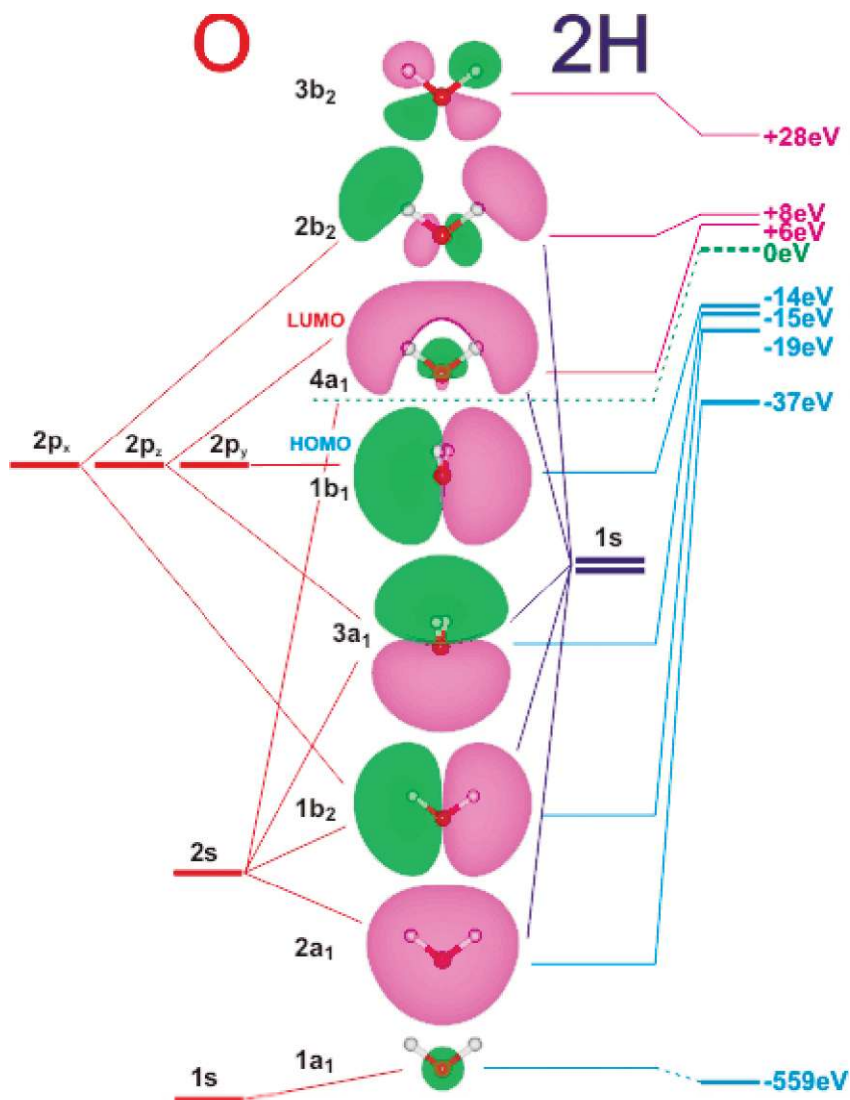


Рис. 1.2. Диаграмма молекулярных орбиталей молекулы H₂O, рассчитанная методом Хартри-Фока (МО ЛКАО). НОМО – высшая занятая молекулярная орбиталь, ЛУМО – низшая свободная молекулярная орбиталь. Орбитальные энергии даны в электронвольтах eV (1 eV ~ 1,6·10⁻¹⁹ Дж). Орбитали классифицированы по неприводимым представлениям группы симметрии C_{2v}

Анализируя основное электронное состояние молекулы H_2O в терминах заселенности атомных орбиталей, можно записать электронную конфигурацию как $1s_{\text{O}}^{2,00} 2s_{\text{O}}^{1,82} 2p_{\text{HO}}^{1,50} 2p_{\text{ZO}}^{1,12} 2p_{\text{YO}}^{2,00} 1s_{\text{H1}}^{0,78} 1s_{\text{H2}}^{0,78}$, что также говорит о недостатке электронной плотности у ядер водорода (заселенность 0,78 против 1 у свободного атома), и об избытке – у ядра кислорода (суммарная заселенность 8,44 против 8 у свободного атома).

Объемное распределение заряда в молекуле H_2O , рассчитанное квантово-механически, приведено на рис. 1.1 в. Заряд имеет неравномерное распределение, что обуславливает наличие у молекулы довольно значительного электрического дипольного момента, направленного по биссектрисе угла НОН (1,85 Дебай (Д), для сравнения дипольный момент молекулы аммиака 1,46 Д, молекулы фтороводорода – 1,91 Д).

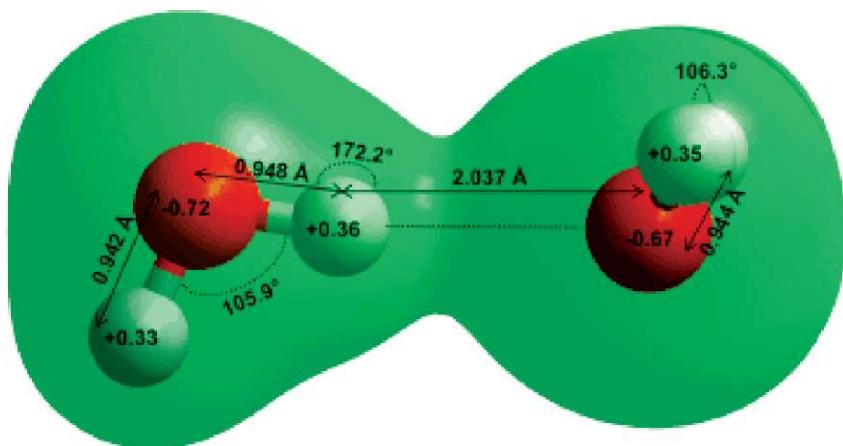


Рис. 1.3. Равновесная геометрическая структура и электронная плотность димера воды, связанного водородной связью, согласно квантово-механическим расчетам

Благодаря неравномерному внутреннему распределению зарядов, молекулы воды притягиваются друг к другу одновременно заряженными областями. Притяжение настолько сильное, что электронные облака притянувшихся молекул частично

объединяются, образуя так называемую водородную связь. На рисунке 1.3 приведена геометрическая структура и распределение электронной плотности димера воды – простейшего из возможных соединений такого рода, существующего в водяных парах. Хорошо видны несимметричные свойства водородной связи – во-первых, два расстояния О-Н существенно отличаются, во-вторых, угол О-Н-О не равен 180° .

Несимметричность водородных связей играет принципиальную роль при описании строения и свойств конденсированных водных сред. Энергия диссоциации водородной связи в димере воды составляет $13,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что более чем на порядок ниже энергии разрыва связи О-Н в самой молекуле воды ($497,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для ковалентной диссоциации), и примерно сопоставима с кинетической энергией молекул в газовой фазе при нормальных условиях ($= RT \sim 2,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, R – газовая постоянная).

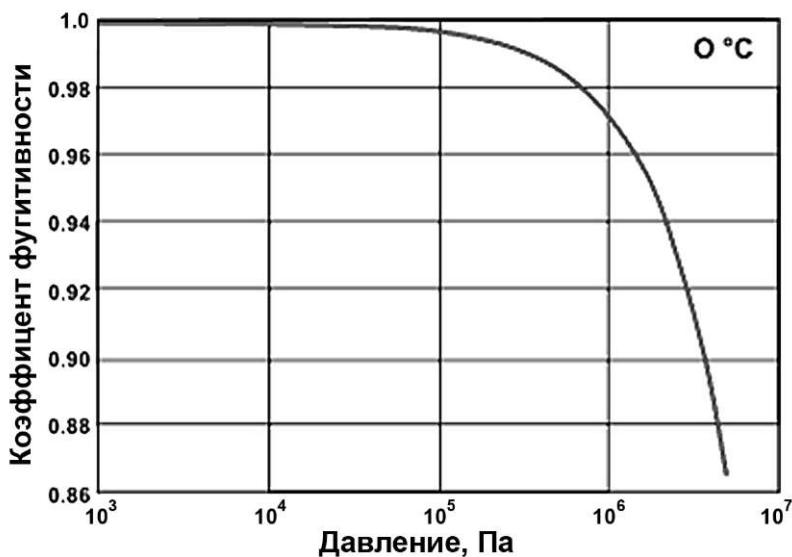


Рис. 1.4. Коэффициент фугитивности воды в водяном паре при 0°C в зависимости от давления

Наличие молекулярных кластеров в водяных парах легко определяется экспериментально на основе данных о коэффициенте фугитивности. На рисунке 1.4 приведена зависимость коэффициента фугитивности воды в водяных парах при 0°C в зависимости от давления. Хорошо заметно падение коэффициента фугитивности при давлениях выше 1 МПа, обусловленное образованием кластеров. Помимо этого, считается, что именно молекулярные кластеры воды в атмосфере Земли, связанные водородными связями, в значительной степени ответственны за задержание низкочастотного электромагнитного излучения (в том числе и теплового) от ее поверхности.

Именно тот факт, что энергия диссоциации водородной связи сопоставима с энергией теплового движения молекул при нормальных условиях (точнее, при нормальных условиях около 2% молекул имеют кинетическую энергию, достаточную для разрыва связей), определяет то, что агрегатным состоянием воды при нормальных условиях является жидкость (т.е. энергии водородных связей достаточно для того, чтобы удержать молекулы вместе, но еще не достаточно для того, чтобы образовать стабильную кристаллическую решетку без разрывов). При 100°C и 0,1 МПа тепловая энергия молекул воды превышает энергию разрыва связей и наступает кипение.

Образование водородных связей характерно также для гидридов ближайших соседей кислорода по периодической системе – для азота (температура кипения аммиака NH_3 -33°C) и фтора (температура кипения фтороводорода HF $+19,5^{\circ}\text{C}$), в то время как гидриды более тяжелых родственных элементов второй группы – фосфора, серы и хлора, водородных связей уже не образуют из-за совершенно другого строения электронных оболочек центральных атомов (температуры кипения: HCl : -84°C , H_2S : -60°C , PH_3 : -88°C). Ввиду агрессивности остальных соединений, только вода и аммиак используются в качестве теплоносителей.

Рассмотрим структуру кристаллов воды (льда). В настоящее время экспериментально выделено около 20 различных кристаллических форм льда. На рисунке 1.5 приведены некоторые наиболее характерные структуры.

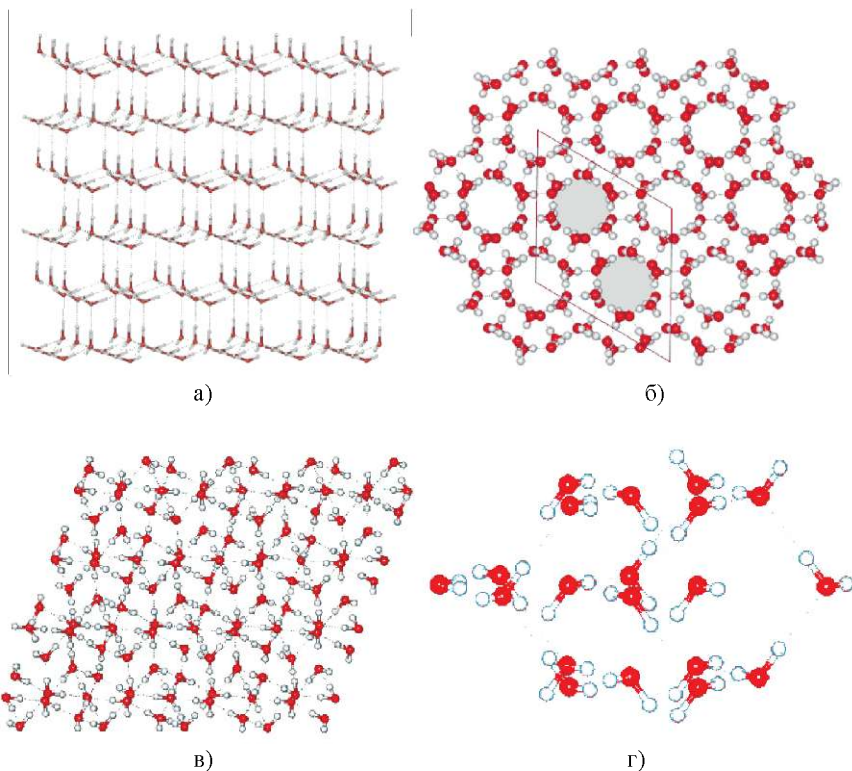


Рис. 1.5. Кристаллические структуры различных форм льда:

- а) лед Ih (0,1 МПа, 273 К, плотность $\rho=0,92 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, диэлектрическая константа $\epsilon = 97,5$); б) лед II (300 МПа, 238 К, $\rho=1,195 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, $\epsilon = 3,66$);
 в) лед V (500 МПа, 253 К, $\rho=1,23 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, $\epsilon = 144$)
 г) лед VII (2,6 ГПа, 295 К, $\rho=1,5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, $\epsilon = 150$)

Из рисунка 1.5 хорошо видно, что одна молекула воды всегда образует 4 водородных связи с ближайшими соседями, но способы соединения на более дальних расстояниях существенно отличаются. Привычный нам лед Ih имеет «просторную» структуру из одинаковых шестичленных колец (рис. 1.5 а), что обуславливает его низкую плотность – $0,92 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ – ниже, чем у жидкой воды ($1 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$). По мере роста давления конфигурация колец сжимается, а плотность кристаллов увеличивается. Так, в строении льда V (рис. 1.5 в) встречаются пяти-, шести-, семи- и восьми-

членные кольца из молекул воды, а наиболее плотные типы льдов (такие как лед VII, рис. 1.5 г) состоят как бы из двух структур, вложенных в полости друг друга. Также заметен широкий разброс диэлектрической проницаемости льдов, от 3,66 до 193. При этом минимальная величина диэлектрической константы характерна для наиболее упорядоченных кристаллов, в которых дипольные моменты соседних молекул компенсируют друг друга.

Структуры, изображенные на рис. 1.5, являются идеализированными в том смысле, что все молекулы на них развернуты однородным образом. Данный тип кристаллов льдов называют упорядоченным. Однако в большинстве реальных кристаллов льда разных типов ориентация молекул распределена случайным образом, при этом достаточно, чтобы каждая молекула была окружена четырьмя соседями, и у каждой молекулы имелось две «донорные» водородные связи и две «акцепторные» (рис 1.6). Отметим, что данная структура прекрасно согласуется с предсказаниями теории гибридизации.

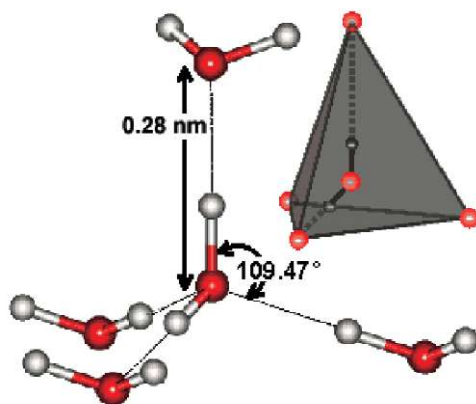


Рис. 1.6. Тетраэдрическое окружение молекулы воды в кристалле льда

Случайная ориентация молекул воды в кристаллах льда имеет удивительные следствия. В частности, энтропия кристаллов льда не стремится к нулю при температуре 0К. Этот факт был сначала открыт экспериментально Уильямом Джиоком в 1933 г.

(W.F.Giauque and M.F.Ashley, Phys.Rev., 43, 81 (1933)), а в 1935 г. был объяснен теоретически Лайнусом Полингом (L. Pauling, J.Am.Chem.Soc., 57, 2680 (1935)). Оба ученых впоследствии стали нобелевскими лауреатами по химии, Уильям Джиок – в 1949 г. «за вклад в области химической термодинамики, в особенности касательно поведения веществ при экстремально низких температурах», а Лайнус Полинг – в 1954 г. «за исследования в области природы химической связи» (в частности, именно он является автором теории гибридизации).

Рассуждения Полинга начинаются с фундаментальной формулы Больцмана для энтропии

$$S = k \ln \Omega, \quad (1.1)$$

где k – константа Больцмана, Ω – «число микросостояний, которое реализует данное макросостояние». Интерпретация величины Ω часто является проблемой для начинающих изучать термодинамику, поэтому воспользуемся возможностью привести ход рассуждений. Полинг показал, что для кристалла, состоящего из 1 моля молекул воды, энтропия при 0К дастся выражением

$$S = k N_A \ln \frac{3}{2} = R \ln \frac{3}{2} \approx 3.371 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad (1.2)$$

где N_A – число Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, что составляет 99% от экспериментального значения $3.41 (\pm 0.2)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Он подсчитал, что для каждой молекулы воды в тетраэдрическом окружении (с учетом несимметричности водородных связей, см. рис. 1.6) есть 6 различных положений. Кроме того, необходимо учесть, что в кристалле водородные связи замкнуты в кольца, и внутри кольца есть только два возможных варианта ориентаций. Общее число возможных ориентаций молекул в кристалле 1 моля воды можно оценить как $(6 \cdot 1/2 \cdot 1/2)^{N_A} = \Omega$. Современные исследования позволяют учесть более дальние взаимодействия, тем самым слегка уточняя оценку Полинга.

При плавлении, часть водородных связей в структуре льда разрушается, и молекулы слегка уплотняются, часть структур проникает друг в друга. Именно этим обстоятельством объясняется то, что жидкая вода плотнее льда Ih (максимум плотности

наблюдается при $+4^{\circ}\text{C}$, далее плотность начинает падать из-за теплового движения молекул). Подобные изменения плотности характерны и для других жидкостей с водородными связями. В частности, органические кислоты (RCOOH) и спирты (ROH) также образуют системы водородных связей, хорошо смешиваются с водой, и при этом наблюдаются значительные изменения объема и плотности. Исследованию этого эффекта была посвящена диссертация Дмитрия Ивановича Менделеева «Разсужденіе о соединеніи спирта съ водою» (С. Петербург, «Общественная польза», 1865), где он установил, что максимум плотности системы этанол-вода находится при массовой концентрации этанола 46% (потеря объема по сравнению с чистыми компонентами при этом составляет около 3,5%). Данное соотношение очень близко к стехиометрическому: 1 молекула этанола к 3-м молекулам воды – это 48% этанола по массе, причем одна молекула этанола из-за особенностей строения способна образовывать ровно 3 водородные связи.

Чрезвычайно важен вклад водородных связей в теплоемкость. Жидкости, связанные водородными связями, обладают аномально высокой теплоемкостью из-за того, что при нагреве необходимо затрачивать дополнительную энергию на разрыв и перестроение водородных связей. Точно такое же рассуждение справедливо в отношении теплот испарения и конденсации.

Энергию разрыва водородных связей в жидкой воде можно оценить экспериментально с помощью уравнений теории активированного комплекса, связывающей динамическую вязкость жидкости η со свободной энергией разрыва межмолекулярных связей ΔG :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (1.3)$$

где R – газовая постоянная, T – температура. В случае воды значение энергии разрыва, полученное путем обработки экспериментальных данных (рис 1.7) по формуле (1.1), получается равным $11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что прекрасно согласуется с энергией разрыва водородной связи в димере воды $13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

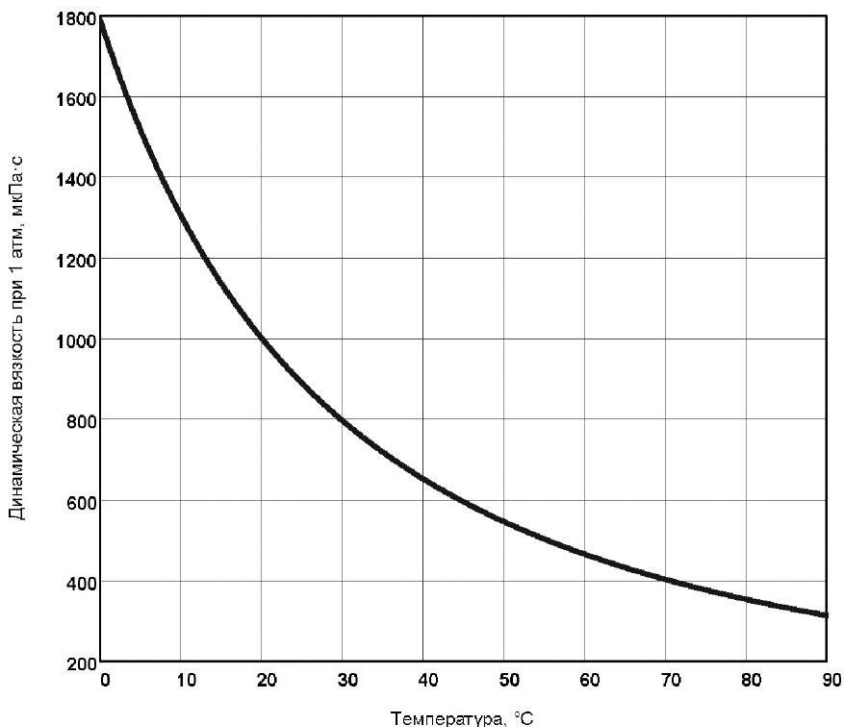


Рис. 1.7. Зависимость динамической вязкости воды от температуры при давлении 1 атм

В целом необходимо отметить, что в современной научной среде нет никаких сомнений, что за счет наличия системы водородных связей, в жидкой воде существуют области со структурами, напоминающими кристаллические решетки или кластеры воды, однако из-за очень невысокой энергии разрыва водородной связи, эти структуры чрезвычайно изменчивы под воздействием любых факторов с характеристическими энергиями, сравнимыми с энергией теплового движения молекул при нормальных условиях.

1.2. Структура водных растворов

Раствор этанола, приведенный выше, является ярким примером явления сольватации (окружения молекул растворенного вещества молекулами растворителя). В случае воды говорят о

гидратации, что является частным случаем сольватации. При образовании растворов вода ведет себя как типичный полярный растворитель, с некоторыми особенностями, связанными с системой водородных связей.

В первую очередь, полярные растворители поддерживают электролитическую диссоциацию солей (рис. 1.8) и полярных веществ (рис. 1.9).

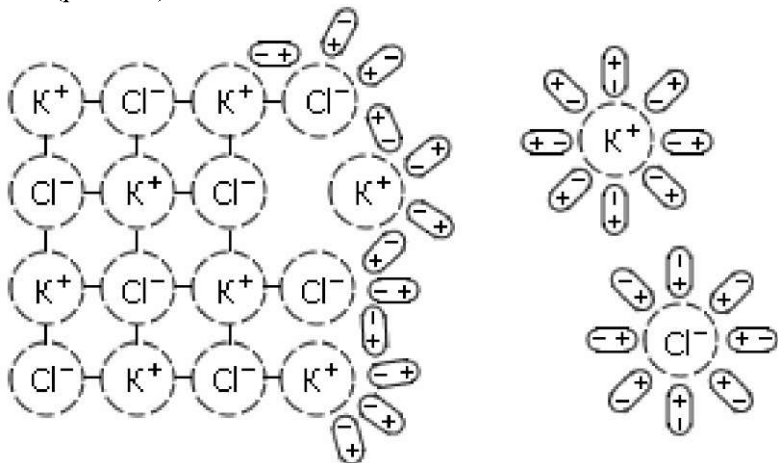


Рис. 1.8. Электролитическая диссоциация KCl в полярном растворителе. Молекулы растворителя показаны условно в виде диполей

При попадании кристалла соли с ионной структурой, например, KCl, в полярный растворитель, молекулы растворителя притягиваются к поверхностным ионам соли за счет электрических взаимодействий (ион-дипольное взаимодействие, рис. 1.8). Одновременно притянутые молекулы растворителя испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла. При этом перешедшие в раствор ионы окружены притянувшимися молекулами растворителя. Эти молекулы, называемые сольватной оболочкой (в частном случае воды – гидратной оболочкой), препятствуют соединению ионов. Ближайшие

молекулы воды (первичная гидратная оболочка) образуют с ионами достаточно прочные связи. Катионы связываются с молекулами воды за счет донорно-акцепторного взаимодействия с атомами кислорода, образуя в основном тетраэдрические и октаэдрические структуры (рис 1.9. а и б)). Гидратная оболочка анионов часто образуется с помощью водородных связей, ее строение может быть разнообразно и сильно зависит от структуры самого аниона (например рис. 1.9 в). В целом способность к гидратации у катионов выражена сильнее, чем у анионов.

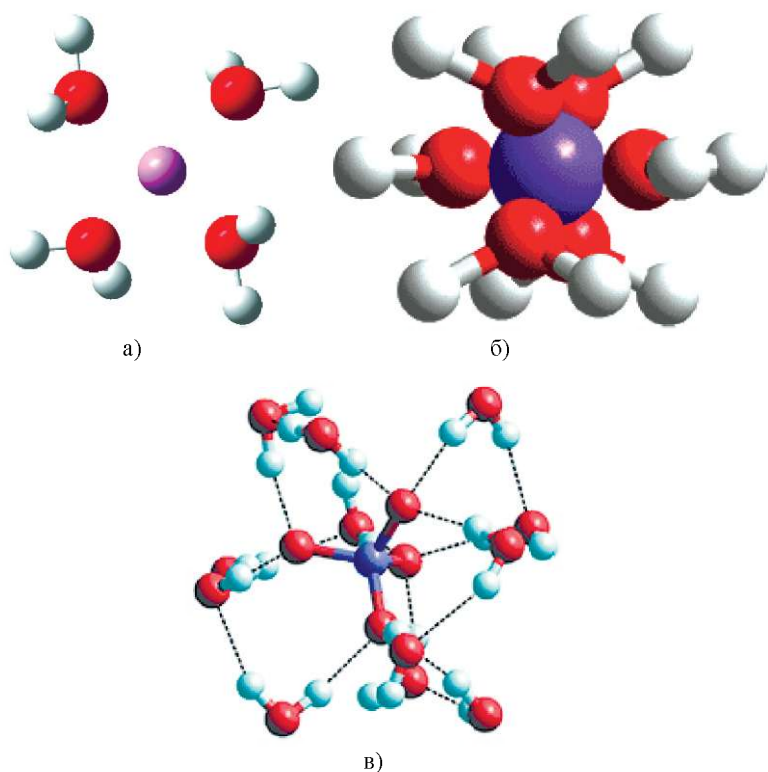


Рис. 1.9. Первичные гидратные оболочки ионов:
а) $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ б) $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ в) $\text{PO}_4^{3-}(\text{H}_2\text{O})_{12}$

Степень гидратации ионов можно продемонстрировать сопоставлением величин радиусов ионов в кристаллах (негидратированные ионы) с радиусом гидратированных ионов (табл. 1.1).

Радиусы ионов в кристаллах и в растворе

Ион	Кристаллический радиус иона, Å	Радиус иона с гидратной оболочкой, Å
Li ⁺	0,60	3,7
Na ⁺	0,97	3,3
Ca ²⁺	0,99	4,2
Mg ²⁺	0,65	4,4

Несколько иначе протекает диссоциация полярных молекул (например, HCl). Молекулы полярного растворителя, притянувшись к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение ее полюсов – поляризуют молекулу растворяющегося вещества. Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул растворителя приводит, в конечном счете, к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла, эти ионы затем сольватируются (рис. 1.10).

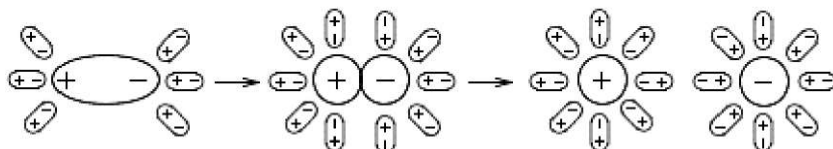


Рис. 1.10. Схема диссоциации полярных молекул в полярном растворителе

Взаимодействие частиц растворенного вещества с водой часто является настолько сильным, что при кристаллизации вещество выделяется вместе с гидратной оболочкой, образуя кристаллогидраты определенного состава: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. На рисунке 1.11 приведена схема диссоциации полярной молекулы типа HCl в воде, аналогичная общей схеме (рис. 1.10), но с участием системы водородных связей. Очень хорошо видно, как в результате «встраивания» молекул воды между ионами, конфигурация с разделенными ионами становится энергетически предпочтительнее. Выигрыш в энергии, получающийся за счет сольватации ионов, называют энергией сольватации.

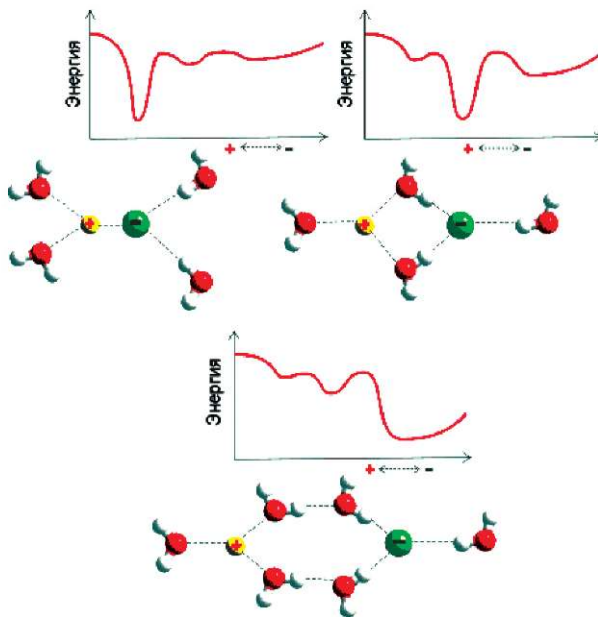


Рис. 1.11. Диссоциация полярной молекулы в водном растворе с перестройкой водородных связей. Сверху приведены энергетические профили диссоциации

Строение водных растворов электролитов, т.е. растворов кислот, щелочей и солей, содержащих ионы и проводящих электрический ток, будет определяться воздействием ионов на структуру воды. При вхождении иона в полость льдоподобного каркаса начинается переориентация молекул воды под действием и в соответствии с зарядом иона, при этом важную роль играет соотношение между величиной заряда и радиусом иона. Крупные ионы с небольшой плотностью заряда (K^+ , NO_3^- , Γ^-) вызывают резкое изменение структуры воды, способствуя разрыву водородных связей, разупорядочиванию структуры воды и увеличению подвижности молекул. Ионы с малым радиусом и большой плотностью заряда (Al^{3+} , Zn^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) располагаются внутри полостей, не нарушая структуры, чем способствуют снижению подвижности молекул и упрочению структуры воды.

При образовании водных растворов электролитов снижается величина диэлектрической проницаемости пропорционально упорядочивающему действию ионов.

Таблица 1.2.

Характеристические энергии процессов диссоциации воды

Описание	Реакция	Энергия
Диссоциация водородной связи в димере	$(\text{H}_2\text{O})_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	13 кДж·моль ⁻¹
Самоионизация воды в растворе с учетом сольватации	$(\text{H}_2\text{O})_n \leftrightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_m + \text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_k$	56 кДж·моль ⁻¹
Ковалентная диссоциация воды на радикалы	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	497 кДж·моль ⁻¹

В водных растворах электролитов происходит гидратация ионов, которая заключается во взаимодействии ионов электролитов с молекулами воды. Процесс гидратации сопровождается как образованием гидратных оболочек вокруг ионов, так и изменением теплового трансляционного движения молекул воды. Большие по размерам ионы с малым зарядом, которые разупрочняют структуру, вызывают повышение подвижности молекул воды. Такая гидратация называется отрицательной.

В противоположность этому те ионы, которые оказывают сильное воздействие на ближайшие молекулы воды, снижая их трансляционное движение, сопровождающееся упорядочением структуры, определяют процесс гидратации, называемой положительной.

Необходимо отметить, что ионы H^+ и OH^- , образующиеся за счет ионной диссоциации самих молекул воды



обладают в водных растворах рядом уникальных свойств. В первую очередь, нужно понимать, что ион H^+ с точки зрения физики представляет из себя «голый» протон без электронной оболочки, и в свободном виде в конденсированной среде существовать не может. Он тут же присоединяется к ближайшей молекуле воды, образуя ион гидрония H_3O^+ (изоэлектронный молекулам аммиака NH_3 и обладающий рядом схожих с ней свойств, в частности, пирамидальным строением):



За счет энергии сольватации ионная диссоциация воды в растворе намного предпочтительнее ковалентной (табл. 1.2). Первичная гидратная оболочка иона гидрония может содержать от 1

до 4 молекул воды, наиболее важными конфигурациями являются $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ (ион Цунделя) и $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (ион Эйджена) (рис. 1.12). Оба иона были экспериментально обнаружены и изолированы как методом *ионизации* водяных паров, так и в кристаллах органических кислот, и названы по именам их первооткрывателей Георга Цунделя и Манфреда Эйджена (Эйджен является нобелевским лауреатом по химии 1967 г. за исследования в области сверхбыстрых химических реакций).

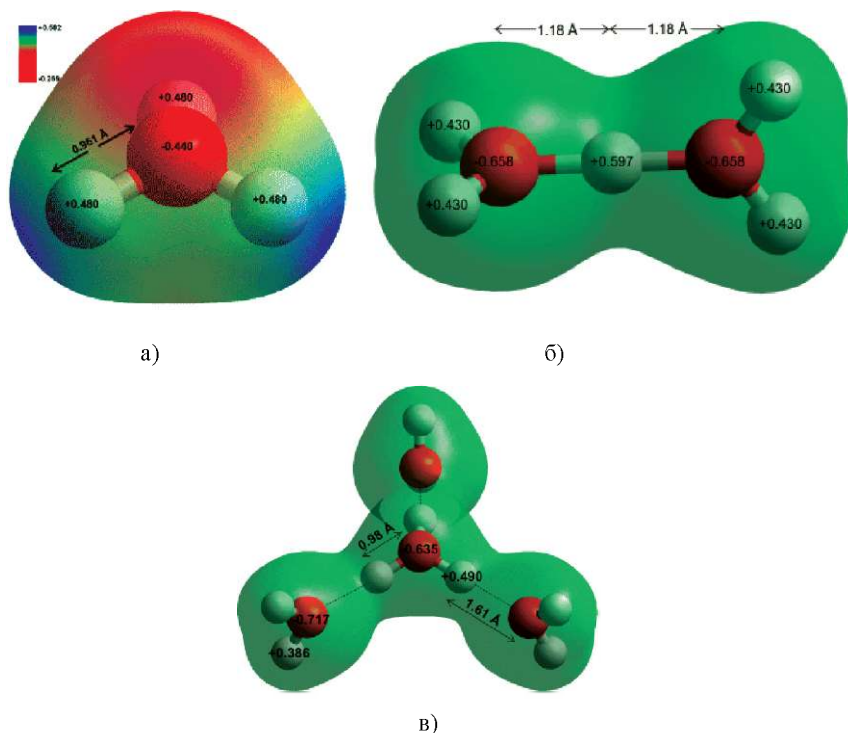


Рис. 1.12. Структура и распределение заряда в ионе гидрония (а) и структура и электронная плотность его гидратированных форм: иона Цунделя (б) и иона Эйджена (в) по данным квантово-механических расчетов.

В газовой фазе ион Цунделя (рис. 1.12 б) имеет симметричное строение, однако теоретические расчеты показывают, что при искусственном увеличении расстояния О-О (например вследствие особенностей строения в кристалле или при изменении системы водородных связей в жидкости) центральный атом водоро-

да будет вынужден «перескочить» к одному из атомов кислорода, как это имеет место в ионе Эйджена (рис. 1.12 в). Данный факт позволяет дать теоретическое обоснование механизму Гротгуса, описывающему перемещение ионов H^+ и OH^- в воде, и предположенному из общих соображений на заре исследований электролиза в 1806 г. (de Grotthuss, C.J.T. «Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique» Ann. Chim. (Paris), 58, 54(1806)).

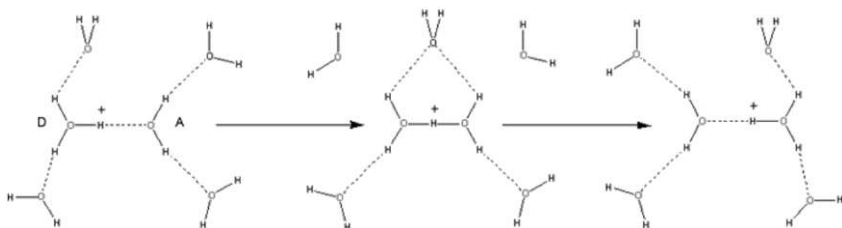
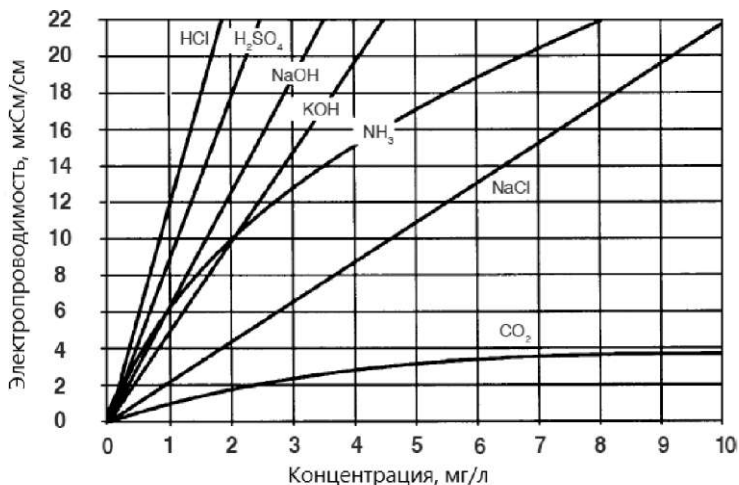


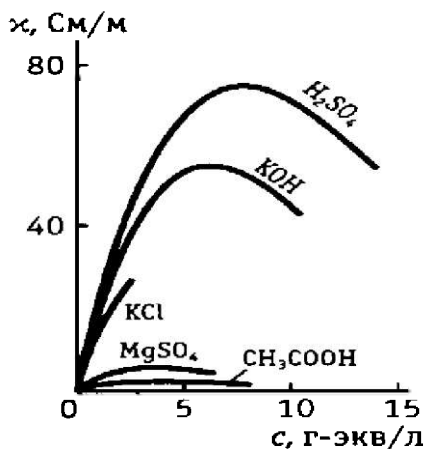
Рис. 1.13. Современная схема механизма Гротгуса (один из возможных вариантов):
D – донор, A – акцептор

Механизм Гротгуса изначально был предложен для объяснения того факта, что при электролизе воды газы (кислород и водород) выделяются только на электродах, а не по всему объему жидкости. Гротгус предположил, что электрический ток в чистой воде переносится не электронами как таковыми, а за счет «перескока» атомов водорода от одной молекулы воды к другой. Современная схема механизма Гротгуса приведена на рис. 1.13. Считается, что перенос заряда осуществляется через последовательность ионов Эйджена-Цунделя-Эйджена, которая образуется динамически за счет небольшой перестройки системы водородных связей поблизости. Получается, что в отличие от «обычных» ионов типа K^+ или Cl^- , которым необходимо физически перемещаться в растворителе для создания электрического тока (да еще и вместе с гидратными оболочками), атому водорода достаточно лишь преодолеть небольшое расстояние между двумя соседними молекулами воды, а далее «эстафету» принимает уже следующий атом водорода. В итоге фактическая скорость диффузии иона H^+ в водном растворе на порядок выше скоростей диффузии любых

других ионов, что выражается в аномально высокой удельной электропроводности растворов кислот и щелочей (см. рис. 1.14 а). На рисунке 1.14 а видно, что электропроводность этих веществ заметно выше, чем электропроводность солей при сравнимых концентрациях. Также заметны характерные «изгибы» кривых для растворов NH_3 и CO_2 , связанные с их неполной диссоциацией.



а)



б)

Рис. 1.14. Зависимость электропроводности растворов различных веществ от их концентрации (а) разбавленные растворы, (б) концентрированные растворы

Рассмотрим более подробно теорию электропроводимости растворов, т.к. величина электропроводимости является одной из простейших доступных для измерения характеристик водных растворов и в энергетике встречается очень широко.

Электропроводимость κ есть величина, обратная сопротивлению

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}, \quad (1.6)$$

где I – ток (в амперах), U – напряжение (в вольтах), R – сопротивление (в омах). Единица измерения электропроводимости – сименс (= Ом⁻¹, названа в честь выдающегося немецкого инженера Вернера фон Сименса, 1816 – 1892 гг., известного, в частности, тем что он основал промышленный концерн Siemens). Для жидкостей удобнее использовать удельную электропроводность κ , приведенную к высоте столба жидкости между электродами площадью 1 см², единицы измерения – сименс на сантиметр (См·см⁻¹). Именно эта величина приведена на графиках 1.14 а и б. Абсолютно чистая вода – изолятор, с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см (или электропроводностью 0,055 мкСм·см⁻¹) при 25°C, что говорит о низкой степени самоионизации воды. Таким образом, электропроводимость водных растворов определяется исключительно наличием ионов растворенных веществ и скоростью их перемещения.

Для разбавленных растворов **сильных электролитов** (полностью диссоциирующих в растворе) электропроводимость зависит от концентрации практически линейно (HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH и NaCl рис 1.14 а), что позволяет ввести понятие эквивалентной электропроводимости λ как касательной к кривой проводимости (рис 1.14)

$$\lambda = \frac{\kappa}{C}, \quad (1.7)$$

где C – концентрация. В дополнение к 1.7, уточнить значение электропроводимости в зависимости от концентрации сильного электролита можно с помощью эмпирического правила Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 + A\sqrt{C}, \quad (1.8)$$

где λ_0 – эквивалентная электропроводимость при бесконечном разбавлении (точнее, касательная к кривой электропроводимости вблизи нулевой концентрации).

Для растворов **слабых электролитов** (т.е. таких электролитов, которые не полностью диссоциируют в растворе), электропроводимость в первую очередь определяется степенью диссоциации электролита α :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha = \frac{C}{C_0} \quad (1.9)$$

где C – концентрация диссоциированных ионов, C_0 – общая концентрация слабого электролита. Для слабых электролитов справедлив закон разведения Освальда, в случае бинарного электролита записывающийся как

$$K = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} \quad (1.10)$$

где K – константа диссоциации электролита. Этот закон, который следует напрямую из определения константы диссоциации (см. §1.3), обуславливает характерный изгиб кривых проводимости слабодиссоциированных электролитов (NH_3 и CO_2 на рис. 1.14 (а)).

Отличия в эквивалентной электропроводимости различных электролитов (т.е. отличия в углах наклона кривых на рис 1.14) связаны с тем, что суммарная электропроводимость разбавленного раствора определяется суммой предельных подвижностей всех ионов, входящих в его состав (закон Кольрауша о независимой миграции ионов). Предельные подвижности различных ионов, измеренные экспериментально, приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Предельные подвижности некоторых ионов

Катион	Подвижность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$	Анион	Подвижность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	59,50	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	80,02
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	53,05	NO_3^-	71,46
K^+	73,50	Br^-	78,14
Na^+	50,10	Cl^-	76,35
Li^+	36,68	F^-	55,4
H^+	349,8	OH^-	198,3

Из таблицы 1.3 хорошо видно, что ионы H^+ и OH^- обладают аномально высокой подвижностью благодаря механизму Гротгуса, что обуславливает высокую электропроводимость растворов

кислот и щелочей, как уже обсуждалось выше. Предельные подвижности «обычных» ионов λ_0^i можно описать, используя закон Стокса для движения сферы в вязкой среде

$$\lambda_0^i = \frac{|z|eF}{6\pi\eta r}, \quad (1.11)$$

где z – заряд иона, r – радиус гидратной оболочки иона (табл. 1.2), F – постоянная Фарадея, e – элементарный заряд, η – вязкость среды. Из этого уравнения понятно, что предельные подвижности, а значит и проводимость растворов, зависят от температуры, так как вязкость воды η существенно зависит от температуры – см. (1.1) и рис. 1.7.

Установленная опытным путем зависимость предельной подвижности ионов в разбавленных растворах от температуры дается выражением

$$\lambda^i = \lambda_0^i(1 - \beta(T - T_0)), \quad (1.12)$$

где β – температурный коэффициент проводимости, он колеблется в пределах $0,015$ – $0,025 \text{ K}^{-1}$ в зависимости от иона, что на практике означает, что изменение температуры на 10K изменяет величину электропроводимости на 15 – 25% . Поэтому при практических измерениях электропроводимости обязательно вносят поправку на температуру. При работе с очень разбавленными растворами важно учитывать, что проводимость самой воды имеет существенную температурную зависимость (см. рис. 1.15). Это связано не только с изменением предельной подвижности ионов H^+ и OH^- , но и с изменением ионного произведения самой воды (см. раздел 1.4, рис. 1.16).

С увеличением концентрации электролита в растворе уменьшается скорость перемещения гидратированных ионов за счет их взаимного влияния друг на друга. Электростатические силы, действующие между отдельными ионами в растворе электролита, направлены на создание такого распределения ионов, при котором каждый ион окружен только ионами противоположного знака. Но хаотическое тепловое движение ионов приводит к разупорядочиванию такого распределения. Взаимное течение этих процессов приводит к тому, что в растворе электролита около каждого иона формируется своеобразная ионная атмосфера, в которой преобладают ионы противоположного знака по сравнению со знаком центрального иона. Применительно к высококонцентрированным растворам электростатическое взаимодействие противоположно заряженных ионов связывают с кинетическим образованием ионных пар.

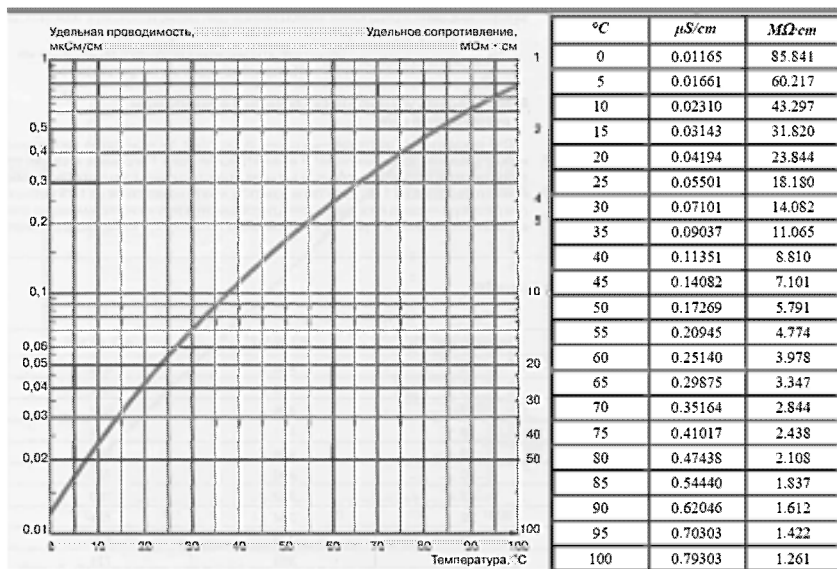


Рис. 1.15 График зависимости удельной проводимости и удельного сопротивления сверхчистой воды от температуры, а также числовые данные к графику

В концентрированных растворах электролитов (выше $2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) практически отсутствует свободный растворитель, так как он весь входит в зоны действия ионов, поэтому концентрированные растворы отличаются по свойствам от разбавленных растворов. Например, перемещение ионов в концентрированных растворах затруднено, даже по механизму Гротгуса, что выражается в падении электропроводности с ростом концентрации (рис. 1.13 б). Такие растворы можно представить как расплавленные кристаллы электролита, структура которого нарушена растворителем.

1.3. Растворы сильных и слабых электролитов

При растворении электролитов под действием полярных молекул воды происходит диссоциация их молекул на ионы, количественно выражающаяся степенью диссоциации α , представляющей собой отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым и подчиняется закону действия масс, поэтому для концентрационной характеристики этого процесса используется величина константы диссоциации.

В противоположность слабым сильные электролиты не подчиняются закону действия масс. В 1923 г. П. Дебай и Э. Хюккель предложили теорию сильных электролитов, согласно которой в растворах таких электролитов находятся только ионы, между которыми наблюдается взаимодействие. В результате каждый ион оказывается окружен ионами противоположного знака, т.е. ионной сферой. В сильно разбавленных растворах действие меж-ионных сил выражено незначительно, и кажущаяся степень диссоциации становится близкой к 100%. Увеличение концентрации раствора сопровождается усилением взаимодействия между ионами, снижением их подвижности, поэтому растворы сильных электролитов характеризуются величиной эффективной концентрации, которая меньше истинной. Она называется активной концентрацией или активностью электролита. Зависимость между активной и истинной концентрацией выражается в форме:

$$a_i = f_i \cdot c_i, \quad (1.13)$$

где a_i – активность, моль·дм⁻³; c_i – истинная концентрация раствора, моль·дм⁻³; f_i – коэффициент (фактор) активности

В сильно разбавленных растворах f_i приближается к единице, а с повышением концентрации уменьшается.

В растворах смеси электролитов взаимное электростатическое действие ионов друг на друга определяется ионной силой раствора μ :

$$\mu = \frac{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2}{2}, \quad (1.14)$$

где c_1, c_2, \dots, c_n – истинные концентрации отдельных ионов; z_1, z_2, \dots, z_n – заряды ионов.

Коэффициенты активности не зависят от химической природы ионов, одинаковы для всех равнозарядных ионов при определенной ионной силе раствора (табл. 1.4) и вычисляются по формуле Дебая–Хюккеля:

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (1.15)$$

**Коэффициенты активности ионов различной
валентности при 25°C**

Валентность	Величина f_i при ионной силе раствора				
	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
1	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76
2	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33
3	0,73	0,54	0,39	0,15	0,08

В растворах слабых электролитов концентрация ионов незначительна, поэтому взаимодействием между ними можно пренебречь и считать растворы идеальными, подчиняющимися закону действия масс при $f_i = 1$.

В связи с этим в выражение константы диссоциации при расчетах можно подставлять концентрации ионов, а не их активности. Например, для уравнения



$$K_{\text{HAn}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{An}^-}}{c_{\text{HAn}}}. \quad (1.17)$$

При одновременном присутствии в растворе сильных и слабых электролитов, например, H_2CO_3 и NaCl , необходимо равновесие диссоциации слабого электролита выражать через активности при $f^i = 1$ для недиссоциированных молекул:

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}}. \quad (1.18)$$

Пример. Найти коэффициент активности ионов Na^+ и SO_4^{2-} и средний мольный коэффициент активности в 0,01 М растворе Na_2SO_4 .

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4 &\rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}, \\ c_{\text{Na}^+} &= 0,02 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}, \quad c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}, \\ \mu &= 0,5 \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 = 0,5 (0,02 \cdot 12 + 0,01 \cdot 22) = 0,03, \\ \lg f_{\text{Na}^+} &= -\frac{0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = \frac{0,5 \cdot 0,173}{1,173} = -0,0737, \quad f_{\text{Na}^+} = 0,844, \\ \lg f_{\text{SO}_4^{2-}} &= -\frac{0,5 \cdot 4 \cdot 0,173}{1,173} = -0,295, \quad f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,507, \\ \lg f_{\pm} &= -\frac{0,5 (z_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}) \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -\frac{0,5 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 0,173}{1,173} = -0,147, \\ f_{\pm} &= 0,713. \end{aligned}$$

Растворимость таких веществ, как CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaSO_4 и ряда других не может быть выражена обычными способами ввиду исключительно малой величины самой растворимости. Для выражения растворимости труднорастворимых веществ используется более удобная величина – произведение растворимости ПР, получаемое переносом концентрации недиссоциированного вещества (из формул (1.17) и (1.18)) из правой в левую часть уравнения. Эта величина считается постоянной и равна произведению активностей ионов в насыщенном растворе труднорастворимого электролита при данной температуре. Так, ПР карбоната кальция (арагонит) при 25°C составляет $4,46 \cdot 10^{-9}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – $0,80 \cdot 10^{-12}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $2,51 \cdot 10^{-5}$ (моль \cdot дм^{-3})².

Если при диссоциации труднорастворимого соединения образуется несколько одинаковых ионов, то ПР равно произведению активностей ионов в степени, соответствующей количеству образующихся ионов. Например, для $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, произведение растворимости записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2} &= K_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2} C_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2} = \\ &= a^3_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a^2_{\text{PO}_4^{3-}}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

В случае, если произведение активностей ионов меньше ПР, то раствор является ненасыщенным, если больше ПР – пересыщенным, из которого возможно выделение твердой фазы. При введении в насыщенный раствор труднорастворимого вещества другого электролита, не содержащего с ним одноименных ионов, наблюдается увеличение растворимости, связанное с увеличением ионной силы и снижением коэффициента активности. Это явление называется солевым эффектом.

1.4. Водородный показатель и его вычисление

Общеизвестно, что вода является малодиссоциированным соединением и из 55,56 моля, содержащихся в 1 дм^3 воды, диссоциирует только 10^{-7} моля. Константа диссоциации воды при 25°C составляет $1,8 \cdot 10^{-16}$, а ионное произведение воды $K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$ (см. рис. 1.16).

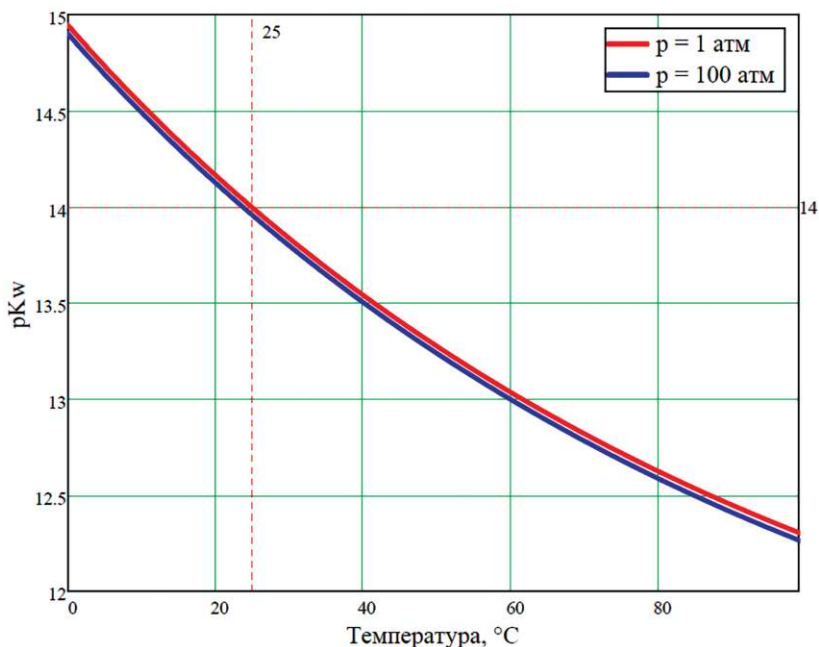


Рис. 1.16. Зависимость отрицательного десятичного логарифма ионного произведения воды от температуры

Ионное произведение связано с константой диссоциации следующим образом:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,008 \cdot 10^{-14} \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \right)^2,$$

соответственно, для чистой воды при температуре 25°C получаем

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

Для характеристики реакции среды растворов используют не абсолютное значение активности иона H^+ , а его отрицательный десятичный логарифм, называемый водородным показателем и обозначаемый pH

$$pH = -\lg a_{H^+}. \quad (1.20)$$

При 25°C в нейтральном растворе pH = 7, в кислых средах pH менее 7, а в щелочных pH > 7. При повышении температуры степень диссоциации воды возрастает, что вызывает повышение концентрации ионов H^+ и одновременно ионов OH^- в чистой воде.

Так, при 50°C концентрации ионов H^+ и OH^- равны $2,34 \cdot 10^{-7}$ моль·дм⁻³, а $pH = 6,63$. При 0°C концентрация ионов H^+ и OH^- равна $3,38 \cdot 10^{-8}$ моль·дм⁻³, $pH = 7,97$.

Следует также помнить, что при 25°C

$$pH + pOH = 14. \quad (1.21)$$

Расчет pH водных растворов кислот, оснований, солей, сложных систем производится с учетом степени и константы диссоциации соединений, их концентраций, активностей в растворе. В таблице 1.5 приведены формулы и примеры расчета для вычисления концентраций ионов H^+ , OH^- , величины pH для буферных растворов и различных химических систем при использовании следующих обозначений: $C_{\text{кисл}}$, $C_{\text{осн}}$, $C_{\text{соли}}$ – молярные концентрации кислоты, основания, соли; $K_{\text{кисл}}$, $K_{\text{осн}}$ – константы диссоциации кислоты, основания; $K'_{\text{кисл}}$, $K''_{\text{кисл}}$ – первая и вторая константы диссоциации слабой двухосновной кислоты; $pK_{\text{кисл}}$, $pK_{\text{осн}}$ – показатели (отрицательный логарифм) константы диссоциации кислоты, основания; $pC_{\text{кисл}}$, $pC_{\text{соли}}$ – показатели концентрации кислоты, соли.

Таблица 1.5

Расчет концентрации ионов H^+ и OH^- , pH растворов различных соединений

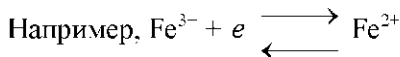
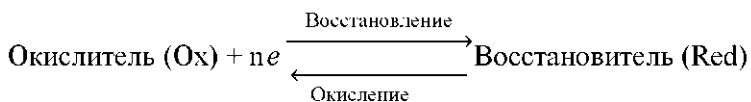
Размер	Формула для расчета	Пример
Сильная кислота разбавленная (например, HCl)	$[H^+] = C_{\text{кисл}}; pH = -\lg C_{\text{кисл}}$	$C_{\text{HCl}} = 0,1;$ $[H^+] = 0,1 = 10^{-1}; pH = 1$
Сильная щелочь разбавленная (например, NaOH)	$[OH^-] = C_{\text{осн}}; pOH = -\lg C_{\text{осн}}$	$C_{\text{NaOH}} = 0,1; [OH^-] = 10^{-1};$ $pOH = 1; pH = 14 - 1 = 13$
Слабая кислота (например, CH_3COOH)	$[H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}};$ $pH = \frac{pK_{\text{кисл}} - \lg C_{\text{кисл}}}{2},$ или $pH = \frac{pK_{\text{кисл}} + pC_{\text{кисл}}}{2},$	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 = 10^{-1};$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5};$ $[H^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} =$ $= 1,36 \cdot 10^{-3};$ $pH = 3 - \lg 1,36 =$ $= 3 - 0,13 = 2,87$
Слабое основание (например, NH_4OH)	$[OH^-] = \sqrt{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}};$ $pOH = \frac{pK_{\text{осн}} - \lg C_{\text{осн}}}{2}$ или $pOH = \frac{pK_{\text{осн}} + pC_{\text{осн}}}{2}$	$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-2};$ $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $[OH^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} =$ $= \sqrt{3,6 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{36 \cdot 10^{-8}} =$ $= 6 \cdot 10^{-4};$ $pOH = 4 - 0,78 = 3,22$ $pH = 14 - 3,22 = 10,78$

Окончание табл. 1.5

Размер	Формула для расчета	Пример
Слабая кислота в присутствии ее соли (например, $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$)	$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \left(\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \right)$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \left(\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \right)$ или $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} + C_{\text{кисл}} - C_{\text{соли}}$	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2; C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1;$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5},$ $[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,2}{0,1} =$ $= 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 = 3,6 \cdot 10^{-5};$ $\text{pH} = 5 - \lg 3,6 = 5,44$
Слабое основание в присутствии его соли (например, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \left(\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} \right)$ $\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \left(\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} \right)$ или $\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн}} + C_{\text{осн}} - C_{\text{соли}}$	$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,4; C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1;$ $[\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,4}{0,1} =$ $= 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4 = 7,2 \cdot 10^{-5}$ $\text{pOH} = 5 - \lg 7,2 = 4,14;$ $\text{pH} = 14 - 4,14 = 9,86$
Соль слабой кислоты и сильной щелочи (например, CH_3COONa)	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}}$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ или $\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_{\text{кисл}} - \text{p}C_{\text{соли}}}{2}$	$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1;$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5};$ $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} =$ $= \sqrt{1,8 \cdot 10^{-18}} = 1,35 \cdot 10^{-9};$ $\text{pH} = 9 - \lg 1,35 = 8,87$
Соль слабого основания и сильной кислоты (например, NH_4Cl)	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{осн}}}{K_{\text{осн}}}}$ $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ или $\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}C_{\text{соли}} - \text{p}K_{\text{осн}}}{2}$	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1;$ $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = \frac{10^{-5}}{1,35} =$ $= 7,4 \cdot 10^{-6};$ $\text{pH} = 6 - \lg 7,4 = 5,13$
Соль слабой двухосновной кислоты (например, Na_2CO_3)	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K'_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}}$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K''_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ или $\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K''_{\text{кисл}} - \text{p}C_{\text{соли}}}{2}$	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1;$ $K''_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 6 \cdot 10^{-11};$ $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6 \cdot 10^{-11}}{0,1}} =$ $= \sqrt{6 \cdot 10^{-24}} = 2,4 \cdot 10^{-12};$ $\text{pH} = 12 - \lg 2,4 = 11,62$
Кислая соль слабой двухосновной кислоты (например, NaHCO_3)	$[\text{H}^+] = \sqrt{K'_{\text{кисл}} \cdot K''_{\text{кисл}}}$ $\text{pH} = \frac{\text{p}K'_{\text{кисл}} + \text{p}K''_{\text{кисл}}}{2}$	$K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 3 \cdot 10^{-7};$ $K''_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 6 \cdot 10^{-11};$ $[\text{H}^+] = \sqrt{3 \cdot 10^{-7} \cdot 6 \cdot 10^{-11}} =$ $= \sqrt{18 \cdot 10^{-18}} = 4,2 \cdot 10^{-9};$ $\text{pH} = 9 - \lg 4,2 = 8,38$

1.5. Окислительно-восстановительные процессы

Окислительно-восстановительные реакции протекают с оттягиванием или перемещением части или всех валентных электронов от ионов, атомов или молекул одного из веществ, вступающих в реакцию, к частицам другого реагирующего вещества. В таких процессах одновременно и взаимосвязано протекают реакции окисления и восстановления. Окисление сопровождается отдачей электронов отдельными атомами или группой атомов, а восстановление – присоединением электронов атомами или их группами. Те атомы, ионы или молекулы, которые отдают электроны, называются восстановителями, присоединяющие электроны – окислителями. В процессе окислительно-восстановительной (редокс) реакции восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается.



К типичным окислителям относятся кислород, хлор, фтор, перманганат калия и другие соединения. Восстановители – металлы, водород, а также соединения, в которых содержатся атомы, находящиеся в низшей степени окисления. Соединения, в которых атомы проявляют промежуточную степень окисления, могут быть в зависимости от условий проведения реакции окислителями или восстановителями (например, нитриты, соли железа (II) и др.).

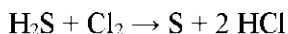
Возможность и направленность протекания окислительно-восстановительных реакций определяется количественной характеристикой химической активности окислителя и восстановителя – окислительно-восстановительным потенциалом. В табл. 1.6 приведены значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, позволяющие определить направление, возможность протекания и одновременного существования в растворе различных соединений при окислительно-восстановительных процессах.

**Нормальные
окислительно-восстановительные потенциалы,
E₀ (20°C)**

Окислительно-восстановительный процесс	E ₀ , В
$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}$	- 0,93
$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}$	- 0,83
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}$	- 0,56
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	- 0,44
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	- 0,08
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0,00
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+ 0,14
$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	+ 0,40
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}$	+ 0,77
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	+ 1,23
$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	+ 1,23
$2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}$	+ 1,36
$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}$	+ 1,36
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}$	+ 1,51
$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}$	+ 1,63
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3 + 2\text{H}^- + 2\text{e}$	+ 2,07
$2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{F}_2 + 2\text{e}$	+ 2,85

Используя нормальные окислительные потенциалы, можно рассчитать, какое из веществ будет в реакции окислителем или восстановителем, в каком направлении будет двигаться процесс и рассчитать окислительно-восстановительный потенциал рассматриваемой реакции. Его величина рассчитывается по разности потенциалов окислителя и восстановителя.

Пример. Окислительно-восстановительный потенциал для реакции



вычисляется следующим образом: из табл. 1.6 находим нормальные окислительно-восстановительные потенциалы для реагирующих веществ, равные соответственно

$$+ 1,36 \text{ В (для } \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + 2\text{e}^-) \text{ и} \\ + 0,14 \text{ В (для } \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-).$$

Окислителем в рассматриваемой реакции будет хлор, имеющий большую величину E_0 . Окислительно-восстановительный потенциал реакции E_h будет равен:

$$E_h = (+ 1,36 \text{ В}) - (+ 0,14 \text{ В}) = 1,22 \text{ В}.$$

Положительное значение E_h указывает на возможность самопроизвольного течения окислительно-восстановительной реакции в данном направлении в стандартных условиях.

Таким образом, понятие окислительно-восстановительного потенциала дает возможность классифицировать различные окислители и восстановители и сравнивать их между собой. Наиболее широкое применение окислительно-восстановительные реакции имеют место при удалении железа и марганца в промышленном и бытовом водоснабжении, для изменения состояния некоторых металлов или соединений, содержащих азот, серу, цианиды и другие примеси, с целью перевода их в нерастворимое или нетоксичное состояние.

Окислительно-восстановительные процессы играют существенную роль в протекании электрохимической коррозии различных конструкционных материалов при контакте их с водой. Для характеристики электродных процессов используется методология, предложенная Нернстом.

Уравнение Нернста описывает зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации окислительной и восстановительной форм в растворе:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}, \quad (1.22)$$

где E_0 – нормальный окислительно-восстановительный потенциал, В; n – число электронов, участвующих в реакциях; $a_{\text{окисл}}$ – активность соединения в окисленной форме; $a_{\text{восст}}$ – активность соединения в восстановленной форме.

С помощью диаграмм, построенных на основе вычислений при различных рН среды по уравнению Нернста, оценивается коррозионная активность или пассивность металла и рассматриваются способы минимизации скорости коррозии.

1.6. Поступление примесей в воды

Примеси поступают в воду, находящуюся в природном круговороте, из окружающей ее среды. Вода, занимающая около 70% поверхности Земли, испаряясь, поступает в атмосферу, а после конденсации водяных паров в верхних слоях атмосферы возвращается на поверхность Земли в виде осадков, образуя *поверхностные и подземные стоки и водоемы*. Подземные стоки создаются при просачивании атмосферной воды в более или менее глубокие слои почвы, где вода собирается над водонепроницаемыми пластами, стекает по ним и выходит вновь на поверхность земли в местах выхода этих пластов, сливаясь с поверхностными стоками (рис. 1.17).

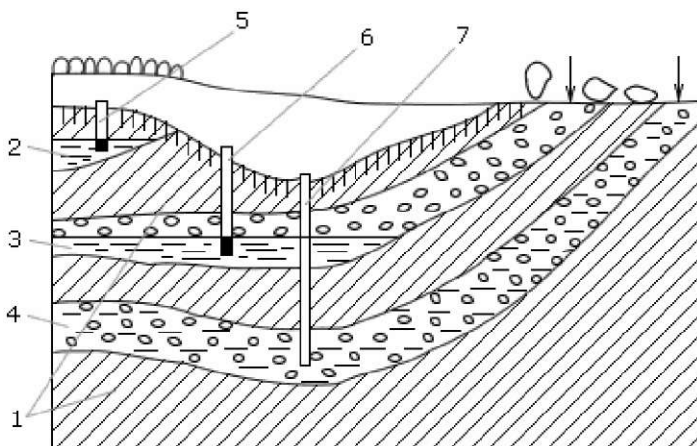


Рис. 1.17. Схема залегания подземных вод:

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

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

Примеси поступают в воду на всех этапах отмеченных круговоротов, условно определяя подразделение природных вод по их возникновению и содержанию примесей на *атмосферные* (дождь, туман, снег), *поверхностные* (рски, озера, пруды, болота), *подземные* (артезианские скважины, шахтные колодцы) и *морские* (морья, океаны). Просачиваясь через грунт, вода встречается с различными минеральными солями (NaCl, KCl, Na₂SO₄, CaCO₃, FeCO₃, силикатами) и органическими веществами, растворяет или механически захватывает их. Сведения о наиболее распространенных в природных водах ионах и их концентрациях приведены в табл. 1.7.

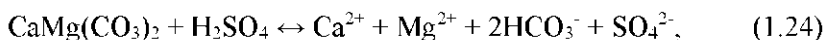
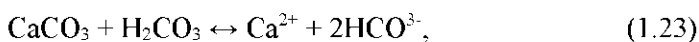
Таблица 1.7

Важнейшие ионы природных вод

Группа	Катион	Анион	Концентрация, мг·дм ⁻³
I	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	От нескольких единиц до десятков тысяч
II	NH ₄ ⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	HSiO ₃ ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	От десятых долей до единиц
III	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺	H ₂ S ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	Менее десятых долей

При конденсации влаги в атмосфере в конденсате растворяются кислород, азот, углекислый газ в соответствии с их парциальными давлениями, а в промышленных районах – также значительное количество оксидов серы и других продуктов, содержащихся в дымовых газах. Суммарное солесодержание атмосферных осадков составляет в среднем 10 мг·дм⁻³. Вода, просачиваясь через грунт, контактирует с различными минеральными солями (NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄, CaCO₃, силикатами) и органическими веществами, растворяет или механически захватывает их. При одновременном присутствии в воде кислорода, органических веществ и микроорганизмов (бактерий), находящихся в поверхностных слоях почвы, создаются условия для перевода основных состав-

ляющих ряда органических веществ в минеральные кислоты (углерода в угольную, азота в азотную, серы в серную, фосфора в фосфорную и т.п.). Эти образующиеся в подпочвенных водах кислоты взаимодействуют с широко распространенными в природе известняками – карбонатами кальция, железа, доломитами $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и другими породами, что приводит к поступлению в воду хорошо растворимых гидрокарбонатов Ca, Mg, Fe, например:



Коренные горные породы – сложные силикаты (граниты, кварцевые породы) – весьма слабо растворимы в воде и лишь при длительном контакте обогащают воду растворимыми силикатами в небольшой концентрации (5–15 мг·дм⁻³). При прохождении воды через толщу почвы, захваченные ею механические грубодисперсные примеси и большая часть коллоидно-дисперсных примесей отфильтровываются, в связи с чем грунтовые (лежащие вблизи поверхности земли) и артезианские (лежащие более глубоко между двумя водонепроницаемыми пластами) воды характеризуются невысокой концентрацией взвешенных и органических примесей. В то же время десорбция углекислоты из таких вод затруднена в связи со слабым газообменом их с атмосферой, что приводит к интенсивному растворению карбонатных пород и большему насыщению подземных вод гидрокарбонатами.

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

Подземные водотоки, выходя на поверхность земли, играют значительную роль в питании рек, поэтому солевой состав рек зависит от характера почв и грунтов, с которых они собираются. Вследствие этого воды некоторых северных рек (Печора, Вятка, Нева), стекающих в районах сильновымытых или скальных грунтов, харак-

теризуются малой минерализованностью (около $50 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$). Воды рек южных районов (Эмба, Миус, Амударья), протекающих по сильно засоленным почвам, содержат до $1000 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ растворенных примесей. Если река протекает через районы с различными географическими условиями и геологическим строением (например, Волга), минерализованность ее воды может меняться на протяжении от истока до устья в 2–3 раза. Изменением характеристик грунтов и почв в направлении с севера на юг европейской части бывшего СССР определяется эмпирическое правило повышения солесодержания рек в указанном направлении.

Количественный и качественный составы примесей рек и водоемов зависят от метеорологических условий и подвержены сезонным колебаниям. Так, в весенний паводковый период, после вскрытия льда, воды содержат минимальное количество растворенных солей, однако характеризуются максимальным количеством взвешенных веществ, увлекаемых с поверхности почвы быстрыми потоками талых вод. В зимний период в результате питания поверхностного водотока подземными водами его солесодержание достигает максимума (рис. 1.18). В летнее время состав речной воды определяется соотношением в питании долей поверхностного и подземного стоков.

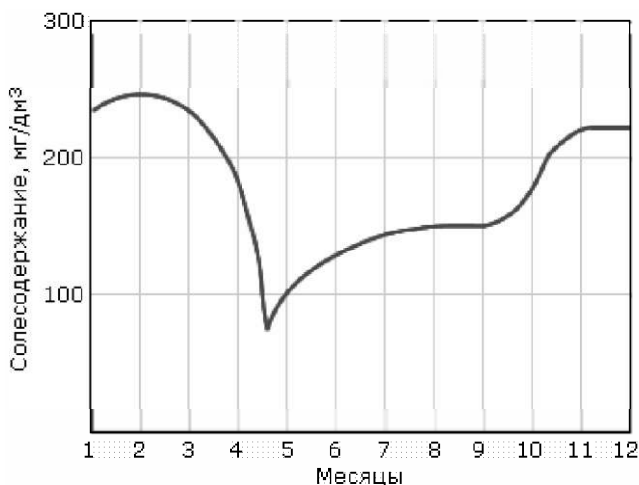


Рис. 1.18. Изменение солесодержания по временам года

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

Несоизмеримо большим разнообразием примесей по сравнению с природными водами характеризуются производственно-бытовые стоки и стоки, образующиеся при растениеводческих и лесозащитных работах. Примеси таких стоков могут оказывать резко отрицательное влияние на водный и биохимический режимы водотока, вызывая снижение концентрации кислорода, изменение рН, заиливание, поэтому бесконтрольный сброс сточных вод в природные водотоки и водоемы в РФ и других промышленно-развитых странах запрещен в законодательном порядке.

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

Загрязнения производственных стоков определяются главным образом типом предприятия, на котором они образуются и особенностями технологий, применяемых в производственных циклах. Концентрация примесей (кислот, щелочей, нейтральных солей, нефтепродуктов, органических соединений) в сточных водах, подлежащих переработке и повторному использованию, может достигать нескольких граммов на 1 дм³ воды.

Для минимизации влияния примесей сбросных вод на качество природных вод для каждого выпуска сточных вод установлены нормативы предельно допустимых сбросов (ПДС) вредных веществ, исходя из условий не превышения ПДК в контрольном створе водоема. Поэтому необходимая степень очистки сточных вод определяется состоянием водоема, в который сбрасываются стоки. Напомним, что ПДК характеризует концентрацию вредных веществ в воде водоема, которая при ежедневном воздействии в течение длительного времени на организм человека не вызывает каких-либо патологических изменений и заболеваний, а также не

нарушает биологического оптимума в водоеме. В настоящее время определены ПДК для основных вредных веществ, находящихся и поступающих в водосмы (табл. 1.8). При этом запрещается применение новых веществ, способных поступать в сточные воды, без предварительного определения их ПДК.

Таблица 1.8

**Нормативы предельно допустимых концентраций
(ПДК, мг·дм⁻³) вредных химических веществ
для пресных водоемов рыбохозяйственного назначения**

Показатели	ПДК	Показатели	ПДК
БПК	3,0	Cr ⁶⁺	0,02
Нефтепродукты, суммарно	0,1	Zn ²⁺	0,01
Al ³⁺	0,04	Cl остаточный свободный	0,00001
Fe	0,1	Полиакриламид	0,05
Mn	0,1	PO ₄ ³⁻	0,05-0,2
Cu	0,001	NO ₂ ⁻	0,08
Ni	0,01	Гидразин	0,0003
NO ₃ ⁻	40	I ⁻	0,05
Hg	0,00001	Кислота малсиновая	0,01
Pb	0,006	Cl ⁻	300
SO ₄ ²⁻	100	АПАВ, суммарно	0,1
Общая α радиоактивность, Бк·дм ⁻³	0,1	Общая β-радиоактивность, Бк·дм ⁻³	1,0

1.7. Классификация и характеристика примесей природных вод

Среди многообразия природных вод по составу примесей, отраженных в классификациях В.И. Вернадского, О.А. Алксина и Л.А. Кульского, выделяют типы вод с учетом их солевого содержания, преобладающего иона или группы ионов, степени дисперсности (крупности) минеральных и органических примесей и ряду других показателей.

Природные воды классифицируют по ряду признаков, простейший из них – солевое содержание воды: пресная вода – солевое содержание до 1 г·дм⁻³; солоноватая – солевое содержание 1–10 г·дм⁻³; соленая – солевое содержание более 10 г·дм⁻³. У речных и подземных вод солевое содержание изменяется от 50–200 до 1500–2000 мг·дм⁻³.

Наибольшее количество растворенных примесей содержат воды оксанов и морей, г·дм⁻³: Балтийского моря – 11, Каспийского – 13, Черного – 19, Атлантического океана – 36.

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

Примеси природных вод по *степени дисперсности* (крупности) подразделяют на *истинно-растворенные* (ионно- или молекулярно-дисперсные), распределенные в воде в виде отдельных ионов или молекул, при этом сам раствор является единой фазой (жидкой); и *диспергированные*, когда примеси образуют вторую фазу – твердую (*взвешенные вещества (ВВ) или суспензии*), жидкую (*эмульсии*), или газообразную (*пены*). Диспергированные примеси могут образовывать коллоидные растворы, когда расслаиванию фаз препятствуют силы отталкивания, как правило, электрической природы (подробнее см. главу 2). Размер частиц дисперсной фазы в коллоидном растворе как правило невелик – от 1 до 100 нм, однако он существенно зависит от внешних факторов и способов приготовления раствора. Коллоидные растворы не всегда легко отличить от истинных растворов по внешним признакам – они так же устойчивы во времени и проявляют аналогичные химические свойства. Однако физико-химические свойства у них другие, например, они могут рассеивать свет с длиной волны, большей или сопоставимой с размером частиц коллоида (для видимого света это 400–800 нм), а также могут разрушаться под действием внешних факторов – изменения температуры, гравитации, или электромагнитного поля; причем разрушение коллоидного раствора может быть обратимым. Процесс разрушения коллоидного раствора называется коагуляцией, а обратный процесс – перспитацией. В природных водах в коллоидно-дисперсном состоянии находятся различные производные кремниевой кислоты и железа, органические вещества – продукты распада растительных и животных организмов. Коллоидные частицы не осаждаются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются наиболее часто применяемыми фильтрующими материалами (гидроантрацитом, песком, натуральными и синтетическими тканями, фильтровальной бумагой).

Классификация взвешенных веществ, имеющих более крупные размеры, чем коллоидные частицы, зависит от области применения. Непосредственно в коллоидной химии все частицы крупнее 1 мкм принято называть грубодисперсными, имея в виду тот факт, что они не проявляют свойств, характерных для коллоидных растворов (низкая удельная поверхность, в итоге поверхностного заряда недостаточно для того, чтобы предотвратить столкновения и слипания, и т.д.). Такие частицы имеют столь большую массу, что практически не способны к диффузии. С течением времени устанавливается определенное седиментационное равновесие, и частицы либо выпадают в осадок, либо всплывают на поверхность (при плотности менее плотности воды).

В дисциплине «Процессы и аппараты химической технологии» принята классификация, в которой помимо коллоидных примесей выделяют также высокодисперсные (мелкодисперсные), с размером частиц от 100 нм до 10000 нм (от 0,1 мкм до 100 мкм), и грубодисперсные, с размером частиц более 100 мкм. Высокодисперсные примеси занимают промежуточное положение между коллоидными и грубодисперсными и проявляют свойства, присущие обоим видам. Как и любая другая, данная классификация является условной. Но, для многих технологических процессов (например, фильтрования, сушки, измельчения и др.) ее применение вполне оправдано. Так при фильтровании суспензий, дисперсная фаза которых образована высокодисперсными частицами, формируются так называемые «сжимаемые осадки», для которых характерен опережающий рост гидравлического сопротивления по сравнению с увеличением расхода фильтрата при повышении перепада давления на фильтрующей перегородке. Следствием этого эффекта может быть утрата возможности разделения суспензии методом фильтрования из-за образовавшегося слоя осадка. С другой стороны, грубодисперсные взвеси формируют практически несжимаемые осадки (иногда их называют еще кристаллическими). Для разделения суспензий с частицами дисперсной фазы, превышающими размер 100 мкм, характерна пропорциональная зависимость производительности по фильтрату от значения перепада давления при фильтровании. Суспензии с коллоидными и высокодисперсными включениями часто объединяют под общим названием микрогетерогенных систем.

Длительно оставаясь во взвешенном состоянии, взвешенные вещества обуславливают мутность воды. Чем больше размер частиц, тем быстрее устанавливается седиментационное равновесие и тем легче выделяются они из воды при отстаивании или фильтровании. Так, скорость отстаивания частиц песка и ила размерами 100 и 20 мкм составляет в неподвижной воде при 10°C соответственно около 7 и 0,4 мм·с⁻¹.

Простейший метод оценки прозрачности воды состоит в определении высоты столба воды, через который просматривается крест с толщиной линий 1 мм или определенный шрифт. Для более точного определения количества взвесей, содержащихся в воде, применяют: весовой метод (наиболее распространенный – по «сухому остатку»: фиксированный объем испытуемой пробы фильтруют через плотный фильтр из обеззоленной бумаги – например, типа «Синяя лента», – который затем высушивается до постоянного веса при 105°C; о массе взвесей судят по изменению массы бумажного фильтра: до и после испытаний); оптические методы: путем определения рассеивания светового потока (в NTU – Nephelometric Turbidity Units; иногда приводится следующая оценка: 1 NTU = 0,56 мг·дм⁻³; однако, на наш взгляд, к настоящему времени не существует расчетных методик, которые могли бы обеспечить надежную корреляцию между гравиметрическим и оптическими методами определения количества взвесей), или посредством сравнения с эталонными образцами (ЕМФ – единицы мутности по формазину или ЕМК – по каолину в мг·дм⁻³).

Современные способы оперативного аналитического контроля производства, основаны, как правило, на оптических и/или электрометрических методах измерений, позволяющих определять концентрационные характеристики взвесей и/или их гранулометрический состав (счетчики Coulter, Malvern и др.) непосредственно в технологических потоках. Однако, приходится с сожалением констатировать, что до настоящего времени не удалось разработать надежные методики корреляции результатов измерений концентрационных и гранулометрических показателей дисперсной фазы, выполненных разными способами. Более того, и поныне наиболее репрезентативные результаты измерений указанных характеристик обес-

печиваются посредством проведения гравиметрических и микроскопических анализов отобранных образцов.

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. В воде растворяются газы, как содержащиеся в атмосфере: N_2 , O_2 , CO_2 , так и образующиеся в результате окислительных и биохимических процессов: CH_4 , NH_3 , H_2S и другие.

Основную часть органической компоненты природных вод составляют гумусовые соединения, которые образуются при разложении растительных остатков и вымываются из почв и торфяников, а также органические вещества различных типов, поступающие в воду с недостаточно очищенными сточными водами. Гумусовые (перегнойные) кислоты делятся на гуминовые и фульвокислоты (креновая и апокреновая), являющиеся высокомолекулярными соединениями, и образующие истинные и коллоидные растворы. Молекулярная масса гуминовых кислот изменяется в очень широком диапазоне и, по оценкам ряда специалистов, находится в пределах от 300 до 10000 Да. Фульвокислоты содержат меньшее количество углеродных атомов, чем гуминовые.

Молекулы гуминовых и фульвокислот полярны, а следовательно, способны к диссоциации в водной среде, и это существенным образом отличает их от природных органических соединений, также присутствующих в воде, но при этом не являющихся полярными (например, бензол, толуол, ксилол, полиароматические углеводороды, при определенных значениях рН такими же свойствами обладают некоторые белки, аминокислоты, липиды, амфифильная органика). В случае, если отсутствуют точные данные по составу органики в природной воде, то допускается, что доля неполярных компонентов может достигать 15% общего количества.

Помимо природной органики в воде могут присутствовать органические вещества, являющиеся продуктом хозяйственной

деятельности человека, а потому часто именуемые «техногенной органикой» (нефтепродукты, фенолы, спирты, поверхностно-активные вещества, пестициды, гербициды, металлорганические, комплексные соединения и пр.).

Количество органических веществ в воде может характеризоваться величиной окисляемости, то есть количеством кислорода, расходуемого на окисление примесей сильными окислителями: KMnO_4 – перманганатная окисляемость, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – бихроматная. Бихроматная окисляемость трактуется как химическое потребление кислорода (ХПК, COD) при окислении органических соединений и окисляемых неорганических солей типа соединений серы. Показатель биологического потребления кислорода (БПК5) дает представление о содержании в воде биоразлагаемой в течение 5 суток органики, и чаще используется в качестве характеристики вод, в которых могут присутствовать стоки. Содержание углерода, связанного с органическими веществами, характеризуется показателем «общий органический углерод» (ООУ), называемый также ТОС (Total Organic Carbon) или ДОС (Dissolved Organic Carbon – растворенный органический углерод), который определяют по количеству CO_2 , образовавшегося при окислении органических веществ.

На практике используют различные методы для определения концентрации органических веществ в воде. Непосредственное определение концентрации органических веществ в воде затруднительно, поэтому содержание их принято характеризовать косвенным путем в $\text{мг O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$, определяя окисляемость воды с применением в качестве окислителя марганцевокислого калия KMnO_4 (перманганата калия) – окисляемость по Кубслею – или бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – химическое потребление кислорода (ХПК, COD – Chemical Oxygen Demand). Величина окисляемости выражается количеством миллиграммов KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, затраченным на окисление примесей, содержащихся в 1 дм^3 воды, в пересчете на чистый кислород. Бихроматная окисляемость обычно превышает в 2–2,5 раза перманганатную, а разность между ними позволяет судить об устойчивости органических примесей к действию окислителей. Для оценки содержания органических веществ в водных средах, в которых могут присутствовать стоки, применяют показатель биологического потребления кислорода (БПК, BOD – Biological Oxygen Demand), дающий

представление о количестве биоразлагаемой органики в воде. Обозначение БПК₅ говорит о том, что фиксировалось потребление кислорода за 5 суток.

Следует учитывать, что за рубежом значение перманганатной окисляемости чаще всего выражают в потреблении мг $\text{KMnO}_4 \cdot \text{дм}^{-3}$, а не в мг $\text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$! Окисляемость в мг $\text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$ соответствует значению окисляемости в мг $\text{KMnO}_4 \cdot \text{дм}^{-3}$, умноженному на коэффициент 3,96.

Окисляемость чистых грунтовых вод составляет обычно 1–3 мг $\text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$, в то время как в водах поверхностных источников окисляемость повышается до 10–12 мг $\text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$. Реки болотного происхождения и поверхностные источники, в период паводка отличаются очень высокой окисляемостью, превышающей, например, 30 мг $\text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$.

Более точными показателями содержания органических веществ являются «общий органический углерод» ООУ или ТОС (Total Organic Carbon) и «растворенный органический углерод» – DOC (Dissolved Organic Carbon). Они определяются на современном аналитическом оборудовании по количеству образовавшегося CO_2 в результате сжигания нефiltroванной и фильтрованной проб воды соответственно. Одновременным достоинством и недостатком измерений ООУ является то, что помимо органических компонентов может учитываться и углерод, выделяемый при разложении микроорганизмов.

Гуминовые и фульвокислоты и их растворимые соли, водородом могут придавать воде окраску, интенсивность которой характеризуется показателем цветности. Цветность воды определяется колориметрическим методом по платиново-кобальтовой шкале и выражается в градусах.

Растворенные соли и газы, органические соединения, образующиеся в результате жизнедеятельности водных организмов, обуславливают запах и вкус природных вод.

Количественно запах и вкус оценивают органолептически по пятибальной шкале запахов и вкусов.

Механизм поступления примесей в природную воду формирует определенное постоянство состава важнейших ионов, содержащихся в различных водотоках и водоемах.

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. При использовании природной воды и связанном с этим изменении исходных концентраций катионов и анионов, например при упаривании или снижении растворимости с ростом температуры, может происходить выделение труднорастворимых солей кальция и магния на теплопередающих поверхностях в виде твердой фазы. Произведения растворимости некоторых труднорастворимых соединений Ca и Mg при различных температурах приведены в табл. 1.9.

Таблица 1.9

Расчитанные значения произведений растворимости некоторых труднорастворимых соединений в зависимости от температуры

Соединение	Температура, °С				
	20	25	50	80	100
$\text{Ca}(\text{OH})_2$, (моль/дм ³) ³	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$9,37 \cdot 10^{-6}$	$5,68 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-7}$
CaCO_3 , (моль/дм ³) ²	$9,51 \cdot 10^{-9}$	$6,05 \cdot 10^{-9}$	$2,37 \cdot 10^{-9}$	$1,00 \cdot 10^{-9}$	-
$\text{Mg}(\text{OH})_2$, (моль/дм ³) ³	$9,40 \cdot 10^{-11}$	$6,10 \cdot 10^{-11}$	$1,36 \cdot 10^{-11}$	$0,51 \cdot 10^{-11}$	$0,28 \cdot 10^{-11}$
CaSO_4 (гипс), (моль/дм ³) ²	-	$4,17 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-5}$	-	-

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 зависимости от значения ее рН) в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Если рН

водной среды менее 6 и концентрация растворенного кислорода не превышает $5 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, то основная масса ионов железа находится в виде Fe^{2+} , которые с большинством анионов не образуют труднорастворимых солей и в сравнительно малой степени подвергаются гидролизу. При повышенных концентрациях растворенного O_2 (приповерхностные слои воды и в условиях, когда $\text{pH} > 6$), 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, чаще всего, 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 может входить в состав комплексов с органическими соединениями.

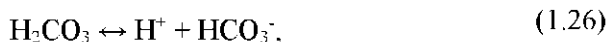
Ионы Cl^- и SO_4^{2-} в природной воде относятся к числу устойчивых примесей, так как они не образуют труднорастворимых соединений и не подвергаются гидролизу, однако в присутствии большого количества органических примесей (сброс сточных вод) и при дефиците кислорода в результате протекания биохимических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

Кремний содержится в природных водах как в растворенном состоянии в виде метакремниевой (H_2SiO_3), ортокремниевой (H_4SiO_4), дикремнивых ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$), пирокремниевой ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) и поликремниевых кислот ($x\text{SiO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$), так и в коллоидной форме. Причем поликремниевые кислоты присутствуют, как правило, в виде коллоидов и характеризуются изменением отношения x/y от 600 до 1500. Кремниевые кислоты находятся в природной воде в основном в недиссоциированном состоянии, так как при $7 < \text{pH} < 7,8$ ее растворимость в воде достигает своих минимальных значений. Содержание кремниевых кислот в воде существенно зависит от ионного состава воды. Так, присутствие в воде ионов кальция и магния приводит к образованию малорастворимых силикатов, что снижает концентрацию кремниевых кислот. Кремниевые кислоты относительно мало растворимы в

природной воде и способны образовывать в ней устойчивые коллоидные растворы. При $\text{pH} > 8$ часть кремниевых кислот переходит в воде в истинно растворенное состояние, причем с повышением pH , равно как и при его «углублении» в кислую область, степень их диссоциации возрастает. Учитывая многообразие форм кремниевой кислоты в воде, целесообразно не заикливаться на их идентификации, а определять в виде суммарного кремнеосодержания воды (иногда обозначаемого как кремнезем – *silica*) и выражаемого обычно в пересчете на SiO_2 , которое для российских поверхностных вод, как правило, укладывается в диапазон от 1 до 30 мг/дм^3 . В то же время концентрациям кремнезема в природных водах мирового бассейна свойственна высокая вариативность: от единиц до сотни миллиграммов в дм^3 (например, в Малайзии в речной поверхностной воде – до 130 мг/дм^3).

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 CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} . Так как в чистой воде концентрация H_2CO_3 составляет около 0,2% от общества 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:

$$\frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCO}_3^-} \cdot f_1^2}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = K_1, \quad (1.28)$$

$$\frac{C_{H^+} \cdot C_{CO_3^{2-}} \cdot f_1 \cdot f_2}{C_{HCO_3^-} \cdot f_1} = K_2 \quad (1.29)$$

где K_1 и K_2 – соответственно истинные константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням (табл. 1.10), f_1, f_2 – коэффициенты активности одно- и двухзарядных ионов.

Таблица 1.10

**Константы диссоциации угольной кислоты
по первой и второй ступеням**

Температура воды, °С	$K_1, 10^{-7}$	pK_1	$K_2, 10^{11}$	pK_2
0	2,65	6,579	2,36	10,625
10	3,43	6,464	3,24	10,420
20	4,15	6,381	4,20	10,377
25	4,45	7,352	4,69	10,329
30	4,71	6,327	5,13	10,290
40	5,06	6,298	6,03	10,220
60	5,02	6,299	7,20	10,143
80	4,21	6,376	7,55	10,122

Примечание. pK – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации.

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

$$\frac{C_{H_2CO_3} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}^2} = \frac{K_2 \cdot f_1^2}{K_1 \cdot f_2} \quad (1.30)$$

Из уравнений (1.28–1.29) следует, что соотношение между CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} при данной температуре зависит от концентрации ионов водорода, т.е. значения pH. Результаты расчетов приведены в табл. 1.11 и рис. 1.18. Угольная кислота является двухосновной и поэтому имеет две степени диссоциации. Количественные соотношения между видами углекислых соединений определяются уравнениями диссоциации H_2CO_3 по первой и второй ступеням. Проведенные расчеты на основе значений констант первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты и вели-

чины рН для оценки соотношения форм существования соединений H_2CO_3 графически представлены на рис. 1.19. Из графика следует, что при изменении рН от 6,5 до 7,5 процентная молярная доля содержания CO_2 по отношению к HCO_3^- уменьшается от 50 до 8%, поэтому при оценке содержания CO_2 в присутствии гидрокарбонатных ионов для природных поверхностных вод учет величины рН является необходимым.

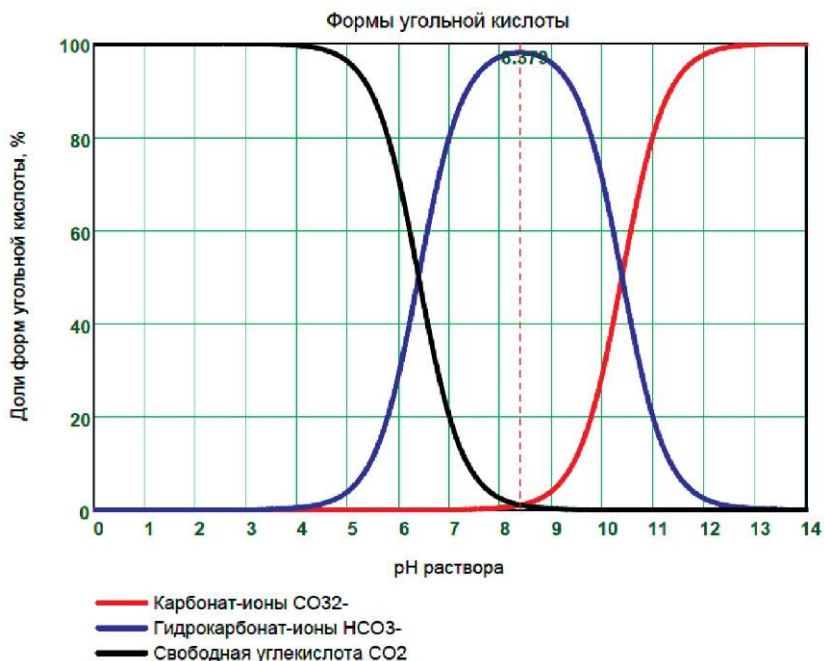


Рис. 1.19. График соотношения молярных концентраций различных форм угольной кислоты в зависимости от рН при 25°C

Таблица 1.12

		Форма угольной кислоты						
		Содержание угольной кислоты, в том числе CO_2 в воде (%) при значении рН						
		5	6	7	8	9	9,5	10
H_2CO_3		100	69	18	2,2	0,2	-	-
HCO_3^-		-	31	82	97,2	95,2	87	68
CO_3^{2-}		-	-	-	0,5	4,6	13	32

Примечание. Mathcad-документ, по которому рассчитываются соотношения CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} в зависимости от pH , хранится на сайте www.vpu.ru в файле с именем Form_CO2.mcd.

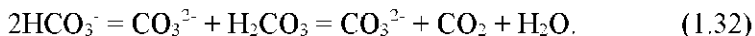
В природных водах ($\text{pH} \leq 7$) содержится угольная кислота (свободная) и ионы HCO_3^- , ионы CO_3^{2-} практически отсутствуют. При значении $\text{pH} \geq 9$ угольная кислота полностью связана, свободная углекислота отсутствует.

Упрощенное аналитическое выражение для определения концентрации свободной CO_2 по содержанию иона HCO_3^- и pH воды в пределах от 5 до 8,3 имеет вид:

$$\text{CO}_2 = \frac{44C_{\text{HCO}_3^-}}{K_1 \cdot 10^{\text{pH} + \sqrt{\mu}}}, \quad (1.31)$$

где CO_2 – содержание в воде свободной углекислоты, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{HCO}_3^-}$ – содержание гидрокарбонатов, $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; K_1 – константа первой степени диссоциации H_2CO_3 ; pH – измеренная величина показателя концентрации ионов водорода; μ – ионная сила раствора.

Существующее между различными формами угольной кислоты равновесие суммарно выражается уравнением:



Из этого уравнения следует, что для поддержания в растворе (природной воде) определенной концентрации HCO_3^- требуется, чтобы в воде присутствовало эквивалентное этой концентрации количество свободной «равновесной углекислоты» CO_2 . Так как растворимость CO_2 зависит от температуры и парциального давления CO_2 в воздухе, контактирующем с раствором, а также от протекания биохимических процессов в природных водах, при определенных условиях содержание CO_2 в воде может оказаться меньше или больше значения, соответствующего расчетному равновесному содержанию CO_2 в системе $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2$. Это приведет к смещению равновесия по уравнению (1.32) вправо или влево и вызовет изменение концентрации CO_3^{2-} по отношению к его равновесному значению. Система (т.е. природная вода, содержащая $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$, CO_3^{2-} , CO_2), может оказаться неустойчивой и в ней самопроизвольно начнут протекать процессы, приводящие к восстановлению равновесия (принцип Лс-Шателье) и сопровождающиеся выделением из раствора твердой фазы CaCO_3 (избыток

ионов CO_3^{2-}) либо растворением твердой фазы CaCO_3 (недостаток по отношению к равновесному значению ионов CO_3^{2-}). На этом основании воду с фактическим (определенным аналитически) содержанием CO_2 , равным ее расчетной по уравнению (1.32) равновесной концентрации, называют стабильной. При содержании CO_2 , большем ее равновесной концентрации, избыток ее способен вызывать растворение CaCO_3 при контакте воды, например, с бетонными сооружениями, доломитовыми и известняковыми породами, поэтому такую воду называют агрессивной. Наоборот, при недостатке CO_2 по сравнению с равновесной концентрацией будет наблюдаться распад части гидрокарбонатных ионов с образованием дополнительного количества карбонатных ионов и выделением из системы твердой фазы карбоната кальция по уравнению:



Такую воду называют *нестабильной*.

Фактические значения pH , связанные с содержанием в воде различных форм угольной кислоты при их экспериментальном определении, могут относиться к значению pH в положении равновесия как $\text{pH}^{\text{факт}} \begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} \text{pH}^{\text{равн}}$. Разность между экспериментально найденным $\text{pH}^{\text{факт}}$ и $\text{pH}^{\text{равн}}$ называется индексом стабильности (насыщения) воды I_c или индексом Ланжелье (Langelier Saturation Index, LSI) :

$$I_c = \text{pH}^{\text{факт}} - \text{pH}^{\text{равн}}. \quad (1.34)$$

При $I_c = 0$ вода стабильна, при $I_c < 0$ вода агрессивна, а при $I_c > 0$ она нестабильна и способна к образованию отложений.

Необходимо отметить, что $I_c = \text{LSI}$ только для вод с соле-содержанием до $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$; если требуется определять I_c для вод с солесодержанием более $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, то в этом случае $I_c = \text{S\&DSI}$ (Stiff & Davis Stability Index) LSI и S&DSI отличаются друг от друга способом вычисления $\text{pH}^{\text{равн}}$.

Кроме рассмотренных примесей природные воды содержат *микроорганизмы* (бактерии, вирусы, простейшие беспозвоночные и т.п.), большая часть из которых является полезными и участвует в процессе разложения и окисления органических и минеральных веществ, способствуя тем самым самоочищению водо-

емов. Меньшая часть бактерий, называемых патогенными (бациллы лихорадки, холеры, дизентерии и т.п.) способны размножаться в организмах человека и животных, вызывая в связи с этим болезни различной тяжести. Наличие патогенных микроорганизмов контролируется при бактериологическом анализе питьевой воды.

1.8. Характеристика качества контурных вод

Для поддержания заданного нормами качества питательной воды на современных ГРЭС и АЭС организуют очистку основной ее составляющей – турбинного конденсата. Поступление примесей в турбинный конденсат происходит различными путями: с добавочной водой, восполняющей потери в цикле воды и пара (1–3% паропроизводительности); с присосами охлаждающей воды через неплотности в конденсаторах; с вводом корректирующих водный режим добавок; за счет коррозии конструкционных материалов оборудования и трубопроводов. В находящуюся под вакуумом часть контура подсасывается воздух, в результате чего теплоноситель обогащается такими газами, как O_2 , N_2 , CO_2 . Качественную и количественную оценку содержания типичных загрязнений в конденсате мощных энергоблоков можно произвести на основе сведений, обобщающих опыт эксплуатации паротурбинного оборудования.

При использовании современных схем подготовки добавочной воды методом обессоливания остаточное суммарное содержание всех ионов в обрабатываемой воде не превышает 0,1–0,5 мг·дм⁻³, поэтому вклад ионизированных примесей добавочной воды в загрязнение турбинного конденсата минимален. Однако с добавочной обессоленной водой в циклы ТЭС и АЭС могут поступать коллоидные частицы, состоящие из соединений железа, алюминия, кремния и других элементов, в том числе в комплексе с органическими веществами. С обработанной добавочной водой в циклы поступают также растворенные кислород и азот.

На ГРЭС и АЭС присос охлаждающей воды в конденсаторах составляет 0,02–0,0004% количества пара, поступающего в конденсатор. Так как охлаждающая вода в большинстве случаев является природной водой, то с ее присосом в паровую часть конденсатора вносятся практически все примеси природных вод, ис-

ключая грубодисперсные частицы, которые не могут проникнуть через возникающие неплотности – микротрещины и щели в системе конденсатора. Присосы охлаждающей воды в конденсаторах являются главным источником поступления солей и кремне-содержащих соединений в циклы и превышают практически на порядок доставку примесей с добавочной водой.

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

Количественное содержание загрязняющих примесей в турбинных конденсатах зависит не только от химического состава охлаждающей и добавочной вод, но и от ряда режимных факторов. Так, содержание продуктов коррозии железа в турбинном конденсате обычно составляет $10\text{--}20 \text{ мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ в период эксплуатации энергоблоков со стабильной электрической нагрузкой, а в пусковой период повышается до $250\text{--}500 \text{ мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ за счет интенсивного смыва ранее образовавшихся отложений. Аналогично в $3\text{--}10$ раз увеличивается в пусковой период общее солесодержание (до $1\text{--}5 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$) и кремне-содержание (до $50\text{--}100 \text{ мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$) турбинного конденсата. Поэтому при выборе технологических схем и оборудования для очистки турбинных конденсатов необходимо учитывать, что загрязняющие примеси в них содержатся в различных формах по степени дисперсности (ионы, коллоиды, грубодисперсные примеси), а также в переменных концентрациях.

Из конденсатов, циркулирующих в цикле ТЭЦ, наиболее загрязненным является возвратный конденсат технологических (промышленных) потребителей пара. При большом различии аппаратов промышленного пароиспользования возникающие загрязнения, переходящие в конденсат, представлены широкой гаммой различных веществ: нефтепродуктов, химических веществ различных типов, минеральных примесей воды и др. Из-за присосов воздуха в вакуумной части технологической аппаратуры возвратный конденсат может загрязняться атмосферными газами. Большая протяженность конденсаторопроводов, соединяющих ТЭС с промышленными предприятиями, и загрязненность конденсата коррозионно-агрессивными примесями, в частности O_2 и CO_2 ,

приводят к интенсивной коррозии металла конденсаторов и соответствующему загрязнению конденсата продуктами коррозии железа. Таким образом, несмотря на относительно невысокое суммарное загрязнение возвратного производственного конденсата примесями (менее 10 мг/дм^3), возможность его очистки и дальнейшего использования должна решаться в каждом конкретном случае на основе технико-экономического анализа.

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

Кроме того, водный теплоноситель загрязняется продуктами собственного радиолитического распада и газами.

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

1.9. Показатели качества воды

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

Прежде чем приступить к детализации концентрационных показателей качества воды с расчетными примерами, отметим, что действующая научно-техническая, справочная литература и производственные документы (ПТЭ, руководящие и методические указания, справочники, учебники, эксплуатационные инструкции и т.п.) используют для выражения концентрации ряда растворов единицы г-экв·дм⁻³, мг-экв·дм⁻³, относящиеся к эквивалентной концентрации. В то же время в Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят моль, что исключает формально понятие «эквивалентной концентрации» (хотя закон эквивалентов никто не отменял), но разрешает использование концентраций, выраженных в нормальностях. Последняя базируется на *молярной концентрации эквивалента*, обозначаемого, например, $C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и соответствует 1 н раствору H_2SO_4 . Массовую и объемную концентрацию вещества допустимо выражать в ранее используемых единицах. Для того чтобы при изучении материалов "Водоподготовки" не было разночтений с действующими документами и литературой, в книге сохранены эквивалентные единицы. При этом надо учитывать, например, что $C_{\text{эк}} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} = 0,1 \text{ н} = 0,1 \text{ г-экв} \cdot \text{дм}^{-3} = 100 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$. Поясним вышесказанное примером.

Пример 1.4. Рассчитать, сколько граммов Na_2SO_4 потребуется для приготовления 400 см³ растворов:

- 1) 0,3 М;
- 2) 0,3 н;
- 3) с массовой долей 16% (насыщенный раствор $\rho = 1,141 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$).

Решение.

1) молярная масса Na_2SO_4 $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. По определению в 1 дм³ 0,3 М раствора содержится 0,3 моля Na_2SO_4 , соответственно в 400 см³ раствора – 0,12 моля соли. Следовательно, для приготовления заданного объема 0,3 М раствора нужно взять $142 \cdot 0,12 = 17,04 \text{ г} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

2) эквивалент $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = (1/2) \text{ Na}_2\text{SO}_4$, поэтому молярная масса эквивалента $M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 142 = 71 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. По аналогии с предыдущим расчетом $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 71 \cdot 0,12 = 8,52$, т.е. для приготовления 400 см³ 0,3 н раствора (0,3 г-экв·дм⁻³) необходимо 8,52 г Na_2SO_4 .

3) по определению, в растворе с массовой долей 16% растворенная соль Na_2SO_4 составляет 16% от общей массы раствора. Определим массу 400 см^3 насыщенного раствора и возьмем от нее 16%. Учитывая, что по условию, плотность такого раствора $\rho = 1,141 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, масса раствора равна $1,141 \cdot 400 = 456,4 \text{ г}$. Масса соли должна быть равна $456,4 \cdot 16/100 = 73,02 \text{ г}$.

Отметим также, что при выражении концентраций имеются расхождения, связанные с их выражением по отношению к дм^3 , кг, л. При плотности анализируемого раствора, близкой к $1 \text{ кг} \cdot \text{дм}^{-3}$, значения массовой и объемной концентрации одинаковы.

К числу важных характеристик воды, используемых для питья, в промышленности и энергетике, относятся:

- концентрация ионов водорода;
- концентрация истинно-растворенных примесей (ионный состав), в том числе:

- общее солесодержание
- общая жесткость и ее составляющие;
- общая щелочность и ее составляющие;
- концентрация взвешенных веществ;
- концентрация растворенных газов (в том числе коррозионно-активных);
- окисляемость (содержание органических веществ) или, что более предпочтительно, показатели ТОС (концентрация общего органического углерода) или DOC (концентрация растворенного органического углерода);
- температура;
- показатели микробиологической активности;
- дополнительные технологические показатели, к числу которых относят: сухой и прокаленный остаток, удельную электрическую проводимость, содержание нефтепродуктов, кремне- и железосодержание, содержание отдельных лимитируемых веществ, стабильность и ряд других специальных показателей качества воды.

Концентрация взвешенных веществ в воде может быть определена фильтрованием воды через бумажный фильтр с последующим его высушиванием при температуре $105\text{--}110^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Однако на практике предпочитают использовать методы определения содержания взвешенных веществ по

прозрачности или мутности воды. *Прозрачность* воды определяют при повышенных концентрациях взвешенных веществ (ВВ) при помощи стеклянной трубки, залитой водой, на дне которой расположен стандартный шрифт или крест с шириной линий 1 мм. Высота столба воды, при которой определяется хорошая видимость шрифта или креста, является количественной оценкой прозрачности воды. Норма прозрачности питьевой воды «по шрифту» равна 30 см. При малых концентрациях ВВ ($< 3 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$) используют нефелометрический метод, основанный на сравнении мутности анализируемой воды с соответствующим эталоном. Концентрация ВВ может быть также определена по разности значений *плотного* и *сухого остатков*, полученных при упаривании 1 дм^3 соответственно нефльтрованной и фильтрованной воды и высушивании остатка при 110°C до постоянной массы.

Сухой остаток позволяет косвенно судить о солесодержании воды, т.е. о сумме всех анионов и катионов в воде, за исключением ионов H^+ и OH^- . Однако при образовании сухого остатка несколько изменяется ионный состав примесей за счет разложения гидрокарбонатов. В сухой остаток входит также часть органических и коллоидных примесей. Прокаливание сухого остатка при 800°C приводит к сгоранию органических примесей и распаду карбонатов. Поэтому разность значений плотного и сухого остатков позволяет лишь ориентировочно оценить концентрацию органических примесей в воде.

Концентрация содержащихся в воде ионов, определяемая методами химического анализа, выражается в $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ или $\text{мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$. Правильность проведения анализа должна подтверждаться электронейтральностью раствора, т.е. $\sum \text{K}_+ = \sum \text{A}_-$ при их выражении в $\text{мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$. При проведении технологических расчетов суммы катионов и анионов необходимо уравнивать. Обычно для этих целей корректируют концентрации ионов натрия или кальция, хлоридов или сульфатов в небольших пределах, чтобы на всех этапах обработки воды соблюдалась ее электронейтральность.

$$x = \frac{\sum_{\text{K}_+=1}^n C_{\text{K}_+} - \sum_{\text{A}_-=1}^n C_{\text{A}_-}}{\sum_{\text{K}_+=1}^n C_{\text{K}_+} + \sum_{\text{A}_-=1}^n C_{\text{A}_-}} \cdot 100. \quad (1.35)$$

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

Суммарная концентрация всех катионов и анионов в воде составляет общее солесодержание воды (англ. TDS – total dissolved solids), при этом не учитываются анионы кремниевой кислоты из-за неопределенности сведений об их концентрации в ионной форме, полуторные оксиды и ионы H^+ и OH^- . В случае кислых или щелочных растворов ионы H^+ и OH^- следует учитывать при подсчете ионной нагрузки.

Концентрация в воде растворенных газов определяется их парциальным давлением и коэффициентом абсорбции, зависящим от природы газа и температуры воды. Данные о равновесной растворимости O_2 и CO_2 в воде при атмосферном давлении приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12

**Равновесная растворимость O_2 и CO_2
в воде при атмосферном давлении**

Температура воды, °С	Растворено в воде в мг·дм ³	
	O_2	CO_2
0	14,6	3,35
5	12,8	2,77
10	11,3	2,32
15	10,1	1,97
20	9,1	1,69
25	8,3	1,45
30	7,5	1,25
35	7	1,11
40	6,5	0,97
45	6	0,86
50	5,6	0,76
55	5,1	0,58
60	4,8	0,5
65	3,9	0,48
70	3,5	0,4
75	3,4	0,32
80	2,9	0,25
85	1,6	0,16
90	1	0,08
95	0,7	0,03
100	0	0

Жесткость воды является одним из важнейших показателей, определяющих возможность и варианты использования воды в теплоэнергетике. *Общей жесткостью воды* J_0 называется суммарная концентрация ионов кальция и магния, выражаемая в мг-экв·дм⁻³, а при малых значениях – в мкг-экв·дм⁻³. По определяющему катиону общая жесткость воды подразделяется на *кальциевую* J_{Ca} и *магниевую* J_{Mg} . Часть общей жесткости (в предельном случае при $C_{HCO_3^-} > J_0$ вся жесткость), эквивалентная концентрации гидрокарбонат-ионов и карбонат-ионов в воде, называется *карбонатной жесткостью* J_k , а остальная часть, эквивалентная содержащимся в воде другим анионам (Cl^- , SO_4^{2-} и др.), называется *некарбонатной жесткостью* $J_{нк}$ (см. рис. 1.20).

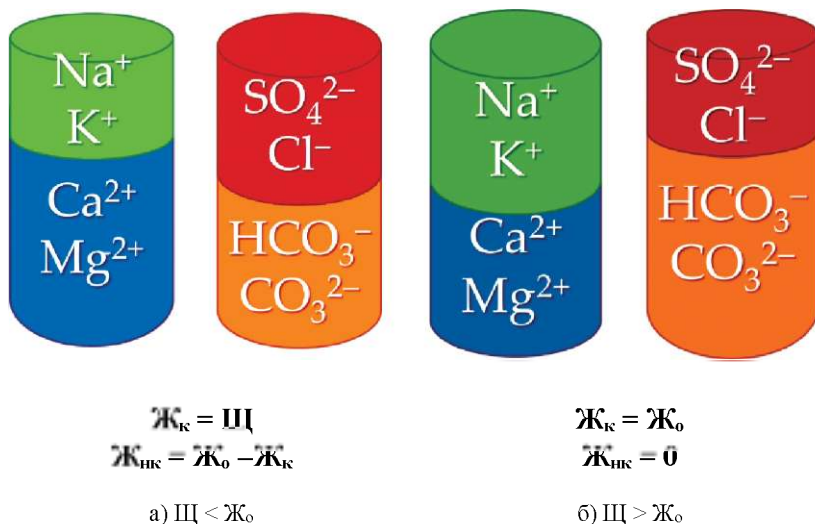


Рис. 1.20. Соотношения между карбонатной и некарбонатной жесткостью

Подчеркнем еще раз, что при $C_{HCO_3^-} + CO_3^{2-} > C_{Ca^{2+}} + Mg^{2+}$ принимается, что $J_0 = J_k$, а $J_{нк} = 0$.

По значению J_0 , (мг-экв·дм⁻³) природных вод установлена следующая классификация: $J_0 < 1,5$ – малая жесткость; $J_0 = 1,5-3,0$ – средняя; $J_0 = 3,0-6,0$ – повышенная; $J_0 = 6,0-12,0$ – высокая; $J_0 > 12,0$ – очень высокая.

Соли жесткости могут образовывать плотные отложения на теплопередающих поверхностях. Причем, если для большинства солей растворимость в воде возрастает с ростом температуры, то для солей жесткости характерна так называемая «отрицательная растворимость» – т.е. снижение растворимости с ростом температуры раствора.

Процесс удаления из воды ионов кальция и магния называется умягчением.

Пример 1.5. Жесткость исходной воды составляет 4 мг-экв·дм⁻³, а $C_{Ca^{2+}} = 60$ мг·дм⁻³. Определить магниевую жесткость и концентрацию магния в воде.

Общая жесткость определяется соотношением

$$Ж_0 = Ж_{Ca} + Ж_{Mg} = \frac{C_{Ca^{2+}}}{20,4} + \frac{C_{Mg^{2+}}}{12,16}$$

Из итогов равенства находим $Ж_{Mg} = 4 - 3 = 1$ мг-экв·дм⁻³. Следовательно, $C_{Mg} = 12$ мг·дм⁻³.

Пример 1.6. Качество исходной воды характеризуется следующими данными: $Ж_0 = 5$ мг-экв·дм⁻³, $Ж_{нк} = 2$ мг-экв·дм⁻³. Определить $Ж_k$, $Ж_{Ca}$ и $Ж_{Mg}$, если $Ж_0/Ж_{Mg} = 4$.

Карбонатную жесткость находим из равенства

$$Ж_k = Ж_0 - Ж_{нк} = 5 - 2 = 3 \text{ мг-экв·дм}^{-3};$$

$$Ж_{Mg} = Ж_0/4 = 1,25 \text{ мг-экв·дм}^{-3},$$

тогда кальциевая жесткость равна

$$Ж_{Ca} = Ж_0 - Ж_{Mg} = 5 - 1,25 = 3,75 \text{ мг-экв·дм}^{-3}.$$

Общей щелочностью воды $Щ_0$, мг-экв·дм⁻³, называется суммарная концентрация всех анионов слабых кислот и ионов гидроксида за вычетом концентрации ионов водорода:

$$Щ_0 = \sum C_{An}^{w.k} + C_{OH^-} - C_{H^+}. \quad (1.36)$$

Характер анионов слабых кислот, обуславливающих общую щелочность, позволяет подразделять ее на гидратную щелочность (равную концентрации ионов OH⁻), гидрокарбонатную (НСО₃⁻), карбонатную (СО₃²⁻), силикатную (НСiO₃⁻, SiO₃²⁻) и фосфатную (Н₂РО₄⁻, НРО₄²⁻, РО₄³⁻).

Обычно в природных водах гидрокарбонатная щелочность существенно преобладает над другими видами щелочности, поэтому ее значение без большой погрешности выражает общую

щелочность воды. Так как аналитически достаточно надежно определяемым значением щелочности можно считать $0,01 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$, учет гидратной щелочности следует проводить лишь при $C_{\text{OH}^-} > 10^{-2} \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$, т.е. при $\text{pH} > 9$.

Экспериментально щелочность воды определяют титрованием пробы воды кислотой в присутствии кислотно-щелочных индикаторов фенолфталеина и метилового оранжевого, меняющих свою окраску соответственно при $\text{pH} = 8,3$ и $4,4$. Обозначив через Φ количество кислоты, израсходованной при титровании по фенолфталеину и через M суммарных расход кислоты по фенолфталеину и метиловому оранжевому с учетом мольных переходов $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (см. табл. 1.12), получим данные для определения вида щелочности воды, приведенные в табл. 1.14.

Таблица 1.14

Определение видов щелочности при титровании

Соотношение между Φ и M	В воде присутствуют ионы	Щелочность		
		гидратная	карбонатная	бикарбонатная
$M = \Phi$	OH^-	$\Phi (= M)$	-	-
$M < 2\Phi$	OH^- и CO_3^{2-}	$2\Phi - M$	$2(M - \Phi)$	-
$M = 2\Phi$	CO_3^{2-}	-	$M (= 2\Phi)$	-
$M > 2\Phi$	CO_3^{2-} и HCO_3^-	-	2Φ	$M - 2\Phi$
$\Phi = 0$	HCO_3^-	-	-	M

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

Проверим правильность представленного анализа:

$$\Sigma \text{Ктм} = \Sigma \text{Ан} = 3 + 1 + 1.$$

Общая жесткость воды:

$$\mathcal{J}_0 = \mathcal{J}_{\text{Ca}} + \mathcal{J}_{\text{Mg}} = 3 + 1 = 4 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3},$$

где $\mathcal{J}_{\text{Ca}} = 3 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$; $\mathcal{J}_{\text{Mg}} = 1 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Щелочность воды:

$$\begin{aligned} \text{Щ}_o &= C_{\text{HCO}_3^-} = 3 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} \text{ и } \text{Ж}_k = \text{Щ}_o = 3; \text{Ж}_{\text{нк}} = \text{Ж}_o - \\ &\text{Ж}_k = 4 - 3 = 1 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}. \end{aligned}$$

Пример 1.8. В 5 дм³ бидистиллята растворили 0,4 г NaOH и 265 мг Na₂CO₃. Определить значение и характер щелочности раствора.

Поскольку в растворе содержатся только ионы OH⁻ и CO₃²⁻, то общая щелочность состоит из гидратной и карбонатной. Вначале определяем концентрацию растворенных веществ в 1 дм³:

$$C_{\text{NaOH}} = 400/5 = 80 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}, C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 265/5 = 53 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3},$$

после чего

$$\text{Щ}_r = 80/40 = 2 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}, \text{Щ}_k = 53/53 = 1 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3},$$

где 40 и 53 – молярные концентрации эквивалентов NaOH и Na₂CO₃.

$$\text{Щ}_o = \text{Щ}_r + \text{Щ}_k = 2 + 1 = 3 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}.$$

Удельная электрическая проводимость (χ , См·см⁻¹) характеризует суммарное содержание в воде как проводнике второго рода ионизированных примесей и зависит от их концентрации, степени диссоциации и температуры. В чистой воде, не содержащей примесей, при 20°C $\chi = 0,04$ мкСм·см⁻¹, что соответствует удельному электрическому сопротивлению 25 МОм·см, при 25°C $\chi = 0,055$ мкСм·см⁻¹ или 18,2 МОм·см. Удельную электропроводимость различных вод с солесодержанием до 500 мг·дм⁻³ можно примерно оценить из соотношения

$$1 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1} \approx 0,55 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}, \quad (1.37)$$

которое изначально получено и наиболее справедливо для раствора чистого хлорида натрия (см §1.2 и рис 1.14 а).

SDI (Silt Density Index – индекс плотности осадка или коллоидный индекс) характеризует количество взвешенных веществ, присутствующих в обрабатываемой воде, и оседающих на поверхности мембран. Он используется для оценки качества вод, подаваемых на установки обратного осмоса или нанофильтрации. Определяется по изменению времени набора 500 см³ фильтрата

при фильтровании раствора через микрофильтр с размером пор 0,45 мкм при давлении 2,1 атм для чистого фильтра и через 15 мин фильтрации.

Величину индекса SDI определяют по формуле:

$$SDI_T = \left(1 - \frac{t_n}{t_k}\right) \cdot \frac{100}{T}, \quad (1.38)$$

где t_n – время для набора первых 500 см³ фильтрата, t_k – время для набора 500 см³ фильтрата через T мин. Обычно $T = 15$, тогда полное отсутствие изменений (нет осадка) дает величину $SDI_{15} = 0$, полностью забитый фильтр (нет потока через 15 мин) – $SDI_{15} = 100/15 \sim 6,6$ (теоретический максимум). В соответствии с рекомендациями производителей современных мембран и мембранных элементов, для процессов разделения с использованием нанофильтрации и обратного осмоса значение индекса SDI_{15} не должно превышать 5.

К показателям микробиологической активности воды относятся общее микробное число (общее число колоний бактерий, образующихся в 1 см³ воды), коли-индекс, пирогенность и др.

Важными характеристиками воды являются содержание в ней неполярной органики, масел и нефтепродуктов, соединений кремния, железа, марганца, тяжелых металлов, фторидов, бора, мышьяка, радиоактивных компонентов, а также других примесей, оговоренных требованиями к качеству воды для промышленного и питьевого использования, или сбрасываемой в естественные водоемы.

1.10. Выбор источника и производительности водоподготовки

При работе паротурбинных электростанций любых типов часть пара и конденсата теряется с протечками в арматуре и фланцевых соединениях, с переливами, с необходимостью дренаживания оборудования при пусках и остановах, при использовании пара на разогрев мазута, паровую обдувку поверхностей котла и другие технические нужды. Эти потери, возникающие непосредственно на электростанциях, называются внутренними и составляют обычно 1,0–1,6% от расхода питательной воды. На

ТЭЦ с производственными отборами наряду с внутренними потерями существуют потери пара и конденсата в технологических процессах у потребителей теплоты. Эти внутренние и внешние потери должны восполняться добавочной водой, подготовляемой на ВПУ, по качеству сопоставимой с качеством питательной воды котлов. Эксплуатация тепловых сетей также связана с утечкой водного теплоносителя, величина которой зависит от объема сетей и их типа (закрытые или с открытым горячим водоснабжением). Для подпитки тепловых сетей на ТЭЦ сооружается специальная ВПУ.

При проектировании водоподготовительных установок необходимо произвести:

- выбор источника водоснабжения;
- выбор производительности ВПУ для добавки в основной цикл и ВПУ для подпитки теплосети;
- выбор принципиальных схем ВПУ;
- выполнить технологические расчеты;
- выполнить чертежи развернутой схемы ВПУ и компоновки оборудования;
- выполнить технико-экономические расчетные обоснования принятых решений и т.п.

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

- воды поверхностных источников;
- воды артезианских скважин;
- воды прямоточных и циркуляционных систем охлаждения конденсаторов турбин;
- очищенные сточные воды электростанций;
- продувочные воды котлов для термических методов водоподготовки.

Для оценки и сопоставления показателей качества воды в табл. 1.14 приведена форма химического анализа воды, используемой в промышленных целях, а в табл. 1.15 дан ориентировочный химический состав вод некоторых источников водоснабжения.

Таблица 1.15

Форма химического анализа воды

Вода	Катионы		Анионы		Кремниевая кислота, мг·дм ⁻³	Сухой остаток, мг·дм ⁻³	Жесткость			Щ _о	рН		
	Тип	Концентрация		Тип			Концентрация		Ж _о			Ж _к	Ж _{нк}
		мг·дм ⁻³	мг-экв·дм ⁻³				мг·дм ⁻³	мг-экв·дм ⁻³					
Поверх- постная	Ca ²⁺	63	3,15	HCO ₃ ⁻	160	2,62	4,65	2,62	2,03	7,5			
	Mg ²⁺	18	1,50	Cl ⁻	43	1,21							
	Na ⁺	25	1,08	SO ₄ ²⁻	80	1,66							
	Fe ²⁺	-	-	NO ₃ ⁻	15	0,24							
	Всего	-	5,73	Всего	-	5,73							
Артези- анская	Ca ²⁺	48	2,40	HCO ₃ ⁻	350	5,74	4,07	4,07	0	5,74			
	Mg ²⁺	20	1,67	Cl ⁻	48	1,35							
	Na ⁺	49	2,12	SO ₄ ²⁻	10	0,21							
	Fe ²⁺	31	1,11	NO ₃ ⁻	Следы								
	Всего	-	7,30	Всего	7,30	-							

Таблица 1.16

Качество воды некоторых поверхностных водоисточников, используемых в энергетике

Источник	Место отбора пробы	ГДП мг/лм ³	Соержание, мг/лм ³				Сухой остаток, мг/лм ³	Окисляемость, мгО ₂ /лм ³	Щелочность, мг-экв/лм ³	Жесткость, мг-экв/лм ³		
			Na ⁺ – K ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻				SiO ₂ – SiO ₃ ²⁻	Ж _т	Ж _{св}
Реки:												
Амур	Хабаровск	16	1,6	5,6	2,0	1,6	14	93	-	0,5	0,5	0,3
Ангара	Ангарск	96	9,2	10	5,3	-	0,68	99	2,8-6,7	1,5	1,5	1,1
Белая	Уфа	-	9,2	321,6	11,2	-	15,0	800	-	5,8	12,4	11,7
Волга	Ярославль	13	4,4	23,1	5,8	-	8,7	168	14,2	1,9	2,5	1,75
Волга	Казань	10	18,3	140,3	15,0	3	-	360	11,2	2,3	4,8	3,6
Волгодла	Вологда	8	69	125,5	89,2	-	-	708	15,2	7,1	8,1	4,6
Вятка	Кирово-Чепецк	-	27,8	16,8	6,0	-	11,0	233	-	3,8	3,1	2,3
Двина Север.	Архангельск	-	6,9	93,2	7,1	-	10,2	426	8,5	4,34	6,48	5,1
Днепр	Запорожье	-	8,6	29,7	15,8	-	4,0	315	10,24	3,08	3,82	2,6
Дон	Ростов	2,8	146	291	182	0,89	-	992	3,5	3,8	8,6	5,53
Северский Донец	Лисичанск	-	10,8	48	38	-	22	-	-	3,2	4,8	4,2
Енисей	Красноярск	3	6,9	10,1	3,2	-	11,4	154	0,6 – 6,4	2,3	2,6	1,85
Иеть	Екатеринбург	-	1,2	1,2	6	-	1,0	110	17,5	0,7	1,2	1,0
Иртыш	Омск	172	36,1	41,5	19	2,8	9,7	344	14,8	2,7	2,8	1,4
Кама	Березники	155	302	500	440	-	9,7	1098	17,8	2,2	5,2	4,5
Клязьма	Владимир	8	34,7	52,7	21,7	-	16,6	348	8,96	2,6	3,2	2,35
Кубаль	Армавир	-	14,2	59,2	14,0	-	-	299	-	2,4	3,47	2,93
Мягск	Челябинск	44	43,7	214	19	-	6	471	8,6	1,4	4,7	2,8
Москва	ТЭЦ №12	-	2,8	13,5	25,5	-	10	295	8,3	3,3	4,3	3,0
Москва	Волоповод	-	1,3	19,2	9,0	-	1,45	178	8,2	2,15	2,8	2,0

Продолжение табл. 1.16

Источник	Место отбора пробы	ГДП мг·дм ⁻³	Содержание, мг·дм ⁻³					Сухой остаток, мг·дм ⁻³	Окисляемость, МГО ₂ ·дм ⁻³	Щелочность, мг·экв·дм ⁻³	Жесткость, мг·экв·дм ⁻³	
			Na ⁺ + K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃	SiO ₂ · SiO ₃ ²⁻				Жс	Жсв
Нева	Ладозжское озеро	-	27	6,1	3,9	-	5,95	67,2	7,6	0,43	0,55	0,45
Обь	Новосибирск	405	9,2	5,1	11,7	1,2	13,6	206	2,8	2,1	2,3	1,6
Ока	Иж. Новгород	62	17,8	81	22	-	17,3	483	13,6	4,0	6,0	4,6
Печора	Усть-Ильма	-	2,6	5,8	4,0	-	7,6	89	16,0	0,78	0,9	0,61
Толь	Кеморово	753	12,4	20,5	8,8	-	19,2	151	5,08	1,0	1,6	1,17
Тобол	Кустанай	18	243	294,6	300,7	-	-	1077	-	3,75	8,22	4,65
Уюль	Ивалово	-	18,3	34,1	22	-	2,6	276	128	2,9	3,5	2,55
Урал	Гурьев	34	110	107	170	-	91	770	5,2	3,8	6,2	5,41
Шекена	Череповец	15	9,2	97,6	2	-	6,9	288	-	2,0	3,9	2,7
Водохранилища, озера:												
Верхне-Татильское	ВГГРЭС	-	9,0	71,3	10	-	11,3	244	13,2	1,7	3,08	2,22
Черепетская ГРЭС	Суворов	-	5,1	35,3	4,5	-	6,3	212	4,9	2,7	3,84	2,85
Сердлеевское	Ставрополь	32	36,8	122,4	24,2	-	-	364	1,6	2,1	3,75	2,4
Моря:												
Балтийское	-	-	3470	580	6370	-	-	11000	-	-	42,3	9,0
Черное	-	-	5530	1305	9626	-	-	16000	-	1,23	65,6	12,3
Каспийское	-	-	3274	3013	5407	-	-	12000	-	1,72	66,5	19,05
Океан	-	-	11030	2767	19833	-	-	35500	-	2,40	131,3	20,9

Примечания

1. Проверк в показателех означает не отсутствие компонента, а то, что его химический анализ не проводился.
2. Данные табл. 1.16 являются ориентировочными и могут быть использованы только в учебных целях.

Расчетная производительность ВПУ для приготовления добавочной воды котлов складывается в зависимости от типов основного оборудования и вида используемого топлива из четырех основных составляющих:

1) восполнение различных стационарных потерь и создания запаса обработанной воды в размере 3% от суммарной номинальной производительности котлов любого типа;

2) восполнение потерь с продувочной водой барабанных котлов в пределах 0,5–2% их паропроизводительности;

3) восполнение потерь пара на разогрев мазута, используемого как основное или резервное топливо, для чего производительность ВПУ увеличивается на 0,15 т на каждую тонну сжигаемого мазута;

4) восполнение потерь пара и конденсата, отдаваемого на производство, с 25% запасом на расчетный не возвращаемый объем конденсата.

Пример 1.9. Определить производительность ВПУ для ГРЭС на твердом топливе мощностью $4 \cdot 800$ МВт при удельном расходе пара для блоков СКД $3 \text{ т} \cdot \text{МВт}^{-1}$.

Решение:

$$Q_{\text{ВПУ}} = 4 \cdot 800 \cdot 3 \cdot 0,03 = 288 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Пример 1.10. Определить производительность ВПУ для ГРЭС мощностью $4 \cdot 800$ МВт, сжигающей $720 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}$ мазута.

Решение:

$$Q_{\text{ВПУ}} = 4 \cdot 800 \cdot 3 \cdot 0,03 + 720 \cdot 0,15 = 396 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Пример 1.11. Определить производительность ВПУ для промышленной ТЭЦ высокого давления на газе, на которой суммарная паропроизводительность барабанных котлов равна $2560 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}$, продувку котлов принять равной 1%, отдача пара на производство составляет $120 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}$, возврат конденсата 80%.

Решение:

$$Q_{\text{ВПУ}} = 2560 \cdot 0,03 + 2560 \cdot 0,01 + (120 - 80) \cdot 1,25 = 152,4 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

При применении термической схемы обессоливания ее производительность принимается с коэффициентом 1,4 для КЭС и 1,2 для ТЭЦ от расчетной потребности в обессоленной воде. При

этом производительность установки умягчения воды для питания испарителей не увеличивается. При проектировании блочных испарительных установок последние необходимо дополнять по пусковым и резервным условиям общестанционной химвоссеоливающей или испарительной установкой, производительность которой принимается с коэффициентом 0,4 от расчетной потребности в добавочной воде.

При проектировании водоподготовительных установок предназначенных для подпитки тепловых сетей исходят из того, что часовая потеря в закрытых сетях теплоснабжения составляет 0,75% от объема воды в тепловых сетях и 0,5% от объема транзитных магистралей. В открытых системах теплоснабжения в дополнении к отмеченным потерям в сети необходимо приплюсовывать расчетный среднечасовой расход воды на горячее водоснабжение за отопительный период.

В связи с тем, что фактические данные по объемам воды в тепловых сетях зачастую отсутствуют, на основе промышленного опыта рекомендуется принимать для расчета объема сети: 50 м^3 на $1 \text{ Гкал} \cdot \text{ч}^{-1}$ при наличии транспортных магистралей и 65 м^3 на $1 \text{ Гкал} \cdot \text{ч}^{-1}$ при их отсутствии.

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

Решение:

1. Из характеристики теплофикационной установки турбины Т-250-240-3 находим тепловую мощность отборов, которая равна $350 \text{ Гкал} \cdot \text{ч}^{-1}$ (407 МВт).

2. Суммарная тепловая мощность отборов ТЭЦ: $350 \cdot 4 = 1400 \text{ Гкал} \cdot \text{ч}^{-1}$.

3. Объем воды в тепловых сетях: $1400 \cdot 50 = 70000 \text{ м}^3$.

4. Производительность ВПУ для подпитки тепловой сети на ТЭЦ при часовой потере 0,5% объема сети: $Q_{\text{ВПУ ПТС}} = 70000 \cdot 0,005 = 350 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Контрольные вопросы и задания

1. Объясните форму и взаимное расположение кривых зависимости электропроводности от концентрации (рис. 1.14 а).
2. Из каких этапов состоят круговороты природных и производственно-бытовых вод?
3. Какие основные катионы и анионы поступают в природные воды и за счет чего?
4. В чем качественное отличие поверхностных и подземных вод?
5. Какие признаки лежат в основе различных классификаций природных вод?
6. Каковы причины нормирования содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в водах теплоэнергетических установок?
7. В чем сущность «углекислотного» равновесия и связанных с ним понятий стабильности и нестабильности воды?
8. Почему концентрации кремнесодержащих веществ и органических примесей характеризуются условными величинами?
9. Какие примеси определяют жесткость природной вод? Щелочность?
10. Что общего и в чем различие таких показателей качества воды, как сухой остаток и минеральный остаток?
11. Может ли быть минеральный остаток больше сухого?
12. Как формулируется закон электронейтральности ионных примесей природной воды? Почему кремниевая кислота не участвует в уравнении этого закона?
13. Почему большое внимание из растворенных в воде газов уделяется кислороду и углекислому газу и не оценивается содержание азота?
14. Что общего и в чем различие таких показателей качества природной воды, как карбонатная жесткость и щелочность? Карбонатная жесткость и карбонатная щелочность?
15. Что характеризует окисляемость воды? В каких единицах она выражается?
16. Могут ли одновременно присутствовать в заметных количествах в обработанной воде щелочности: бикарбонатная и карбонатная? Бикарбонатная и гидратная?

17. Может ли быть удельная электропроводимость глубоко обессоленной природной воды равна 0,05 мкСм/см? Дайте объяснение.

18. Что такое pH воды? Каковы его значения в природной воде? При добавлении в нее кислоты? Щелочности?

19. Что общего и в чем различия между природной водой и питательной водой энергетических котлов?

20. Нейтрализация растворенной в воде углекислоты может проходить последующим реакциям: $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3$, $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Определить эквивалент CO_2 для первой и второй реакции. Ответ: 44 и 22.

21. Требуется приготовить раствор жесткостью 500 мкг-экв/л. Определить, сколько необходимо для этого раствора в 1 л дистиллированной воды $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ответ: 61,6 мг/л и 54,8 мг/л.

22. Жесткость раствора сернокислого магния равна 10 мг-экв/л. Сколько миллиграммов этого раствора необходимо взять, чтобы приготовить 1 л раствора жесткостью 25 мкг-экв/л. Ответ: 2,5 мл.

23. При кипячении исходной воды ее жесткость снижается за счет разложения бикарбоната кальция по реакции $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Определить количество выпадающего в осадок CaCO_3 из 10 л воды, если жесткость ее при кипячении снизилась на 2,3 мг-экв/л. Ответ: 1,15 г.

24. Анализ сырой воды содержит следующие данные: $\text{Ж}_0 = 4,45$ мг-экв/л; $\text{Ж}_{\text{Ca}} = 0$; $\text{Ж}_{\text{Mg}} = 4,45$ мг-экв/л; $\text{MgO} = 70$ мг/л. Можно ли верить этому анализу? Дать мотивированное объяснение.

Глава 2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ МЕТОДАМИ КОАГУЛЯЦИИ И ОСАЖДЕНИЯ

2.1. Общие положения

Содержание в природных водах примесей различного рода вызывает необходимость очистки ее в несколько стадий. На первом этапе из воды удаляются коллоидные и дисперсные вещества, обозначаемые далее, как *взвешенные вещества (ВВ)**, на последующих – ионы и растворенные газы. Такой системный подход к выбранной последовательности технологических приемов обработки воды связан со стремлением оптимизировать технико-экономические показатели различных стадий очистки, с возможностью автоматизации работы отдельных аппаратов и повышения надежности работы водоподготовительной установки в целом. Например, содержащиеся в природных водах соединения железа и алюминия, могут ускорять «старение» ионитов, приводя к увеличению удельных расходов реагентов и отмывочной воды при регенерациях, а также катализировать процессы окисления барьерного слоя мембран, вызывая снижение показателей селективности; просчеты с определением допустимой нагрузки по органике на аниониты могут быть причиной роста потребления воды на отмывку, а в случае с обратным осмосом и нанофильтрацией – провоцировать тяжелые «отравления» мембран, сопровождающиеся их биобрастаниями.

Неэффективная очистка добавочной воды от коллоидных веществ и взвесей является одной из причин образования отложений на поверхностях нагрева, коррозии поверхности элементов оборудования в технологическом тракте, затрудняет использование воды для технологических нужд различными потребителями, что характеризует важность первого этапа очистки воды от ВВ, называемого предочисткой.

* Примечание: под ВВ подразумеваются твердофазные вещества, находящиеся в жидкости во взвешенном состоянии; близким по смыслу англоязычным аналогом ВВ является термин Total Suspended Solids(TSS).

Традиционная предочистка осуществляется на основе методов, в результате реализации которых при дозировке специальных реагентов некоторые примеси выделяются из воды в виде хлопьев, имеющих размеры 0,1–1 мм. Основными технологическими процессами традиционной предварительной очистки воды в энергетике являются известкование и коагуляция коллоидных примесей (укрупнение, иногда в сочетании с флокуляцией – воздействием на реакционную среду органическими соединениями, например, на основе полиакриламида, обеспечивающими агрегацию уже скоагулированных хлопьев), которые могут совмещаться в одном аппарате – отстойнике (осветлителе)** в целях улучшения суммарного эффекта и снижения эксплуатационных затрат. Дополнительное удаление из воды ВВ производится методами очистного фильтрования. Термин «очистное» указывает, что целевым компонентом при фильтровании является именно жидкая фаза. В отечественной энергетике применяемые для этой цели насыпные фильтры обычно именуют осветлительными (или механическими)***.

Таким образом, удаление из воды исходных дисперсных примесей и взвесей, образовавшихся в процессах коагуляции (или коагуляции совместно с известкованием), достигается путем отстаивания в осветлителях и фильтрования, т.е. при двухступенчатом разделении (сепарации фаз). В результате в осветлителе, если режим его эксплуатации стабилен, содержание взвесей снижается до 5–10 мг·дм⁻³ (в зарубежных аналогах – до 0,5–3 мг·дм⁻³), а на осветлительных (очистных) фильтрах (с грамотно подобранными фильтрующими перегородками/загрузками и режимом фильтрования) могут быть удалены взвеси, не успевшие осесть в осветлителе и превосходящие по своим размерам показатели задержива-

** В практике отечественной энергетики укоренился термин «осветлитель» для обозначения аппарата, предназначенного для разделения твердой и жидкой фаз методом отстаивания; поэтому мы сочли возможным его использование далее по тексту.

*** Следует иметь в виду, что в общем случае для целей очистного фильтрования может быть использован любой тип фильтровального оборудования, например, фильтр-пресс.

ющей способности применяемого фильтровального оборудования. Практикой установлено, что после фильтрования остаточные концентрации взвесей в осветленной воде могут находиться в пределах $0,1-1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Суммарная реализация процессов коагуляции и осветления приводит к увеличению прозрачности воды, снижению ее цветности, кремнийсодержания и окисляемости (за счет удаления примерно 50–70% коллоидных и органических веществ) и улучшению органолептических свойств воды.

К недостаткам традиционного метода предподготовки можно отнести:

- сложности и затраты, ассоциированные с эксплуатацией известкового хозяйства (особенно в зимний период);

- затруднения с поддержанием постоянных значений режимно-технологических параметров работы осветлителей комбинированного типа со взвешенным слоем (показателей рН, температуры, дозирования реагентов), вызываемые большой инерционностью системы (т.е. ее значительным временем «отклика» на оказываемое воздействие), получивших наибольшее распространение в отечественной энергетике;

- сложностями адаптации режима работы традиционных осветлителей к изменению рабочей нагрузки в условиях переменного расхода обрабатываемой воды;

- потребностью в больших производственных площадях для размещения основного и вспомогательного оборудования.

Указанные недостатки привели к тому, что по мере развития мембранных технологий, для практических целей обеспечения предварительной очистки воды все большее применение находят сочетания методов коагуляции с мембранными методами разделения (на основе микро- и ультрафильтрации), о чем более подробно будет сказано в гл. 6.

Здесь отметим только, что ультрафильтрация в сочетании с коагуляцией не только существенно превосходит традиционную предочистку по достигаемым показателям качества обработанной воды, но и может сопровождаться значительно меньшими эксплуатационными затратами.

Таблица 2.1

**Себестоимость воды после предподготовки
(для случая обработки поверхностных вод), руб·м⁻³
(по состоянию на 2005-2007 г.г.)**

Объект	Известкование с коагуляцией (или режим «чистой» коагуляции) + фильтрование	Ультрафильтрация
Новочеркасская ГРЭС	8,28	1,83
Красноярская ГРЭС-2	1,88	0,55
Новолипецкий Металлургический Комбинат	6,99	1,86
ГЭС-1 МОСЭНЕРГО	31*	1,85

*высокая стоимость определяется необходимостью периодического перехода в период паводков на водопроводную воду в качестве питания для ВПУ.

2.2. Коагуляция коллоидных взвесей

Если очистка воды от быстро осаждаемых взвесей может быть принципиально осуществлена под действием силы тяжести обычным отстаиванием, продолжительность которого определяется размером и удельной массой частиц (табл. 2.2), то коллоидные примеси за счет их особого свойства (агрегативной устойчивости) могут быть удалены из воды только методами коагуляции или мембранного разделения.

Таблица 2.1

**Время осаждения различных частиц
в вертикальном столбе воды высотой 1 м**

Материал или организм	Диаметр частицы, мм	Время осаждения	Материал или организм	Диаметр частицы, мм	Время осаждения
Гравий	10	1 с	Глина	0,01	2 часа
Песок	1	10 с	Бактерия	0,001	8 суток
Мелкий песок	0,1	2 мин	Частица коллоидного размера	0,0001	2 года

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

Для коллоидных частиц характерны:

- наличие межфазной поверхности с водой (поверхностного слоя) и связанного с этим поверхностного натяжения σ ;
- высокая степень дисперсности (раздробленности), которая может выражаться отношением межфазной поверхности к объему тела, т.е. удельной площадью поверхности или величиной, обратной минимальному размеру. Например, если 1 см^3 вещества раздробить на частицы коллоидных размеров с гранями 1 нм (10^{-7} см), то число таких частиц составит 10^{21} , их $S_{\text{уд}} = 6000 \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-3}$, а дисперсность будет равна 10^7 см^{-1} .

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

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

Ввиду наличия у гранулы электрического заряда вокруг нее концентрируются в растворе ионы с зарядами противоположного знака (противоионы). Не имея прочной связи с гранулой, противоионы сохраняют способность к диффузии в окружающий раствор, образуя вокруг гранулы *диффузионный слой*, в котором концентрация противоионов уменьшается по мере удаления от гранулы (рис. 2.1). Гранула вместе с диффузионным слоем называется *мицеллой*. Как видно из рис. 2.1 раствор, в котором находится коллоидная система, теряет адсорбированные потенциалобразующие ионы и обогащается противоионами. Таким образом, возникает *двойной электрический слой*, обуславливающий разность потенциалов ϕ на межфазной поверхности. В неподвижном состоянии (условном) мицелла является электронейтральной.

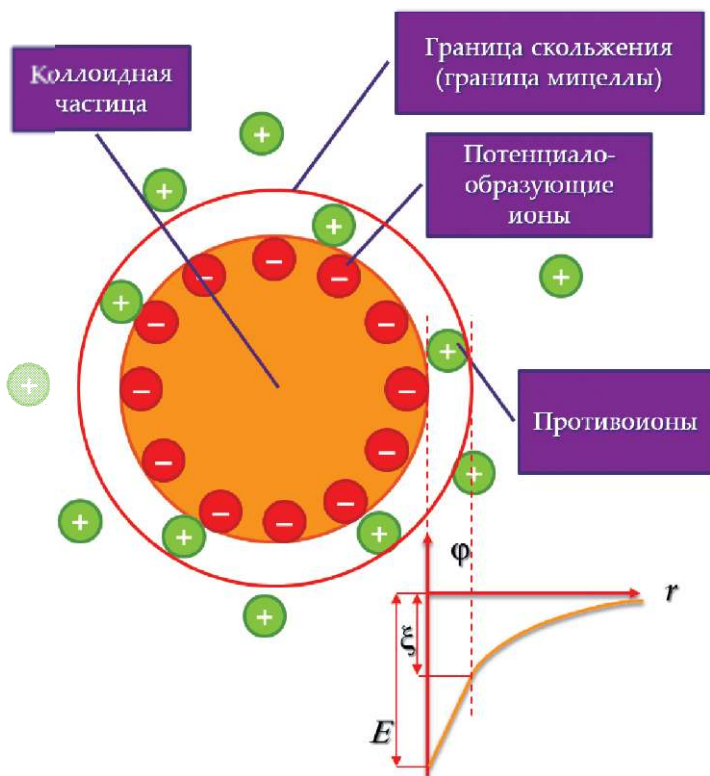


Рис. 2.1. Строение мицеллы и двойного электрического слоя

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

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot R \cdot T}{2 \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot C}} \quad (2.1)$$

где $F = 96\,487$ Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея; $R = 8,31$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – универсальная газовая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость среды; z – заряд иона; C – концентрация ионов в растворе, моль·дм⁻³; T – температура, К.

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

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

рах (природных водах) используют соотношение, полученное преобразованием уравнения Гельмгольца:

$$\xi = 1,42 \cdot 10^6 \cdot U_{\text{эф}}, \quad (2.2)$$

где $U_{\text{эф}}$ – электрофоретическая подвижность, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$. Опытные значения $U_{\text{эф}}$ составляют около $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$, поэтому в соответствии с (2.2) ζ -потенциал коллоидов природных вод составляет около 70 мВ.

Типичными коллоидно-дисперсными примесями природных вод являются многоатомные *органические кислоты* (гуминная и пр.) и их соли, *поликремневые кислоты*. Коллоидные частицы этих веществ приобретают заряд в основном за счет диссоциации поверхностных молекул, степень которых зависит от рН раствора. Так как рН природных вод обычно находится в пределах 6,8–8,0 единиц, что выше рН изоэлектрической точки, равного 3,5–4,5, для перечисленных коллоидных примесей (кислот), то они диссоциируют с приобретением гранулой отрицательного знака ζ -потенциала. Таким образом, основная масса коллоидных частиц в природных водах несет одинаковый отрицательный заряд и между ними действуют *электростатические силы отталкивания* (кулоновское взаимодействие), препятствующие их сближению. Устойчивости коллоидных систем способствует также удержание молекул воды ионами, входящими в состав двойного электрического слоя, с образованием гидратного слоя, препятствующего столкновению частиц друг с другом.

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

Молекулярная сила притяжения $F_{\text{пр}}$ двух сферических частиц радиусом r находящимися на расстоянии L (между их центрами) выражается:

$$F_{\text{пр}} = -\frac{A}{8} \cdot \left(\frac{2 \cdot r}{L^2 - 4 \cdot r^2} + \frac{2 \cdot r^2}{L^2} + \ln \frac{L^2 - 4 \cdot r^2}{L^2} \right) \quad (2.3)$$

где A – константа Гаммакера; приблизительно равная 10^{-6} Вт. Отметим, что $F_{\text{пр}}$ обратно пропорциональна квадрату расстояния. При-

веденная зависимость упрощается при сближении частиц до очень малого расстояния:

$$F_{\text{пр}} = -\frac{F \cdot r}{12 \cdot H_0}, \quad (2.4)$$

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

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

$$F_{\text{от}} = \frac{\varepsilon \cdot r \cdot \varphi}{2} \cdot \left[1 + e^{-\frac{H_0}{r}} \right], \quad (2.5)$$

где φ – потенциал двойного электрического слоя.

Отметим, что $F_{\text{от}}(H_0)$ уменьшается с увеличением расстояния по экспоненциальному закону. Характер изменения сил отталкивания (1) и притяжения (2) показан на рис. 2.2.

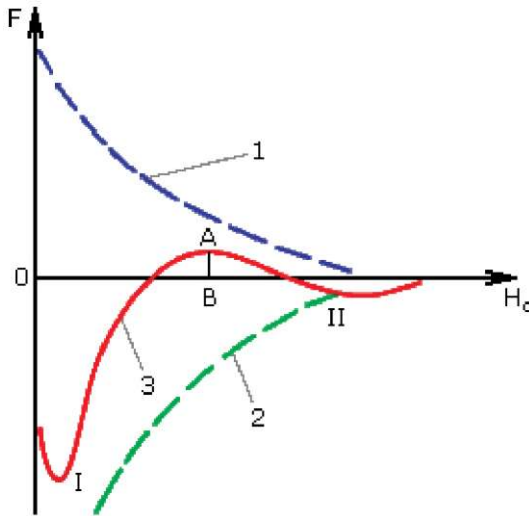


Рис. 2.2. Потенциальные кривые взаимодействия коллоидных частиц

Результирующая кривая $F(H_0)$ (кривая 3) получена путем геометрического сложения соответствующих ординат. При минимальных и больших расстояниях, когда экспонента убывает значительно быстрее, чем степенная функция, между частицами преобладает энергия притяжения (энергетические минимумы I и II). В энергетическом минимуме II энергия сцепления частиц недо-

статочна для удержания их в агрегатированном состоянии. На средних расстояниях, соответствующих толщине двойного электрического слоя, преобладает энергия отталкивания с потенциальным барьером АВ, препятствующим слипанию частиц. Практика показывает, что при $\zeta = 70$ мВ коллоидные системы характеризуются высоким потенциальным барьером и большой агрегативной устойчивостью. Для дестабилизации коллоидной системы, т.е. осуществления процесса коагуляции, необходимо снизить ζ -потенциал до значений 0–3 мВ.

В практике водоподготовки на электростанциях и в коммунальном водоснабжении используют один из вариантов коагуляции, связанный с вводом в природную воду реагентов, называемых *коагулянтами*, образующих новую дисперсную систему со знаком заряда частиц, противоположным отрицательному знаку заряда коллоидов природных вод. При этом происходит взаимная коагуляция разноименно заряженных коллоидов при их взаимодействии дестабилизированными участками поверхности, называемая *гетерокоагуляцией*. В дальнейшем микрохлопья сцепляются, захватывая дисперсные примеси и воду, и образуют коагуляционную структуру в виде хлопьев (флокул) с размером 0,5–3 мм (рис. 2.3). Образовавшаяся твердая фаза затем выделяется из воды в осветлителях и далее очистными (осветлительными) фильтрами. В качестве коагулянтов исторически применяли сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или сульфат двухвалентного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, причем последний реагент используют при совмещении процессов коагуляции и известкования. В последнюю четверть века традиционные коагулянты активно замещаются оксихлоридом алюминия, полиоксихлоридами алюминия, хлорным железом, а также комбинациями упомянутых выше реагентов в разнообразных сочетаниях.

Как правило, эффективность процесса коагуляции возрастает при использовании сочетаний реагентов: хлопья укрупняются, уплотняются, содержат меньшее количество воды, быстрее формируются и оседают. Обязательной процедурой для выбора коагулянта(-ов) и определения его/их оптимальной дозы является проведение т.н. «баночного» теста (jar test) – пробной коагуляции, позволяющей подобрать для конкретных условий предпочтитель-

ный реагент и определить в первом приближении его эффективную дозу и необходимое для взаимодействия время (время контакта или пребывания).

Рассмотрим механизмы процессов коагуляции на примере применения сульфатов алюминия и железа.

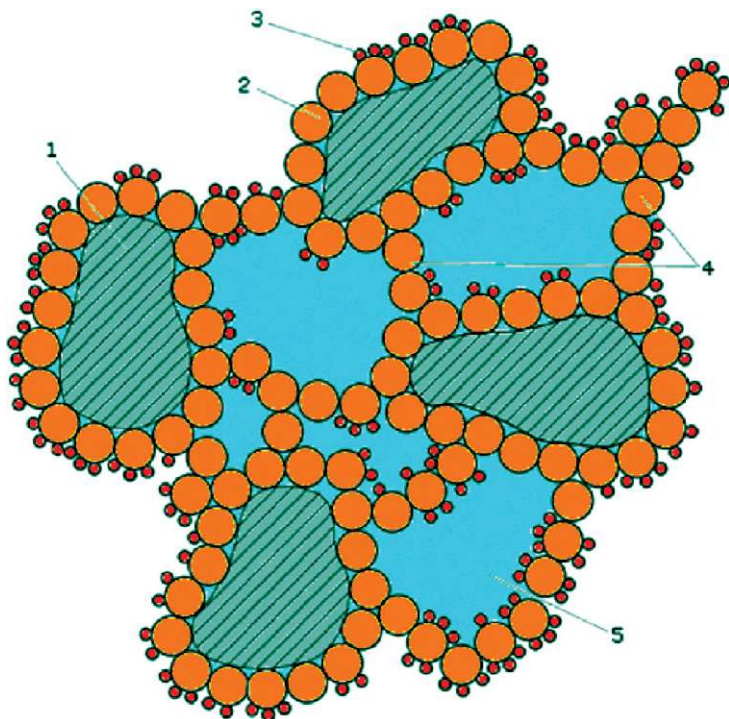
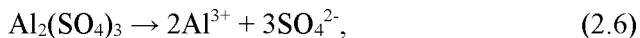


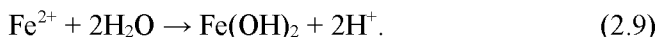
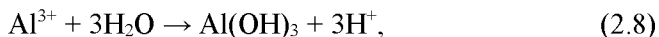
Рис. 2.3. Схема образования коагуляционных хлопьев:

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

Эти соли в воде диссоциируют:



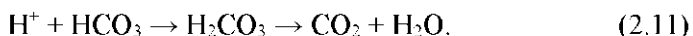
Катионы слабых оснований Al^{3+} и Fe^{2+} легко подвергаются ступенчатому гидролизу с образованием трудно растворимых гидроксидов:



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



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



При щелочности обрабатываемой воды более $1,2\text{--}1,5$ мг-экв·дм⁻³ не возникает затруднений в отводе образующихся ионов H^+ , т.к. доза коагулянта ($0,3\text{--}0,8$ мг-экв·дм⁻³) обычно меньше величины $\text{Щ}_{\text{исх}}$. Остаточная величина щелочности в этом случае уменьшается на значение, равное дозе коагулянта. При недостаточной величине гидрокарбонатной (бикарбонатной) щелочности концентрация ионов H^+ может регулироваться введением в воду NaOH (или при известковании щелочным $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Очевидным является и то обстоятельство, что отводу ионов H^+ из зоны реакции будет способствовать перемешивание жидкой среды.

Процесс коагуляции требует для своего осуществления некоторого времени (4–15 мин), необходимого временем контакта. Хлопья, вначале невидимые, постепенно соединяются в крупные комплексы, вызывая помутнение воды. Затем образуются, как отмечалось, более крупные рыхлые хлопья, захватывающие дисперсные примеси и воду.

Гидродинамическая обстановка влияет на формирование хлопьев. Несмотря на то, что перемешивание является необходимым условием реализации процесса коагуляции, следует учитывать, что воздействие интенсивного перемешивания и скоростного напора жидкой среды может приводить к разрушению сформировавшихся хлопьев. Поэтому скорость воды в зонах хлопьеобразования и отстаивания должна быть не более $1,5$ мм·с⁻¹.

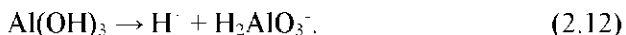
К основным факторам, определяющим течение процесса коагуляции, относятся следующие.

1. *Температурный режим.* Подогрев коагулируемой воды до $30\text{--}40^\circ\text{C}$ и перемешивание ее вызывает более частые и сильные столкновения коагулирующих частиц, приводящие к их слипа-

нию; в общем случае не рекомендуется проводить коагуляцию при температурах ниже 15°C.

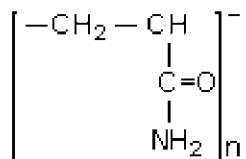
2. *Доза коагулянта (Дк)*. Она определяется составом и количеством коллоидных примесей и солесодержанием обрабатываемой воды. Оптимальная доза коагулянта устанавливается опытным путем для конкретного источника водоснабжения и времени года. Обычно дозы коагулянта находятся в пределах 0,3–0,8 мг-экв·дм⁻³, увеличиваясь в паводковый период до 1,0–1,2 мг-экв·дм⁻³.

3. *Значение pH среды*. Его значение оказывает влияние на скорость и полноту гидролиза коагулянта, а также на состояние удаляемых из воды примесей. При использовании коагулянтов на основе алюминия оптимальная величина pH, устанавливаемая также экспериментально, находится в пределах 5,5–7,5. При pH < 4,5 гидролиза, например, сернокислого алюминия практически не наблюдается, гидроксид алюминия не образуется, а введенный в воду коагулянт остается в растворе в виде ионов Al³⁺ и SO₄²⁻. В щелочной среде гидроксид алюминия растворяется, диссоциируя, как кислота:



При использовании FeSO₄ · 7H₂O величина pH определяется условиями процесса известкования.

Процесс коагуляции в ряде случаев может быть улучшен и ускорен при использовании различных флокулянтов, способствующих укрупнению образующихся при коагуляции хлопьев. Флокулянты представляют собой водорастворимые соединения на основе органических полимеров и могут быть катионными, анионными или нейтральными по характеру оказываемого воздействия; основным компонентом наиболее доступных флокулянтов является полиакриламид (ПАА).



Сущность процесса флокуляции состоит в том, что ионогенные группы высокомолекулярного ПАА адсорбируют различные микрочастицы, образующиеся при коагуляции (рис. 2.4). В резуль-

тате образуются крупные структурированные хлопья, легко выделяющиеся из воды. Доза ПАА обычно не превышает 0,5–2,0 мг/дм³. Следует подчеркнуть, что флокуляция не заменяет процесс коагуляции, а лишь позволяет интенсифицировать процесс укрупнения хлопьев и снизить расход коагулянта. На электростанциях ПАА применяют в периоды затрудненного хлопьеобразования, а также при необходимости повышения нагрузки осветлителей.

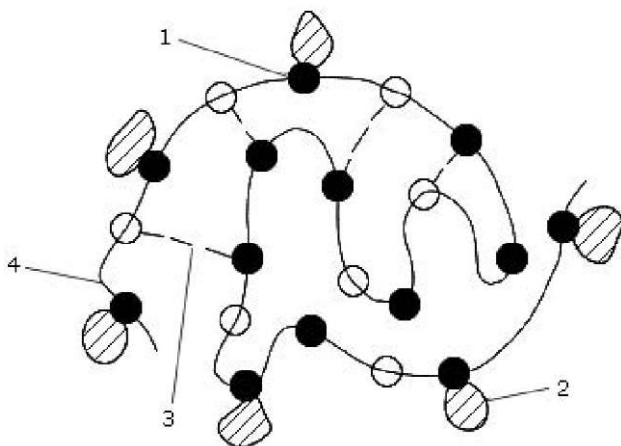


Рис. 2.4. Связывание коагуляционных микрочастиц флокулянтom
 1 – адсорбирующая группа; 2 – микрочастица;
 3 – внутримолекулярная связь; 4 – молекула флокулянта

Сокращения концентрации сульфатов, поступающих в обрабатываемую воду при традиционной коагуляции, можно достичь при использовании иных типов коагулянтов – оксихлоридов алюминия $Al_m(OH)_nCl_{3m-n}$ (ОХА), например, пентаоксихлорида алюминия $Al_2(OH)_5Cl$. К дополнительным преимуществам ОХА относятся: возможность использования при очистке воды с меньшей щелочностью без дополнительного подщелачивания, возможность некоторого расширения допустимого диапазона рН, получение более крупных флокул, снижение содержания в коагулированной воде анионов сильных кислот примерно в 2–6 раз, возможность снижения температуры обрабатываемой воды.

Очень важным фактором является оптимизация значения D_k и ее строгое соблюдение: нарушения норм дозирования коагулянта может быть источником проблем для последующих стадий

технологии водоподготовки, причем осложнения, вызываемые избытком коагулянта, нередко носят более серьезный характер, чем явления, связанные с его недостатком.

Наличие сульфатов в составе типичных коагулянтов создают дополнительные трудности при необходимости их последующего удаления из воды.

Технологические показатели качества воды после коагуляции сернокислым алюминисм изменяются следующим образом.

1. Общая жесткость и ее виды принимают следующие значения (мг-экв·дм⁻³):

$$Ж_{\text{к}}^{\text{коаг}} = Ж_{\text{к}}^{\text{исх}} - D_{\text{к}},$$

$$Ж_{\text{нк}}^{\text{коаг}} = Ж_{\text{нк}}^{\text{исх}} + D_{\text{к}},$$

$$Ж_{\text{о}}^{\text{коаг}} = Ж_{\text{о}}^{\text{исх}},$$

где $D_{\text{к}}$ – доза коагулянта, мг-экв·дм⁻³.

2. Щелочность остаточная

$$Щ_{\text{ост}}^{\text{коаг}} = Щ_{\text{о}}^{\text{исх}} - D_{\text{к}}.$$

Если $Щ_{\text{о}}^{\text{исх}}$ меньше $D_{\text{к}}$ необходимо производить подщелачивание воды перед коагуляцией добавлением NaOH в количестве

$$D_{\text{щ}} = D_{\text{к}} - Щ_{\text{о}}^{\text{исх}} + Щ_{\text{ост}}^{\text{коаг}},$$

принимая значение

$$Щ_{\text{ост}}^{\text{коаг}} = 0,7 \frac{\text{мг} - \text{экв}}{\text{дм}^3}.$$

3. Концентрация SO_4^{2-} получается равной:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{исх}} + 48,03 \cdot D_{\text{к}}, \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}.$$

4. Концентрация хлор-иона остается равной исходной.

5. Кремнесодержание уменьшается и становится равным $(0,4 - 0,5) \cdot C_{\text{SiO}_2}$

6. Окисляемость снижается на (50–60)% от исходной.

7. Содержанис ВВ после коагуляции в осветлителе обычно не превышает 5–10 мг·дм⁻³, а после осветлительных фильтров – 1 мг·дм⁻³.

Неполное снижение окисляемости и кремнесодержания при коагуляции объясняются присутствием в обрабатываемой воде не только коллоидных, но и ионных форм органических веществ и кремнесодержащих соединений.

Пример 2.1. На основе изложенных ранее положений определите показатели качества воды р. Енисей после проведения коагуляции сернокислым алюминием с дозой $D_k = 0,50$ мг-экв·дм⁻³.

Качество исходной воды:

$$\begin{array}{lll} J_{\text{O}_2} = 1,66 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} & C_{\text{HCO}_3^-} = 1,60 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} & C_{\text{SiO}_2} = 6,0 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3} \\ C_{\text{Na}} = 0,47 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} & C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,29 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} & \text{OK} = 20,0 \text{ мгO}_2\cdot\text{дм}^{-3} \\ & C_{\text{Cl}^-} = 0,24 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} & J_{\text{Ca}} = 1,20 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} \end{array}$$

$$\overline{\Sigma Kt} = 2,13 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} \quad \overline{\Sigma An} = 2,13 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} \quad J_k = 1,60 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3} \\ J_{\text{ПК}} = 0,06 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$$

Находим показатели качества воды после коагуляции:

$$\text{OK}_{\text{коаг}} = 0,4 \cdot \text{OK} = 0,4 \cdot 20 = 8,0 \frac{\text{мгO}_2}{\text{дм}^3};$$

$$C_{\text{SiO}_2}^{\text{коаг}} = 0,5 \cdot C_{\text{SiO}_2} = 0,5 \cdot 6,0 = 3,0 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3};$$

$$J_{\text{O}_2}^{\text{коаг}} = J_{\text{O}_2} = 1,66 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3};$$

$$J_k^{\text{коаг}} = J_k - D_k = 1,60 - 0,50 = 1,10 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3};$$

$$J_{\text{ПК}}^{\text{коаг}} = J_{\text{ПК}} + D_k = 0,06 + 0,50 = 0,56 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3};$$

$$\text{Щ}_{\text{O}_2}^{\text{коаг}} = \text{Щ}_{\text{O}_2}^{\text{исх}} = C_{\text{HCO}_3^-} - D_k = 1,60 - 0,50 = 1,10 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3};$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{коаг}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} + D_k = 0,29 + 0,50 = 0,79 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3};$$

$$J_{\text{Ca}}^{\text{коаг}} = 1,2 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3};$$

$$C_{\text{Cl}^-}^{\text{коаг}} = 0,24 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3};$$

$$C_{\text{Na}}^{\text{коаг}} = 0,47 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3};$$

$$\sum Kt = \sum An = 2,13 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

Кроме осветлителей этот процесс может быть реализован в режиме так называемой *контактной коагуляции*, когда раствор реагента дозируется в трубопровод перед очистными фильтрами, а процесс хлопьеобразования протекает непосредственно на фильтрующей загрузке. При проведении контактной коагуляции скорость фильтрования в осветлительных фильтрах должна быть

снижена (обычно до $5 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$), следует осуществить подбор фильтрующих материалов и отработать все технологические параметры процесса на пилотной установке.

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

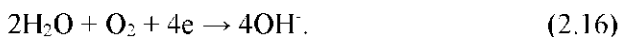
Гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$ могут быть получены электрохимическим способом, основанном на анодном растворении металла в воде при прохождении постоянного электрического тока. На аноде металл окисляется и его ионы переходят в раствор:



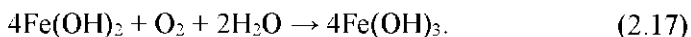
На катоде прием электронов осуществляется с помощью реакций восстановления. В нейтральных и щелочных растворах электроны ассимилируются на катоде молекулами воды с последующим образованием водорода и гидроксильных ионов:



В присутствии кислорода ассимиляция электронов идет по реакции:



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



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

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

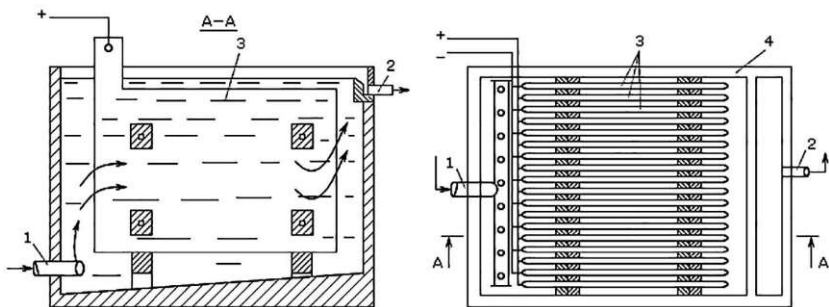


Рис. 2.5. Аппарат для анодного растворения металла при электрохимическом коагулировании:

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

Помимо электрокоагуляции известен и применяется (главным образом для обезвреживания промышленных стоков) метод *гальванокоагуляции*, идентичный электрокоагуляции по механизму и достигаемым эффектам, но без потребления электроэнергии в процессе работы. Технический результат обеспечивается благодаря протеканию обрабатываемой воды через слой компонентов, образующих гальваническую пару, например, дробленый кокс и железо в виде отходов металлургического (окатыши) или машиностроительного (стружка и т.п.) производств. Причем оба компонента требуют досыпки в процессе эксплуатации: кокс – в силу истирания, а железо – ввиду растворения.

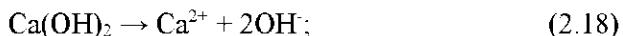
2.3. Обработка воды реагентами-осадителями

Известкование. Известкование реализуется при обработке исходной воды в осветлителях суспензией гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, называемой известковым молоком. Основное назначение известкования – снижение щелочности обрабатываемой воды; при этом происходит частичное снижение \mathcal{J}_0 , солесодержания, кремнесодержания, концентрации соединений железа и одновременно из воды удаляются ВВ. Процесс известкования основан на том, что при вводе гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (основания), получаемой на ВПУ при взаимодействии CaO и H_2O , достигается повышение рН обрабатываемой воды до значений 9,5–10,5, при котором ионы

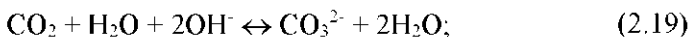
HCO_3^- и равновесная CO_2 трансформируются в карбонат-ионы (см. рис. 1.17). С учетом присутствия в обрабатываемой воде Ca^{2+} и образовавшихся CO_3^{2-} произведение их активностей (концентраций) становится больше $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$, поэтому из воды выделяется труднорастворимый CaCO_3 .

В общем, упрощенном виде процесс известкования состоит из нескольких стадий:

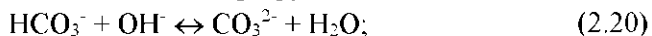
1) диссоциации гидроксида кальция, приводящей к повышению pH;



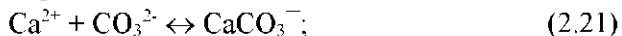
2) гидратации свободной углекислоты с последующей диссоциацией по схеме:



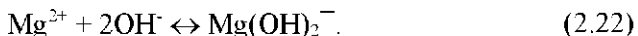
3) диссоциации гидрокарбонатных ионов (бикарбонатов), присутствующих в воде и определяющих ее щелочность, причем в эквивалентных единицах количество образовавшихся ионов CO_3^{2-} будет в 2 раза больше количества разрушаемых ионов HCO_3^- .



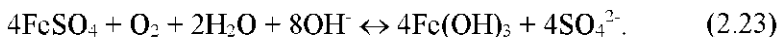
4) выделения в твердую фазу ионов Ca^{2+} (содержащихся в исходной воде и введенных с известью) и CO_3^{2-} , при достижении произведения растворимости.



5) при превышении дозы извести над ее количеством, необходимым для образования карбонатов в воде появляется избыток ионов OH^- и может быть превышено произведение растворимости Mg(OH)_2 с переводом Mg^{2+} в твердую фазу:



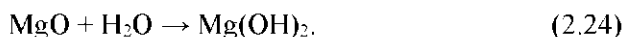
При совмещении процессов известкования и коагуляции в качестве коагулянта используют обычно закисное сернокислое железо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с дозой $1/t_k$ (см. §2.2). Образование гидроксида железа при известковании происходит по суммарной реакции:



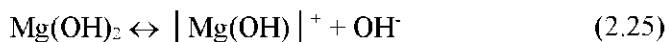
Это вызывает дополнительное расходование извести как источника гидроксильных ионов, что должно быть учтено при расчете дозы извести. При реализации процессов известкования в осветлителе целесообразным является их совмещение с процессом коагуляции при обработке поверхностных вод.

Приведенные химические реакции (2.18) – (2.23) позволяют рассчитать требуемую дозу извести в процессе известкования при выделении CaCO_3 (карбонатный режим с pH около 9,5), а также увеличенную дозу извести с дополнительным осаждением Mg^{2+} в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (гидратный режим с pH = 10,0–10,3). В промышленных условиях вести строгий режим дозирования извести, обеспечивающий отсутствие гидратной щелочности, практически невозможно. Поэтому обычно процесс известкования проводят в гидратном режиме с остаточной гидратной щелочностью равной 0,1–0,3 мг-экв·дм⁻³, создаваемой избытком извести (Ии). Реализации гидратного режима известкования способствуют свойства образующейся твердой фазы, имеющей однородную творожистую структуру с крупными, хорошо осаждающимися хлопьями. В отобранной пробе наблюдается четкая граница раздела между шламом и прозрачным слоем осветленной воды. При карбонатном режиме шлам имеет структуру песка, быстро оседает, но столб жидкости над границей раздела осветляется плохо. К пользе гидратного режима известкования относится также то, что присутствие гидроксида магния в осадке способствует снижению кремне содержания на 25–30% за счет адсорбции ионов HSiO_3^- на свежесаженном гидроксиде магния.

В прошлом, руководствуясь стремлением снизить кремне содержание воды за осветлителем до 1,0–1,5 мг·дм⁻³, на ряде ТЭС процессы известкования и коагуляции дополнялись магниевым обескремниванием. При дозировке каустического магнезита (смесь MgO (85%) с CaO и SiO_2) в осветлитель MgO гидролизуетя



При диссоциации по схеме



поверхность твердой фазы приобретает положительный заряд и на ней происходит адсорбция анионов кремнекислоты. Расчетная доза MgO составляет около 12 мг·(мг SiO_3^{2-})⁻¹. Из-за трудностей в обслуживании магнезитного реагентного хозяйства и связанных с ним издержек, благодаря появлению семейств современных сильноосновных (высокоосновных) анионитов и совершенствованию способов их регенерации, а также внедрению в практику водопод-

готовки методов мембранного разделения и интегрированных мембранных технологий (ИМТ) для проктов ВПУ вновь строящихся ТЭС известкование с магниальным обескремниванием даже не рассматривается в качестве альтернативы.

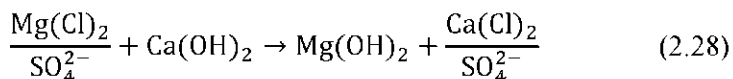
При расчете дозы извести для конкретного типа вод необходимо учитывать их ионный состав. Для практического использования расчетная доза извести ($V_{и}$, мг-экв·дм⁻³) определяется для большинства типов вод для которых

$$Ж_о + Д_к > Ш_{исх} - Ш_{обр}. \quad (2.26)$$

Как

$$D_{и} = C_{CO_2}^{исх} + Ш_{исх} + Ж_{Mg} + D_к + I_{и}, \quad (2.27)$$

принимая в первом приближении при оценочных расчетах $Ш_{обр} = 0$. Конкретизация значения $D_{и}$ проводится обычно при наладке работы осветлителя. Передозировка извести по отношению к доле выделенного Mg^{2+} при гидратном режиме известкования не сопровождается снижением жесткости и щелочности, а вызовет замену некарбонатной жесткости на кальциевую по реакции:



К моменту прохождения всех стадий процесса известкования остаточная величина карбонатной щелочности (т.е. суммы CO_3^{2-} и HCO_3^-) обычно составляет 0,5–0,8 мг-экв·дм⁻³ в зависимости от величины $Ж_{Ca}$ известкованной воды (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Зависимость щелочности известкованной воды от остаточной концентрации иона кальция

Щелочность	Концентрация ионов $Ca_{пн}^{2+}$, мг-экв·дм ³		
	0,5–1	1–3	более 3
Гидратная	0,05–0,20	0,05–0,20	0,05–0,20
Карбонатная (CO_3^{2-} + HCO_3^-)	0,7–0,8	0,6–0,7	0,5–0,6
Общая	0,75–1,0	0,65–0,90	0,55–0,80

Данные, приведенные в табл. 2.2, получены для работы осветлителей в производственных условиях. Они превышают равновесные (расчетные) концентрации для карбонатной щелочности на 0,2–0,4 мг-экв·дм⁻³ (рис. 2.6).

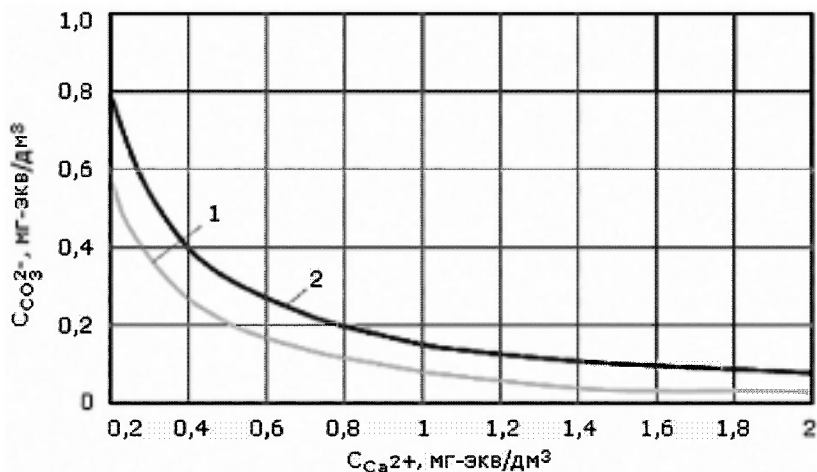


Рис. 2.6. Зависимость остаточных равновесных концентраций ионов CO_3^{2-} и Ca^{2+} в известкованной при 50°C: 1, 2 – солесодержание воды 1,1 и 5,8 мг-экв·дм⁻³

Определение составляющих общей щелочности (C_{OH^-} , $C_{CO_3^{2-}}$, $C_{HCO_3^-}$) при $pH > 9,5$, важное для последующих расчетов схем ВПУ, может быть реализовано путем совместного решения системы уравнений, включающей уравнение первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты, уравнение ионного произведения воды и уравнение электронейтральности раствора, содержащего углекислые соединения. На рисунке 2.7 такое решение приведено в виде номограммы, составленной для температуры 25°C и общего солесодержания 20 мг·дм⁻³, облегчающее определение компонентов щелочности воды по общей щелочности и pH . В качестве примера на номограмме показано, что при $Щ_0 = 0,8$ мг-экв·дм⁻³ и $pH = 10,2$ найденные значения компонентов составляют: $C_{CO_3^{2-}} = 0,40$, $C_{HCO_3^-} = 0,24$ и $C_{OH^-} = 0,16$ мг-экв·дм⁻³.

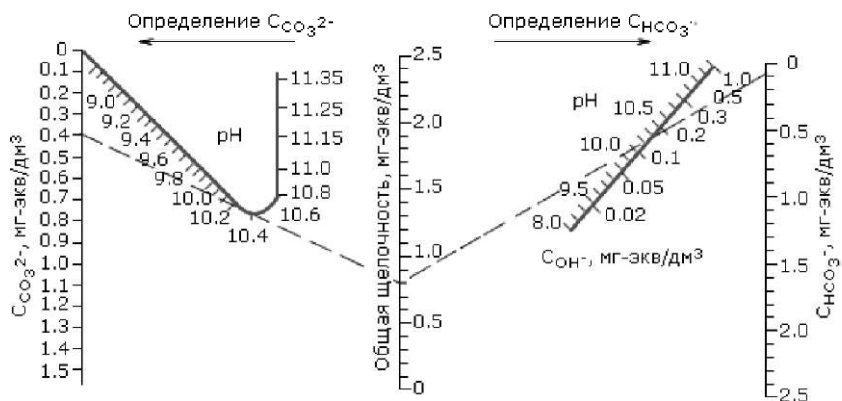


Рис. 2.7. Номограмма для определения компонентов общей щелочности воды

При большом солесодержании воды, например, при известковании природных вод, к величинам, найденным по номограмме, должны быть введены поправочные коэффициенты-множители: γ – для $C_{HCO_3^-}$, δ – для $C_{CO_3^{2-}}$ и η – для C_{OH^-} , значения которых определяются по данным табл. 2.4 и табл. 2.5.

Таблица 2.4

Поправочные коэффициенты γ и δ

pH	Общее солесодержание в мг·дм ³											
	50		100		200		300		400		500	
	γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ
8	1,0	1,04	1,0	1,11	1,0	1,20	1,0	1,28	1,0	1,34	1,0	1,39
9	0,99	1,04	0,99	1,09	0,98	1,18	0,97	1,24	0,97	1,30	0,96	1,34
10	0,98	1,02	0,95	1,05	0,90	1,09	0,87	1,12	0,85	1,14	0,83	1,16
11	0,96	1,0	0,91	1,0	0,84	1,01	0,80	1,02	0,76	1,02	0,73	1,02

Таблица 2.5

Поправочный коэффициент η

Общее солесодержание в мг·дм ³	50	100	200	300	400	500	600	800	1000
η	1,03	1,06	1,10	1,13	1,16	1,19	1,22	1,28	1,34

Теоретические равновесные концентрации примесей в известкованной воде рассчитываются с учетом показателей качества исходной воды, расчетных параметров процессов известкования и коагуляции ($D_{ш}$, $D_{к}$, $I_{ш}$, pH , t), коэффициентов активности ионов различной валентности, табличных значений PP_{CaCO_3} , $PP_{Mg(OH)_2}$, K_{H_2O} , $K_{H_2CO_3}$, $K_{2H_2CO_3}$ и уравнения электронейтральности путем решения с использованием ЭВМ системы из десятка уравнений. Методика и примеры подобных расчетов приведены в главе 10. Необходимые для расчетов значения констант в интервале температур 25–40°C сведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Значения термодинамических констант

Константа	Температура, °C			
	25	30	35	40
$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	1,01	1,47	2,09	2,92
$K_{H_2CO_3} \cdot 10^7$	4,45	4,71	4,90	5,04
$K_{2H_2CO_3} \cdot 10^{11}$	4,69	5,13	5,62	6,03
$PP_{CaCO_3} \cdot 10^9$	4,46	4,00	3,55	3,00
$PP_{Mg(OH)_2} \cdot 10^{11}$	0,80	0,72	0,66	0,60

Ухудшение реальных результатов по щелочности, концентрациям ионов Ca^{2+} (на 0,15–0,30 мг-экв·дм⁻³) и Mg^{2+} (на 0,1–0,15 мг-экв·дм⁻³) в процессе известкования по сравнению с равновесными их значениями связывают с влиянием кинетических факторов: достаточно медленной кристаллизации образующейся твердой фазы $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ при приближении системы к состоянию равновесия и «тормозящей» роли органических примесей (защитных коллоидов) исходной воды, а также выносом из осветлителя микрокристаллов твердой фазы.

В эксплуатационных условиях результаты известкования обычно оцениваются по следующим показателям: остаточная щелочность, стабильность, содержание взвешенных веществ, окисляемость, жесткость, содержание железа, сухой остаток.

Остаточная щелочность составляет примерно 0,5–0,8 мг-экв·дм⁻³, причем меньшие значения отвечают большей остаточной жесткости (3–5 мг-экв·дм⁻³) и меньшей минерализации исходной воды, а большие – соответственно меньшим значениям $J_0^{ост}$.

С увеличением соледержания в соответствии с ростом равновесных концентраций и снижением скорости кристаллизации остаточная щелочности может достигать 1,0–1,5 мг-экв·дм⁻³. Повышенные значения остаточной щелочности наблюдаются также и при известковании воды с высоким содержанием органических примесей, особенно примесей техногенного происхождения.

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

Содержание взвешенных веществ при налаженном режиме работы осветлителя обычно составляет $C_{\text{взв}} = 2\text{--}5$ мг·дм⁻³ при норме не более 10 мг·дм⁻³. Вследствие трудоемкости процесса определения содержания ВВ этот показатель используют в качестве контрольного. Для оперативной оценки устойчивости работы осветлителя содержание взвешенных веществ заменяют на косвенный показатель – прозрачность. Прозрачность обычно определяют по шрифту или кольцу. При устойчивой работе осветлителя ($C_{\text{взв}} < 5$ мг·дм⁻³) прозрачность составляет не менее 30 см. В последнее десятилетие начали прибегать к оценке остаточного содержания взвесей в осветленной воде по показаниям мутномеров.

Перманганатная окисляемость известкованной воды снижается до 3–4 мгО₂·дм⁻³, если исходная вода содержит только природные примеси. При загрязнении природной воды промышленными стоками степень удаления органических примесей колеблется в широких пределах (30–70%) и значение порядка 50% рассматривается обычно, как удовлетворительное, а окисляемость известкованной воды может достигать 7–10 мгО₂·дм⁻³. Следует помнить об условности перманганатной окисляемости, которая в

наибольшей мере сказывается при загрязнении воды органическими примесями техногенного происхождения. Показатель снижения окисляемости напрямую зависит от того, насколько эффективно был реализован процесс коагуляции.

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

$$Ж_0^{ост} = Ж_0^{исх} - Щ_0^{исх} + Щ_0^{ост} + D_{кв} \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}. \quad (2.29)$$

Снижение содержания *кремнекислых соединений* при известковании зависит от количества выделяемого гидроксида магния. Обычно остаточная концентрация SiO_2 составляет 40–60% исходной, но, как правило, не меньше $2\text{--}5 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

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

Пример 2.2. На основе изложенных ранее положений определите показатели качества р. Волги после проведения процессов известкования и коагуляции при $\text{pH} = 10,2$ в осветлителе с дозой коагулянта $\text{FeSO}_4 / I_{кв} = 0,4 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$, избытком извести $I_{из} = 0,20 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$, рассчитайте значение дозы извести при содержании свободной углекислоты в исходной воде $C_{\text{CO}_2} = 0,16 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ и остаточной карбонатной щелочности известкованной воды $Щ_{кв}^{изв} = 0,6 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$.

1. Качество исходной воды:

$Ж_0 = 3,8 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$	$Щ_0 = 3,0 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$	$C_{\text{SiO}_2} = 9,0 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$
$C_{\text{Na}^+} = 1,0 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$	$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,4 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$	$\text{OK} = 10,0 \text{ мгO}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$
$\text{SKm} = 4,8 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$	$C_{\text{Cl}^-} = 0,4 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$	$C_{\text{ГДП}} = 30 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$
$\text{SAH} = 4,8 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$	$Ж_{\text{Ca}}^i = 3,0 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$	$Ж_{\text{к}}^i = 3,0 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$
		$Ж_{\text{тк}}^i = 0,8 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$

2. Расчетное определение технологических показателей и качества известково-коагулированной воды:

2.1. Определяем соотношение

$$\begin{aligned} & \mathcal{J}_0 + D_k \text{ и } \mathcal{C}_{\text{исх}} - \mathcal{C}_{\text{обр}}, \\ & 3,8 + 0,4 > 3,0 - 0,5. \end{aligned}$$

2.2. $D_{\text{и}} = C_{\text{CO}_2}^{\text{исх}} + \mathcal{C}_0^{\text{исх}} + \mathcal{J}_{\text{Mg}}^{\text{исх}} + D_k + I_{\text{и}};$

$$\mathcal{J}_{\text{Mg}} = \mathcal{J}_0 - \mathcal{J}_{\text{Ca}} = 3,8 - 3,0 = 0,8 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

Следовательно,

$$D_{\text{и}} = 0,16 + 3,0 + 0,8 + 0,4 + 0,2 = 4,56 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

$$2.3. \mathcal{J}_{\text{к}}^{\text{изв}} = \mathcal{C}_{\text{к}}^{\text{изв}} = 0,6 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

$$2.4. \mathcal{J}_{\text{нк}}^{\text{изв}} = \mathcal{J}_{\text{нк}} + D_k = 0,8 + 0,4 = 1,2 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

$$2.5. \mathcal{J}_0^{\text{изв}} = \mathcal{J}_{\text{к}}^{\text{изв}} + \mathcal{J}_{\text{нк}}^{\text{изв}} = 0,76 + 1,2 = 1,96 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

$$2.6. C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{изв}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} + D_k = 1,4 + 0,4 = 1,8 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

$$2.7. C_{\text{SiO}_2}^{\text{изв}} = 0,5 \cdot C_{\text{SiO}_2} = 0,5 \cdot 9,0 = 4,5 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

$$2.8. \text{OK}_{\text{изв}} = 0,4 \cdot \text{OK} = 0,4 \cdot 10,0 = 4,0 \frac{\text{мг O}_2}{\text{дм}^3}.$$

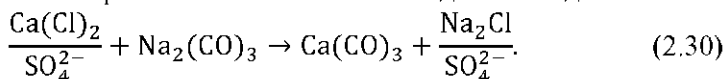
$$2.9. C_{\text{Cl}^-}^{\text{изв}} = C_{\text{Cl}^-} = 0,4 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}; C_{\text{Na}^+}^{\text{изв}} = C_{\text{Na}^+} = 1,0 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

$$2.10. C_{\text{OH}^-} = 0,16 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

$$2.11. C_{\text{ГДП}}^{\text{изв}} \leq 10 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}.$$

$$2.12. \sum Kt = \sum An = 2,96 \frac{\text{мг-экв}}{\text{дм}^3}.$$

Содоизвесткование. При известковании воды, как отмечалось, \mathcal{J}_{Ca} снижастся на величину $(\mathcal{C}_0 - \mathcal{C}_{\text{к}}^{\text{изв}})$ за счет образования труднорастворимого CaCO_3 , одновременно часть \mathcal{J}_{Mg} выделяется за счет образования труднорастворимого $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Значение $\mathcal{J}_0^{\text{изв}}$ (см. пример 2.2) характеризуется недостаточно высоким эффектом осаждения. Для повышения эффекта осаждения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} технология известкования дополняется обработкой воды кальцинированной содой Na_2CO_3 . При содоизвестковании ионы магния при замене его в некарбонатной жесткости на кальций по реакции (2.28) удаляются практически полностью, а кальциевые соли некарбонатной жесткости осаждаются содой:



Расчетная (теоретическая) остаточная общая жесткость содоизвесткованной воды (мг-экв·дм⁻³) определяется уравнением:

$$Ж_0^{\text{ост}} = Ж_{\text{Ca}}^{\text{ост}} + Ж_{\text{Mg}}^{\text{ост}} = \frac{2 \cdot 10^6}{f_2} \cdot \left[\frac{2\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}{C_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot f_2} + \frac{10^3 \cdot \text{ПР}_{\text{Mg(OH)}_2}}{(C_{\text{OH}^-}^{\text{ост}})^2 \cdot f_1^2} \right] \quad (2.31)$$

Остаточная общая щелочность содоизвесткованной воды

$$\text{Щ}_0^{\text{ост}} = C_{\text{CO}_3}^{\text{ост}} + C_{\text{OH}^-}^{\text{ост}}. \quad (2.32)$$

Из (2.31) следует, что для получения минимальных остаточных концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , необходимы повышенные остаточные концентрации ионов CO_3^{2-} и извести. Доза извести рассчитывается по (2.27) при одновременной подаче коагулянта, а соды по формуле:

$$D_c = Ж_{\text{исх}} - \text{Щ}_{\text{исх}} + D_k + I_{\text{и}} + I_{\text{с}}, \quad (2.33)$$

где $I_{\text{с}}$ – избыток соды. Величины фактически потребной дозы соды уточняют по желаемой величине $Ж_{\text{ост}}$. В настоящее время метод содоизвесткования используют в малосточных схемах умягчения на предочистке с последующим катионированием, а также для восстановления и повторного использования сточных вод катионитных фильтров.

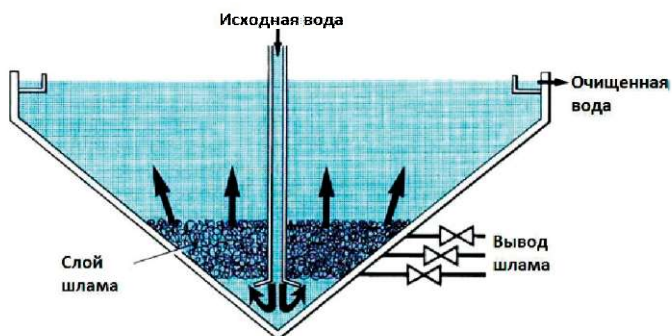
2.4. Оборудование предочистки с осветлителями* и его эксплуатация

Конструкции осветлителей. Традиционные комбинированные осветлители со взвешенным слоем типов ЦНИИ МПС, ВТИ и ОРАШ являются аппаратами, в которых одновременно протекают химические реакции, обусловленные введенными реагентами, 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 дисперсных частиц, содержащихся в исходной

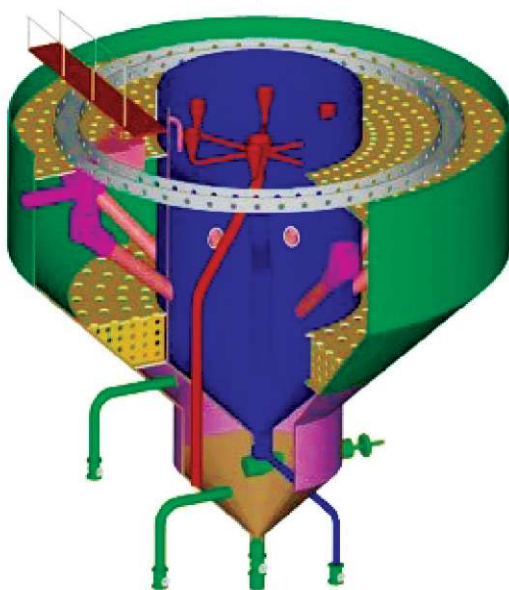
* В этом разделе рассматриваются осветлители, применявшиеся на объектах «большой» и «малой» отечественной энергетики.

воде и сформировавшихся в результате химических реакций в осветлителе. Поэтому их остаточная концентрация обычно находится в пределах $5-10 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, если не нарушены химический и гидравлический режимы в осветлителе.

На рисунке 2.8 приведены принципиальная схема осветлителя со взвешенным слоем (а) и изометрическая изображение внутреннего строения комбинированного осветлителя со взвешенным слоем (б).



а)



б)

Рис. 2.8. Принципиальная схема осветлителя со взвешенным слоем (а) и изометрия внутреннего строения комбинированного осветлителя со взвешенным слоем (б)

При конструировании осветлителя учитывается, что гидравлические процессы в нем включают в себя следующие составляющие:

- поддержание во взвешенном состоянии твердых частиц, образующих контактную среду восходящим потоком воды;
- удаление избытка этих частиц из зоны контактной среды;
- режимы движения воды в контактной среде, а также во входной и выходной частях осветлителя.

Для реализации химических и гидродинамических режимов в процессах осаждения при обработке воды коагулянтами, гашеной известью, содой, магнезитом используются специальные аппараты – осветлители. Схема коагуляционной установки с осветлителем для коагуляции приведена на рис. 2.9.

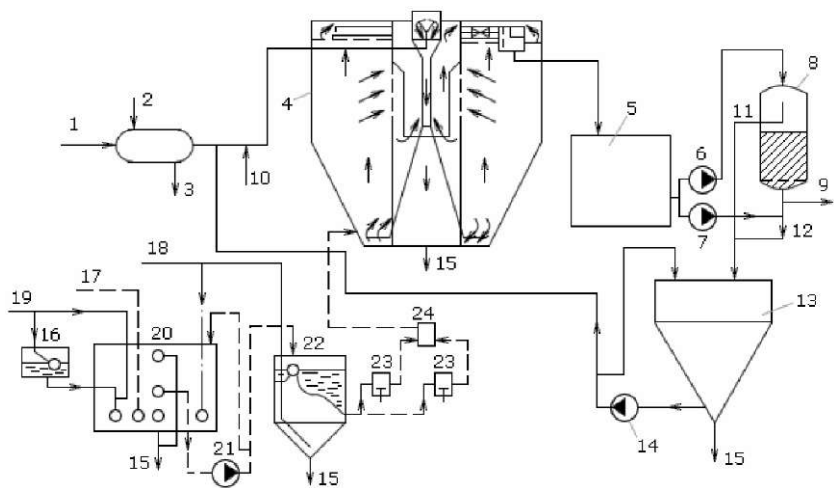


Рис. 2.9. Схема работы осветлителя в режиме коагуляции:

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

В осветлителе происходит смешение воды и реагентов, образование шлама и отделение его от воды, т.е. осветление. Из осветлителя вода поступает в бак коагулированной воды (БКВ), а выделенный осадок – в бак шламовых вод, откуда перекачивается на шламоотвал или на установку обезжелезивания шлама. Из БКВ насосы подают воду на осветлительные (механические) фильтры, где она окончательно освобождается от тех небольших количеств взвешенных веществ ($5 - 10 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$), которые поступили из осветлителя в коагулированную воду.

Из механических фильтров задержанная взвесь удаляется при очередной промывке обратным током воды. Промывочные воды собираются в специальный бак (БПВМФ) и равномерно в течение суток перекачиваются насосом в осветлитель. Такое мероприятие помимо экономии воды, тепла и реагентов позволяет при обработке маломутных исходных вод интенсифицировать хлопьеобразование вследствие благоприятного влияния взвеси, содержащейся в возвратных промывочных водах.

В настоящее время на различных водоподготовительных установках используются осветлители двух типов: осветлители разработанные ЦНИИ МПС, для реализации в них процессов коагуляции; осветлители, разработанные ВТИ, в которых осуществляется известкование или известкование с коагуляцией.

В конструкциях осветлителей этих двух типов отсутствуют принципиальные различия, но скорости движения воды в различных зонах осветлителя выбраны разными. Это связано с характеристиками образующихся 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 типа ВТИ могут быть использованы для проведения в них коагуляции сернокислым алюминием, но с учетом вышесказанного расчета производительность таких осветлителей уменьшается до 0,7 (а иногда и до 0,3) от номинальной для известкования.

Схема осветлителя для коагуляции приведена на рис. 2.10.

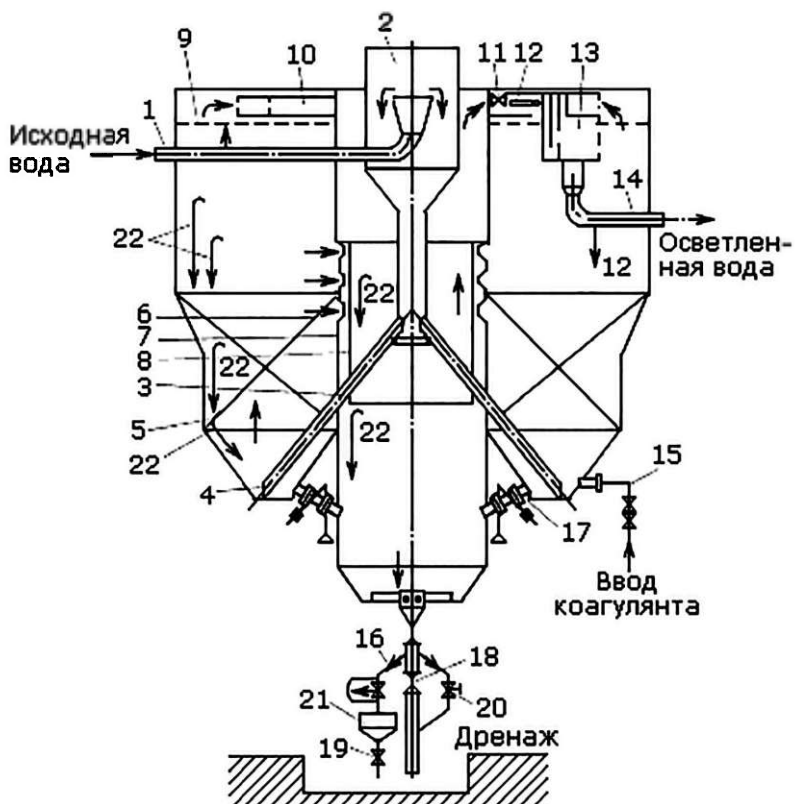
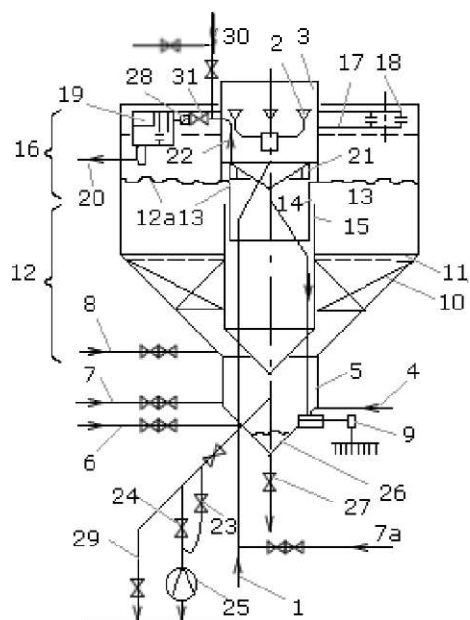


Рис. 2.10. Схема осветлителя для коагуляции типа ЦНИИ-2:

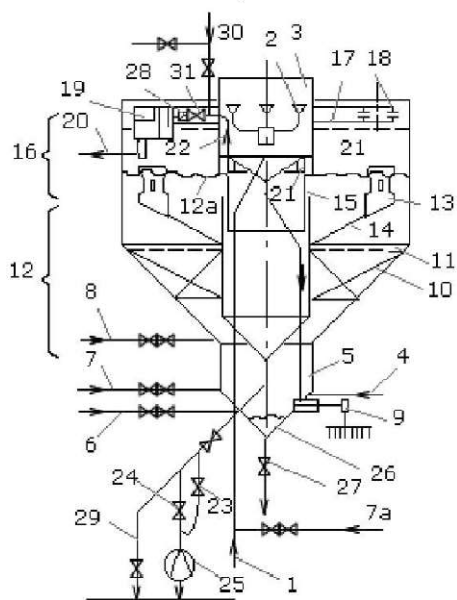
- 1 – вход воды; 2 – воздухоотделитель; 3 – распределительные трубы; 4 – сопла; 5 – вертикальные перфорированные перегородки; 6 – шламоприемные окна; 7 – шламоуловитель; 8 – «стакан»; 9 – верхняя распределительная решетка; 10 – сборный кольцевой желоб; 11 – задвижка отсечки; 12 – трубопровод отсечки; 13 – распределительное устройство с успокоительной перегородкой; 14 – выход обработанной воды; 15 – ввод коагулянта; 16 – линия непрерывной продувки; 17 – линия периодической продувки; 18 – задвижка опорожнения осветлителя; 19 – дренажная задвижка; 20 – кран с сервоприводом; 21 – тарировочная воронка; 22 – пробоотборные точки

Рабочие чертежи нормального ряда осветлителей для известкования с коагуляцией были разработаны СКБ ВТИ по двум конструктивным схемам (рис. 2.11):

- осветлители производительностью 63, 100, 160 и 250 м³·ч⁻¹;
- осветлители производительностью 400, 630 и 1000 м³·ч⁻¹.



а)



б)

Рис. 2.11. Схемы осветителей СКБ ВТИ для известкования:
 а – осветители производительностью 63, 100, 160, 250 м³·ч⁻¹;
 б – осветители производительностью 400, 630, 1000 м³·ч⁻¹

Как видно из рис. 2.11, конструктивное отличие схем осветлителей ВТИ связано только со шламоприемными устройствами, расположенными непосредственно в корпусе шламоуплотнителя (рис. 2.11 а) или в шламоприемных трубах (рис. 2.11 б). Схема работы осветлителей следующая. Исходная вода 1, подогретая до заданной температуры, подается в воздухоотделительные воронки 2 воздухоотделителя 3, в котором освобождается от пузырьков воздуха. Из воздухоотделителя по опускающей трубе через тангенциально направленный ввод с регулирующим устройством 9 исходная вода поступает в нижнюю часть аппарата 5 – смеситель воды и реагентов. При использовании промывочных вод осветлительных фильтров эта вода 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, которые увеличиваются в объеме и задерживаются при восходящем движении воды. Приданное воде тангенциальным вводом вращательное движение гасится вертикальными перегородками 10 и горизонтальной перегородкой 11, имеющими отверстия диаметром 100 – 150 мм.

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

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

Шлам, поступивший с отсечкой, оседает в нижней части шламоуплотнителя и по трубопроводам 23 (непрерывная продувка) и 24 (периодическая продувка) удаляется из него через измерительную шайбу 25. Для опорожнения и заполнения шламоуплотнителя

предусмотрен трубопровод 29. Осветленная в шламоуплотнителе вода собирается перфорированным коллектором 21 и отводится по трубопроводу 22 в распределительное устройство 19.

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

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

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

Характеристики осветлителей конструкции ВТИ приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Основные параметры осветлителей для известкования

Марка осветлителя	Производительность, м ³ ·ч ⁻¹	Диаметр, мм	Высота, м	Объем общий, м ³	Масса копировки, т	Нагрузочная масса, т
ВТИ-63 И	63	4250	8,0	76	8,0	84
ВТИ-100 И	100	5500	8,45	133	13,55	170
ВТИ-160 И	160	7000	9,65	236	19,35	280
ВТИ-250 И	250	9000	10,7	413	32,0	480
ВТИ-400 И	400	11000	11,9	650	55,0	705
ВТИ-630 И	630	14000	14,6	1240	88,0	1400
ВТИ-1000 И	1000	18000	16,5	2127	147,0	2350

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

– ограничение содержания взвешенных веществ в исходной воде в паводок до $800 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, в остальное время года до $200 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ при общем количестве образующегося осадка до $1500 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$;

– поддержание массового отношения α_m , представляющего собой содержание в шламe соединений магния в пересчете на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к содержанию соединений кальция в пересчете на CaCO_3 , в пределах 8–15% массовое количество в шламe $\text{Mg}(\text{OH})_2$ рассчитывается как $29 \cdot (C_{\text{Mg}}^{\text{исх}} - C_{\text{Mg}}^{\text{изв}})$, а CaCO_3 – как $50 \cdot (2 \cdot \text{Щ}_0^{\text{исх}} + C_{\text{CO}_2}^{\text{исх}})$, при подстановке соответствующих концентраций в эквивалентных единицах.

Отсюда

$$\alpha_m = \frac{29 \cdot (C_{\text{Mg}}^{\text{исх}} - C_{\text{Mg}}^{\text{изв}})}{50 \cdot (2 \cdot \text{Щ}_0^{\text{исх}} + C_{\text{CO}_2}^{\text{исх}})} \cdot 100 = \frac{58 \cdot \Delta \text{Mg}}{2 \cdot \text{Щ}_0^{\text{исх}} + C_{\text{CO}_2}^{\text{исх}}}, \quad (2.34)$$

где ΔC_{Mg} – количество осаждаемого иона Mg^{2+} составляет в $\text{мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$,

$$\Delta \text{Mg} = \alpha_m \cdot \frac{(2 \cdot \text{Щ}_0^{\text{исх}} + C_{\text{CO}_2}^{\text{исх}})}{58}. \quad (2.35)$$

Соотношение (2.35) позволяет рассчитать $\text{Ж}_{\text{Mg}}^{\text{изв}}$, а по вычисленному значению $\text{Ж}_0^{\text{изв}}$ определить значение $\text{Ж}_{\text{Ca}}^{\text{изв}}$.

Пример 2.3. Используя данные и результаты расчета, приведенные в примере 2.2, и принимая значение $\alpha_m = 10\%$, получаем

$$\Delta \text{Mg} = 10 \cdot \frac{(2 \cdot 30 + 0,16)}{58} = 1,06.$$

Следовательно, с учетом того, что в исходной воде

$$\text{Ж}_{\text{Mg}} = \text{Ж}_0 - \text{Ж}_{\text{Ca}} = 3,8 - 3,0 = 0,8 \frac{\text{мг} - \text{экв}}{\text{дм}^3}.$$

режим известкования необходимо вести с полным осаждением магния, при этом

$$\text{Ж}_{\text{Ca}}^{\text{изв}} = \text{Ж}_0^{\text{изв}} = 1,8 \frac{\text{мг} - \text{экв}}{\text{дм}^3}.$$

Значение остаточной концентрации взвеси после рассматриваемых осветлителей в лучшем случае лежит в пределах $5\text{--}10 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, что абсолютно недостаточно с точки зрения требо-

ваний, предъявляемых к качеству предочистки оборудованием, применяемым на основной стадии обработки воды.

Следует отметить, что указанные конструкции осветлителей являлись по сути «кальками» с разработок аналогичного оборудования компании Degremont середины 50-х прошлого века.

В течение последних 25 лет многократно предпринимались попытки по модернизации конструкций осветлителей типов ЦНИИ МПС и ВТИ, с целью повышения показателей качества очистки и снижения значения остаточного содержания взвесей.

В конце концов результатом этих усилий стало практически повсеместное оснащение осветлителей блоками тонкослойных отстойников (ламель), размещаемых в верхней части аппарата перед коллекторами осветленной воды и реализация конструктивных решений по рециркуляции шлама в осветлителе.

Осветлители ВТИ, оснащенные схемами с рециркуляцией активного шлама, получили название ОРАШ.

Осветлители ОРАШ отличаются следующими особенностями (рис. 2.12):

- ввод воды в осветлитель осуществляется через специальный гидроэлеватор, с помощью которого обеспечивается принудительная циркуляция шлама и создание замкнутого контура его циркуляции, без использования насосов, а только за счет кинетической энергии обрабатываемой воды.

- отсутствует воздухоотделитель, как самостоятельный конструктивный элемент, а конструктивно организованная зона позволяет добиваться глубокого удаления образующихся газов и подсасываемого по тракту воды атмосферного воздуха;

- активное перемешивание дозируемых реагентов с обрабатываемой водой достигается за счет ввода их в зону движения циркулирующего шлама;

- система сбора шлама и шламоприемное устройство принципиально изменены (занимают около 15% объема аппарата вместо 50%);

- для дополнительной очистки обработанной воды от высокодисперсной взвеси устанавливается система тонкослойных отстойников (типа жалюзийный сепаратор);

- конструкция водосборного устройства изменена и существенно упрощена.

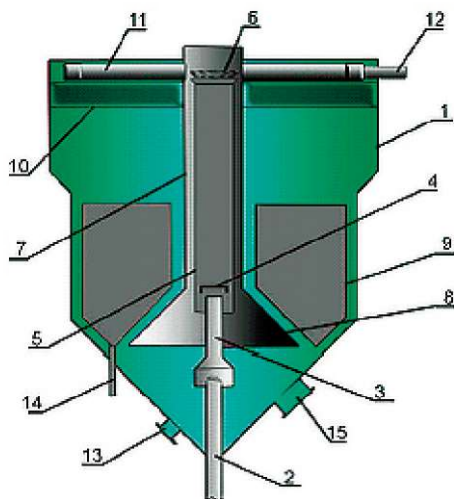


Рис. 2.12. Схема конструкции осветлителя ОРАШ:

1 – корпус; 2 – вход обрабатываемой воды; 3 – гидроэлеватор; 4 – внутренний малый ограничитель; 5 – малая ограничительная конструкция; 6 – большой наружный отбойник; 7 – большая ограничительная конструкция; 8 – внутреннее конусообразное устройство; 9 – кольцевое шламоприемное устройство; 10 – жалюзийный сепаратор (блок тонкослойных отстойников); 11 – кольцевой водо-сборный желоб; 12 – отвод осветленной воды; 13 – дренажное устройство; 14 – непрерывная продувка; 15 – подача раствора коагулянта

Применение осветлителей типа ОРАШ позволяет достигать следующих показателей качества осветленной воды:

- остаточная щелочность известкованной воды – $0,5 \div 0,7$ мг-экв·дм⁻³;
- нестабильность известкованной воды – менее $0,05$ мг-экв·дм⁻³;
- остаточное содержание взвешенные вещества – менее $0,5$ мг·дм⁻³;
- снижение органических веществ – до 70%;
- снижение цветности – до 90%;
- снижение истинно растворенных кремнекислых соединений – до 50%;
- снижение коллоидных соединений – до 90%;
- остаточное содержание окислов железа – менее 100 мкг·дм⁻³;
- рН – $10,05 \div 10,15$.

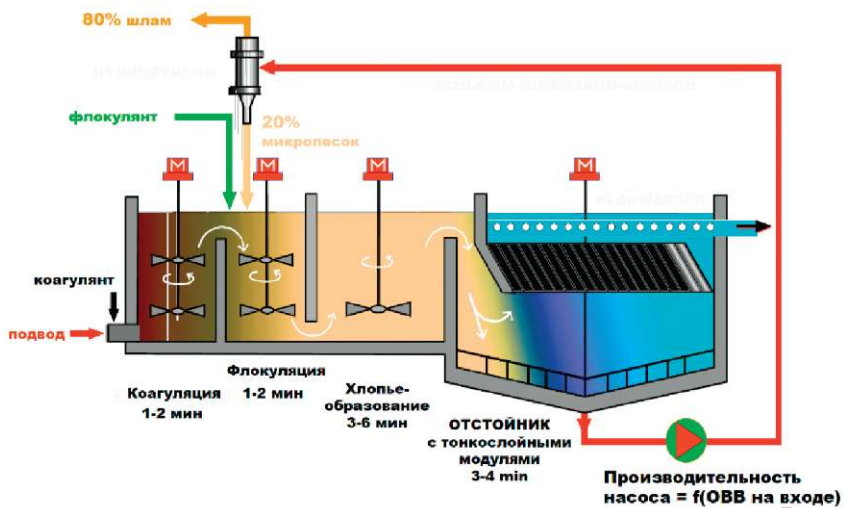
Всем типам перечисленных выше комбинированных осветлителей со взвешенным слоем присущи следующие недостатки, являющиеся прямым следствием примененных конструктивных решений:

- значительные габариты;
- отсутствие разграничения зон смешения реагентов и хлопьеобразования;
- большая инерционность, не позволяющая осуществлять оперативную оптимизацию технологических параметров в изменяющихся условиях эксплуатации.

Следует отметить, что за рубежом уже очень давно (начиная с 70-х гг. прошлого века) практически отказались от использования осветлителей, аналогичных рассмотренным выше, обеспечивающих скорость восходящего потока жидкой фазы в пределах $4\text{--}5\text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$.

Одной из альтернатив явились вихревые реакторы, представляющие собой аппараты колонного типа с тангенциальным вводом потока обрабатываемой исходной воды. Время пребывания среды в вихревых реакторах составляет не более нескольких минут, что существенно облегчает задачу адаптации режима работы к изменяющимся параметрам и расходу исходной воды. В этих аппаратах отсутствуют механические перемешивающие устройства, но при этом возможно осуществление процессов известкования и коагуляции с затравкой, что существенным образом снижает остаточную влажность образующегося шлама, исключая необходимость затрат по его дополнительной обработке перед утилизацией. Вихревые реакторы характеризуются высокой производительностью и компактностью, но при этом остаточное содержание органики и взвесей после них оказывается на 10–15% выше, чем после комбинированных зарубежных осветлителей, функционирующих при постоянных значениях нагрузки и температурного режима. В СССР и России развитию вихревых реакторов уделяла много внимания Э.Г. Амосова с сотрудниками.

К «классическим» зарубежным осветлителям (которые начали применяться и на ВПУ в отечественной энергетике – например, на Няганьской ТЭЦ) можно отнести разработки компаний Veolia и Degremont – Actiflo (рис. 2.13) и Densadeg (рис 2.14) соответственно.



а)



б)

Рис. 2.13. Осветитель типа Actiflo:

а – схема; б – внешний вид



Небольшие флокулированные частицы формируются, непрерывно расщепляются и преобразуются, создавая плотные хлопья



Рис. 2.14. Внешний вид и разрезы осветлителя типа Densadeg:
а – схема; б – внешний вид и разрезы

В Actiflo применяется специальный фракционированный песок (т.н. «микросесок») в качестве «затравки» в процессах агрегации твердой фазы.

Микросесок циркулирует из рабочей зоны осветлителя в гидроциклон, где песок отделяется от образовавшегося шлама и возвращается обратно в рабочую зону. Данное техническое решение не позволяет эксплуатировать Actiflo в режиме известкования.

Применяемый в Actiflo микросесок по официальным заявлениям разработчиков из Veolia содержит фракции в диапазоне от 50 мкм до 250 мкм.

Но, по-видимому, такие заявления – один из маркетинговых ходов, нацеленный на то, чтобы усложнить задачу самостоятельно-го воспроизведения данной технологии осветления для инжиниринговых компаний и пользователей.

Дело в том, что фракции мельче 70 мкм характеризуются весьма медленной скоростью осаждения, а крупнее 130 мкм – наоборот, весьма быстрой, что делает проблематичным использование и тех и других в качестве затравки процесса коагуляции, а для мелких фракций еще и серьезно осложняет процесс разделения в гидроциклонах.

Одна из характерных особенностей Densadeg – возможность функционирования как в режиме «чистой» коагуляции, так и в режимах известкования или известкования с коагуляцией.

В таблице 2.8 приведены сведения о достоинствах и недостатках осветлителей Actiflo и Densadeg.

Ввиду того, что в настоящей книге акцент направлен на технологии и оборудование, применяемые в энергетике, промышленные отстойники (осветлители) радиального типа исключены из анализа.

Показатель SDI после осветлителей и механических фильтров может лежать в пределах 4–6.

Достоинства и недостатки осветлителей Actiflo и Densadeg

Тип осветлителя	Достоинства	Недостатки
Actiflo	<p>Стабильная работа в условиях изменяющейся нагрузки. Постоянное хорошее качество обрабатываемой воды. Высокая удельная нагрузка в расчете на площадь зеркала воды. Минимальный строительный объем. Очень низкие затраты на строительство. Скорость восходящего потока жидкости – до 40 м·ч⁻¹ (для модификации Turbo – до 80 м·ч⁻¹)</p>	<p>Низкая концентрация взвешенных веществ в пламе. Сложность кондиционирования шлама, поэтому сооружения по обработке шлама имеют больший объем, чем сам осветлитель. Сравнительно высокие эксплуатационные затраты, применены микроэлектроника импортного производства. Высокие остаточные концентрации Al и Fe в осветленной воде. На больших установках необходимо оборудование для хранения и дозирования песка. Невозможна работа без специально подобранных флокулянтов, усложнена их замена. Невозможна комбинация коагуляции и известкования. Большое количество вращающихся механизмов</p>
Densadeg	<p>Стабильность работы в условиях изменяющейся нагрузки. Постоянное хорошее качество обрабатываемой воды. Возможна комбинация коагуляции и известкования. Возможна работа без подачи флокулянта. Минимальное потребление реагентов. Качество обрабатываемой воды не зависит от колебаний мутности, температуры и расхода воды. Встроенный шламоуплотнитель. Скорость восходящего потока жидкости – до 30 м·ч⁻¹</p>	<p>Сравнительно высокие капитальные затраты. Большой строительный объем. Большое количество вращающихся механизмов</p>

2.5. Технология «динамического осветления»

Оригинальное техническое решение предложено Балаевым И.С. для использования в качестве предочистки при обработке поверхностных и сточных вод, отличающееся простотой реализации и основанное на использовании отечественных материалов и оборудования.

В соответствии с предложением (рис. 2.15) исходная вода подвергается коагуляции сульфатом алюминия с перемешиванием в напорной контактной емкости («динамический осветлитель», ДО), после чего в поток воды вводится флокулянт, и она направляется в двухкамерный фильтр.

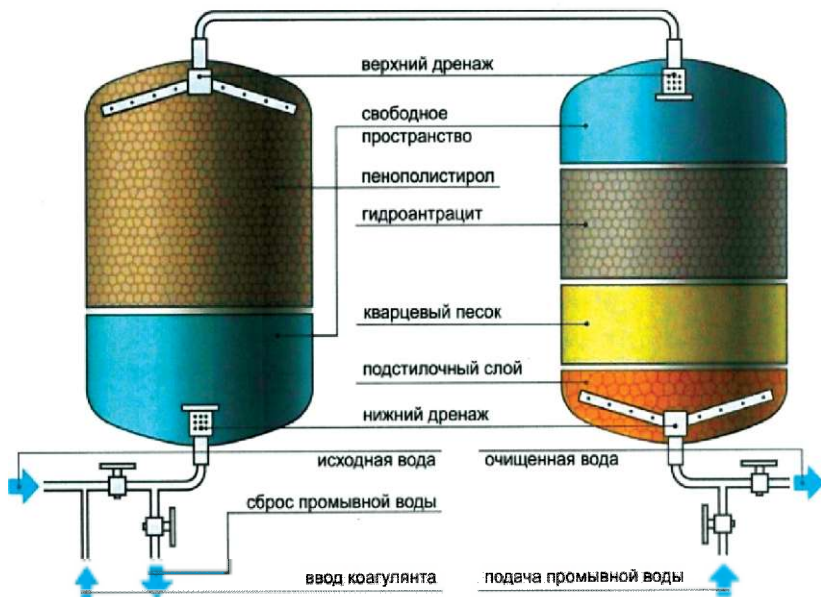


Рис. 2.15. Комбинированная установка динамический осветлитель (ДО) – механический фильтр с двухслойной загрузкой (МФ)

Верхняя камера фильтра загружена плавающим гранулированным инертным материалом (полиэтиленом, полипропиленом или аналогом), через слой которого поток обрабатываемой воды

фильтруется в направлении снизу–вверх. Из верхней камеры фильтрат поступает в направлении сверху-вниз в нижнюю и фильтруется через двухслойную антрацито-песчаную загрузку. ДО представляет собой фильтр типа ФИПа I с изменёнными конструкциями дренажно-распределительных устройств. Верхнее дренажно-распределительное устройство коллекторно-лучевого типа. Нижнее дренажно-распределительное устройство выполнено по типу «стакан в стакане» либо «отбойный лист». При загрязнении фильтрующих загрузок производится промывка фильтров. Для этого промывная вода подается на двухслойный МФ снизу вверх и далее нисходящим потоком в ДО, оживая и промывая плавающий слой.

По информации разработчиков данная технология обеспечивает более высокое качество осветления воды по сравнению с традиционной комбинацией осветлителей с механическими фильтрами и при этом позволяет добиться снижения эксплуатационных затрат.

Ввиду отсутствия массового опыта использования рассматриваемой технологии проведение предварительных пилотных испытаний в реальных условиях предполагаемой эксплуатации является обязательным условием.

2.6. Флотаторы

В тех случаях, когда в исходной воде в значительных количествах могут присутствовать загрязнения, плотность которых не превышает значения плотности жидкой среды (например, нефтепродукты), для предочистки за рубежом, а в последние десятилетия и у нас (Киришская ГРЭС) нередко применяют напорные флотаторы с растворенным воздухом (типа DAF – Dissolved Air Flotation), показанный на рис. 2.16.

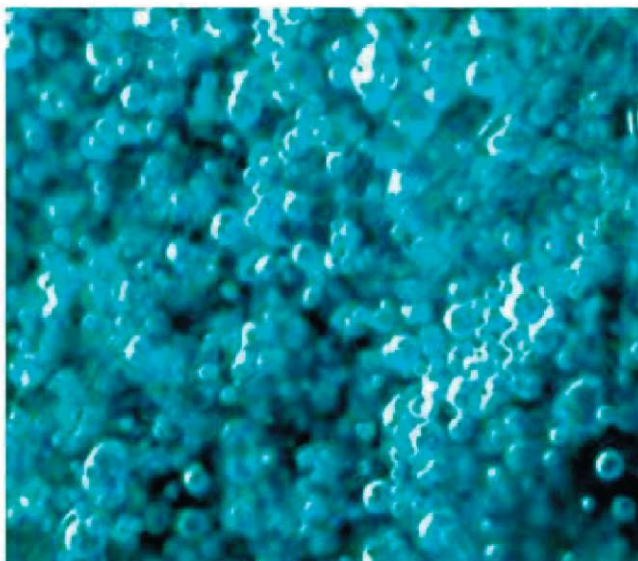
Особенностью этих аппаратов является применение диспергированного воздуха (или инертного газа) с характеристическим размером пузырьков на уровне 50 мкм. Благодаря высоким значениям дисперсности и удельной плотности газового потока на единицу площади горизонтального сечения аппарата, во флотаторе происходит интенсивный захват и взвешивание частиц, при-

существующих в обрабатываемой воде, они транспортируются к поверхности устройства, аккумулируются в образующейся пене и вместе с ней удаляются из аппарата.

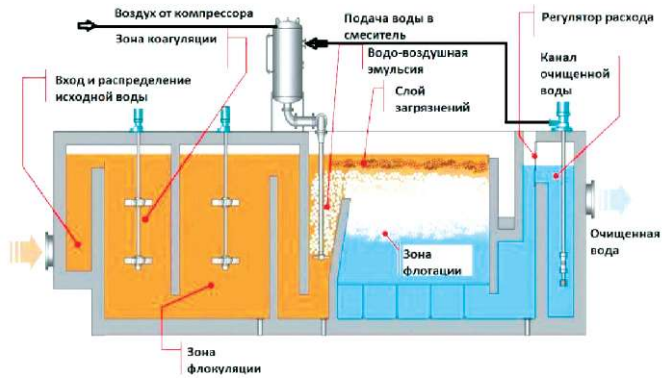
Флотаторы типа DAF весьма популярны за рубежом, как для целей подготовки воды, так и для обработки стоков перед биологическими очистными сооружениями, а в последнее время стали активно использоваться на отечественных ВПУ в энергетике.



а)



б)



в)



г)

Рис. 2.16. Напорная флотация с растворенным воздухом:
 а) принцип действия DAF; б) внешний вид микропузырьков;
 в) схема конструкции флотатора DAF коридорного типа;
 г) пример внешнего вида пилотной установки с флотатором типа DAF

2.7. Оборудование для складирования, приготовления растворов и дозирования реагентов, используемых в процессе предочистки

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

2.8. Коагулянтное хозяйство

В состав коагулянтного хозяйства ВПУ входят:

а) склад мокрого хранения коагулянта, располагаемый в заглубленных железобетонных резервуарах (ячейках);

- б) перекачивающие и дозировочные насосы раствора коагулянта;
- в) оборудование для фильтрования раствора;
- г) расходные баки коагулянта.

Схема склада мокрого хранения и дозирования раствора коагулянта приведена на рис. 2.17.

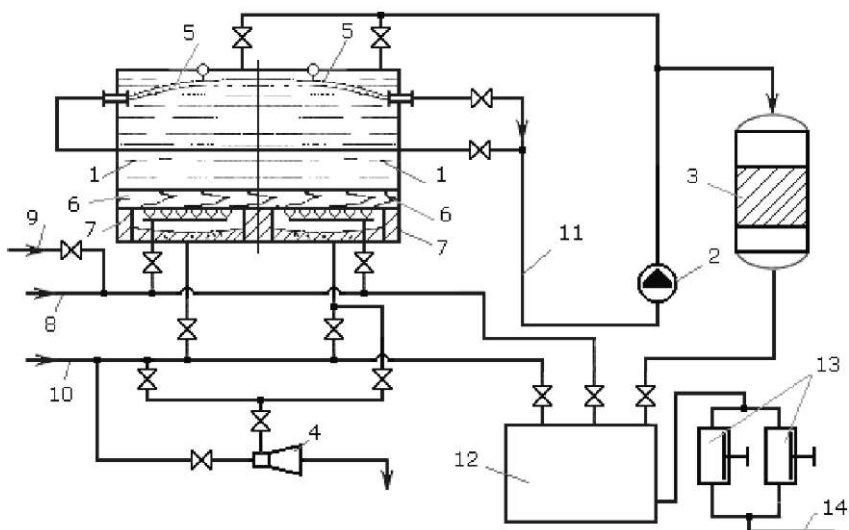


Рис. 2.17. Схема склада мокрого хранения коагулянта:

- 1 – железобетонные ячейки мокрого хранения коагулянта;
- 2 – насос раствора коагулянта; 3 – фильтр раствора коагулянта;
- 4 – водоводяной эжектор для удаления грязи из ячеек; 5 – гибкий плавающий шланг для забора отстоявшегося крепкого раствора коагулянта;
- 6 – деревянный щит; 7 – перфорированный трубопровод для барботажа воздуха;
- 8 – подвод сжатого воздуха; 9 – подвод пара; 10 – подвод осветленной воды; 11 – крепкий раствор коагулянта;
- 12 – расходный бак рабочего раствора коагулянта; 13 – насосы-дозаторы раствора коагулянта; 14 – к осветлителю

Количество железобетонных резервуаров для мокрого хранения реагентов должно быть не менее двух, которые попеременно могут находиться в работе, загружаться реагентом или очищаться от грязи. Для защиты от действия кислого реагента все железобетонные ячейки коагулянта внутри оклеены резиной и по резине футерованы кислотоупорным кирпичом. Приготовления раствора в

ячейках осуществляется путем заполнения их водой, перемешивания для получения концентрированного раствора (1000–1300 мг-экв·дм⁻³), отстаивания и откачки раствора насосом в расходные баки коагулянта. При приготовлении рабочего раствора в расходном баке коагулянта в него закачивается со склада определенный объем крепкого раствора и подается разбавляющая вода, далее раствор коагулянта перемешивается сжатым воздухом, проверяется концентрация приготовленного рабочего раствора и бак с готовым раствором коагулянта включается в работу.

2.9. Оборудование известкового хозяйства и его обслуживание

Известковое хозяйство химического цеха (рис. 2.18) предназначено для хранения негашеной извести, приготовления и дозирования известкового молока в осветлители. Его обслуживание осуществляют крановщик мостового крана, аппаратчик ВПУ. Помещение известкового хозяйства относится к запыленным, поэтому должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Доставка сухой негашеной извести осуществляется обычно вагонами-хопрами 1. Из каждого поступившего вагона производится отбор проб извести для определения ее качества. Разгрузка извести производится в железобетонную ячейку 2, заглубленную до отметки минус 3 м. Объем ячейки для хранения сухой извести должен быть выбран с учетом неснижаемого запаса извести для бесперебойной работы ВПУ в течение 15 суток. При пуске в работу оборудования известкового хозяйства вначале заполняются водой на 1/3 объема железобетонные металлизированные ячейки гашеной извести 3, затем в них грейфером 4 мостового крана 5 подается расчетное количество сухой извести (3–5 грейферов в зависимости от объема ячейки гашения и качества поступившей извести). Ячейка дозаполняется водой по трубопроводу 9 так, чтобы вся загруженная известь была закрыта водой. Далее проводится перемешивание гасимой извести в ячейке сжатым воздухом 10. После этого выдерживается время от 3 до 24 ч, необходимое для полного гашения извести, и проверяется концентрация известкового молока в ячейке гашения. Рабочая концентрация известкового молока в зависимости от качества исходной воды

должна составлять 900–1300 мг-экв·дм⁻³ (2,5–3,5%). Приготовленное известковое молоко перекачивается насосами 6 в циркуляционные мешалки 7 через гидроциклон 8 для удаления недопала и песка. Расходные мешалки известкового молока комплектуются насосами циркуляции известкового молока 11 и насосами-дозаторами 12. Очистка ячеек гашения от отходов – песка и недопала – производится грейфером, перемещающим отходы в ячейку отходов 13, откуда они при накоплении выводятся самосвалами.

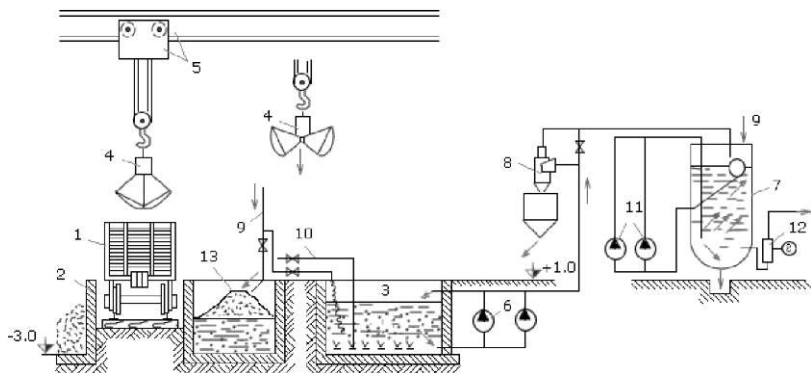


Рис. 2.18. Схема склада извести

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

2.10. Насосы-дозаторы реагентов

Одним из основных элементов, используемых при эксплуатации осветлителей, является насос-дозатор реагентов. *Насос-дозатор серии НД* представляет собой классический отечественный электро-насосный одноплунжерный агрегат, предназначенный для объемного напорного дозирования нейтральных и агрессивных жидкостей, эмульсий и суспензий с характеристиками, приведенными в условном обозначении насоса. Условно обозначения агрегата содержит: НД – тип агрегата с регулированием подачи вручную при оставленном агрегате; 2,5 – категория точности дозирования; параметры номинального режима агрегата, записанные в виде дроби, в числителе

которой – подача, $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, а в знаменателе – предельное давление, $\text{кгс} \cdot \text{см}^{-2}$ (например, 2500/10); К или Д – материал основных деталей проточной части: К – сталь 12Х18Н9Т, Д – сталь 20Х13; 1 – без рубашки обогрева или охлаждения; 4 – с подводом охлаждающей, промывочной или затворной жидкости к уплотнительному узлу проточной части; А (В) – степень взрывозащищенности электрооборудования: А – с электродвигателем в общепромышленном исполнении или В – с электродвигателем во взрывозащищенном исполнении (см. пример, приведенный ниже). Пример условного обозначения электронасосного одноплунжерного агрегата с регулированием подачи вручную при остановленном агрегате, категории точности дозирования 2,5% с подачей 2500 $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ и предельном давлении 1МПа, с проточной частью из стали 12Х18Н9Т, без рубашки обогрева или охлаждения, с подводом охлаждающей жидкости к уплотнительному узлу, с электродвигателем в общепромышленном исполнении: НД 2,5 2500/10 К 14 А. Насосы серии НД позволяют регулировать расход дозируемой жидкости (подачи) вручную при остановленном электродвигателе изменением длины хода плунжера (рис. 2.19). техническая характеристика насосов-дозаторов приведена в табл. 2.9.

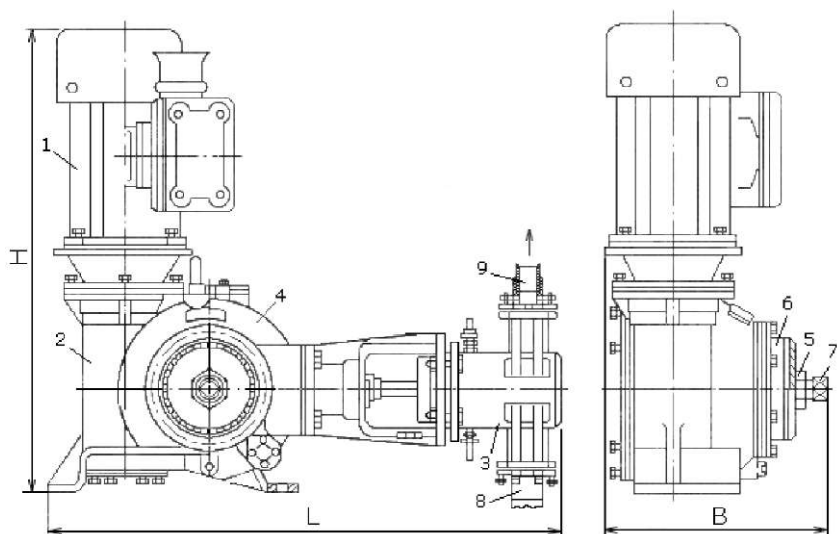


Рис. 2.19. Схема насоса-дозатора:

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

Таблица 2.9

Характеристики насосных

Показатель,	I Параметры номинального режима насосного агрегата									
	25/250	40/160	100/250	63/100	100/63	400/16	630/10	1000/10	1600/10	2500/10
Подача в номинальном режиме, $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$	25	40	100	63	100	400	630	1000	1600	2500
Предельное давление, МПа	25	16	25	10	6,3	1,6	1,0	1,0	1,0	1,0
Число двойных ходов плунжера, ход мин^{-1}	100									
Диаметр плунжера, мм	10	12	20	16	20	40	50	60	80	100
Диапазон регулирования, $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$										
Минимальный	6	10	25	16	20	100	160	25	400	600
Максимальный	25	40	100	63	100	400	630	1000	1600	2500
Ход плунжера, мм	60									
Условный проход присоединительных патрубков, мм	10					25		32		40
Мощность электродвигателя, кВт	1,1							2,2		3,0
Масса с электродвигателем (А), кг	96	94	185	95	95	102	102	134	224	250

На водоподготовительных установках обычно используют насосы-дозаторы, обеспечивающие давление $10\text{--}16 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$. В конструкции насосов-дозаторов отсутствует предохранительный клапан, его роль исполняет контактный манометр, дающий импульс на отключение электродвигателя при превышении заданного давления. требуемая подача насоса-дозатора, $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, рассчитывается по уравнению

$$Q_H = 10^3 \cdot Q_B \cdot \frac{D}{C} \quad (2.36)$$

где Q_B – максимальная подача исходной воды в осветлитель, $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; D – максимальная доза реагента; C – крепость (концентрация) суспензии или раствора реагента. Значения D и C должны быть даны в одинаковых единицах концентрации. Рекомендуемые значения C для реагентов, применяемых на предочистке, указаны в табл. 2.10.

Таблица 2.10

**Рекомендуемые значения рабочих концентраций реагентов
для предочистки**

Реагент	Концентрация раствора или суспензии	
	мг-экв·дм ³	% по безводному продукту (примерная)
Известковое молоко	200–2000	0,6–6 по СаО
Сернистое железо	200–2000	1,5–15
Сернистый алюминий	250–2500	1,3–13
Полиакриламид	10000	1

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

Насосы-дозаторы серии НДЭ характеризуются автоматическим регулированием подачи, остальные обозначения аналогичны указанным для насосов серии НД. Автоматическое управление дозированием реагентов в осветлитель осуществляется насосами-дозаторами с различными системами управления ими по расходу обрабатываемой воды в пределах нагрузки осветлителей от 50 до 100%. Для повышения точности в схему дозирования ввести по расходу обрабатываемой воды вводится корректирующий сигнал рН.

При сезонных изменениях качества поверхностной воды (табл. 2.11) регулировка дозы реагентов, подаваемых в осветлитель, помимо изменения хода плунжера насоса-дозатора может реализоваться изменением концентрации дозируемого реагента в расходных баках (мешалках). Сочетание трех возможных видов регулирования дозы реагентов одновременно позволяет изменять ее в очень широких пределах.

Таблица 2.11

Примерное изменение качества воды и сезонных доз реагентов на предочистке (водохранилище Рязанской ГРЭС)

Показатель	Зима	Весна (паводковый период)	Лето
Жесткость общая, мг-экв·дм ⁻³	7,8	2,0	4,5
Концентрация натрия, мг·дм ⁻³	12	5	8
Щелочность общая, мг-экв·дм ⁻³	4,8	1,8	3,2
Концентрация сульфатов, мг·дм ⁻³	110	70	95
Концентрация хлоридов, мг·дм ⁻³	13	6	10
Кремнекислородное содержание, мг·дм ⁻³	12	4	5
Окисляемость, мгО ₂ ·дм ⁻³	4	25	5
Железосодержание, мг·дм ⁻³	0,6	0,8	0,4
Солесодержание, мг·дм ⁻³	500	280	380
Доза коагулянта, мг-экв·дм ⁻³	0,2–0,5	1,0	0,2–0,8
Доза извести, мг-экв·дм ⁻³	7,0	3,0	5,0

2.11. Эксплуатация установок с осветлителями

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

Для контроля дозирования реагентов, контроля качества и количества шлама в различных элементах и зонах осветлителя, контроля качества осветленной воды на выходе шламоуплотнителя и осветлителя последние оборудуются пробоотборными точками, место расположения которых показано на рис. 2.20.

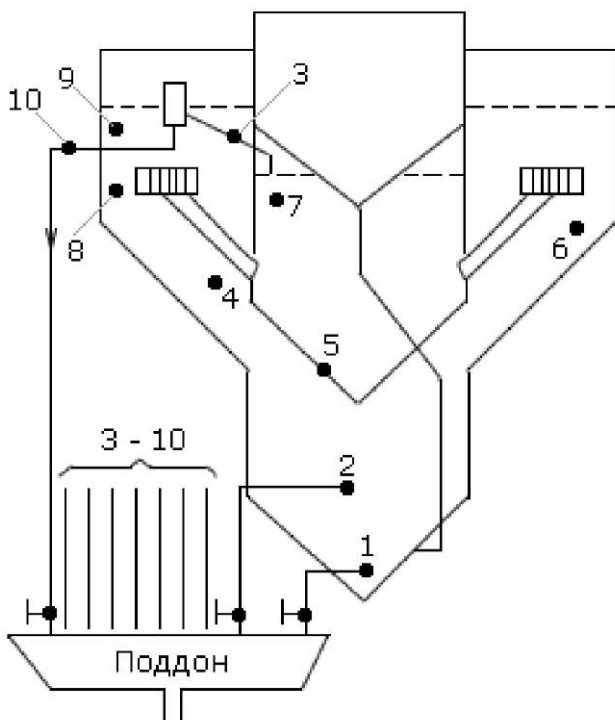


Рис. 2.20. Схема расположения пробоотборных точек на осветлителе:
1–10 – номера точек

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

На установках с осветлителями оперативный технологический контроль предусматривает:

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

- поддержание постоянной температуры обрабатываемой воды 30–40°C с колебаниями не более +1°C;

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

- поддержание нормального уровня в баках осветленной воды;

- строгое поддержание установленных дозировок вводимых в осветлитель реагентов;

- поддержание продувочного режима производится с помощью непрерывной и периодической продувки и изменением «отсечки» воды на шламоуплотнитель;

- поддержание верхней границы шламового фильтра на уровне шламоприемных окон;

- поддержание требуемой характеристики шлама. Шлам должен обладать творожистой структурой и быть однородным с оседанием всей массы одновременно при контроле его качества в пробке;

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

- регулирование высоты шламового фильтра производится автоматически с применением сигнализатора уровня шлама СУШ или вручную изменением «отсечки» на шламоуплотнитель и его непрерывной продувкой.

При превышении границ шламового фильтра увеличивается непрерывная продувка, «отсечка» при этом открыта полностью. При снижении верхней границы шламового фильтра непрерывная продувка уменьшается, «отсечка» восстанавливается. Изменение непрерывной продувки производится плавно: не более чем на 10% за 10–15 мин. При нагрузке осветлителя ниже номинальной уровень шламового фильтра может опуститься ниже уровня шламоприемных окон, что определяется по отсутствию шлама в воде соответствующей пробоотборной точки. В этом случае полностью закрывается непрерывная продувка до появления шлама на уровне шламоприемных окон.

Объем химического контроля зависит от типа осветлителя, периодичность контроля по различным показателям качества воды ($C_{TДП}$, J_0 , $Ш_0$, $Щ_{ФФ}$, OK , и др.) колеблется от 2 до 24 ч. Все записи анализов и наблюдений за работой осветлителей заносятся в «Суточную ведомость работы осветлителей». На основании результатов химического анализа проб устанавливается и корректируется оптимальный режим работы осветлителей.

Контрольные вопросы и задания

1. Какими двумя признаками характерны для частиц коллоидных размеров?
2. Почему коллоидные системы являются стабильными?
3. Какими показателями качества воды изменяются в процессе коагуляции?
4. Напишите основные химические реакции процесса известкования воды.
5. Почему с ростом температуры от 10–20°C до 30–40°C качество известкованной воды должно улучшаться?
6. Какими факторами влияют на отличия производственных показателей качества известкованной воды от расчетных?
7. С помощью каких реагентов, кроме известкового молока, можно улучшить показатели качества обработанной в осветлителе воды?
8. Нарисуйте принципиальную схему осветлителя с основными потоками воды, реагентов и шлама.
9. Как организовано хранение и приготовление растворов реагентов, используемых при работе осветлителей?
10. Какими примесями природной воды подвергаются коагуляции? С какой целью?
11. Что происходит при добавлении в воду коагулянта?
12. Какими показателями качества природной воды изменяются при коагуляции? Как это улучшает обрабатываемую воду?
13. Почему в одних случаях для коагуляции природной воды используется сернистый алюминий, а в других сернистое закисное железо?

14. В чем физический смысл использования флокулянтов одновременно с коагулянтами? Назовите наиболее часто используемый флокулянт.

15. Можно ли проводить одновременно такие виды обработки природной воды, как коагуляция и известкование?

16. В каких промышленных аппаратах реализуется коагуляция воды? Каков принцип отделения твердой фазы осадка от воды?

17. В каком процессе образуется больше осадка: при коагуляции или при известковании воды?

18. Как изменяется pH воды и концентрация углекислоты а) при коагуляции воды? б) при коагуляции с известкованием?

19. Для чего в ряде случаев обработки воды коагуляцией с известкованием добавляют в воду гидроксид магния?

20. Щелочность исходной воды равна $0,6 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$, а доза коагулянта $0,5 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$. Определить количество едкого натра, необходимое для подщелачивания коагулируемой воды, если производительность водоочистки (брутто) составляет $250 \text{ т}\cdot\text{ч}^{-1}$, а величина остаточной щелочности должна быть $0,4 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$. Ответ: $3 \text{ кг}\cdot\text{ч}^{-1}$.

21. Насколько будет снижаться щелочность коагулируемой воды при обработке ее различными коагулянтами при следующей величине дозы: $55,5 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\cdot\text{H}_2\text{O}$; $35 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3} \text{ FeSO}_4$ и $40 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3} \text{ FeCl}_3\cdot 6\cdot\text{H}_2\text{O}$? Ответ: $0,5$; $0,465$; $0,443 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$.

22. Каковы основные недостатки комбинированных осветлителей со взвешенным слоем?

23. Перечислите основные «плюсы» и «минусы» вихревых реакторов.

24. В чем заключаются преимущества и недостатки осветлителей типа «Actiflo»?

25. В чем заключаются преимущества и недостатки осветлителей типа «Densadeg»?

Глава 3. ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ ФИЛЬТРОВАНИЕМ

3.1. Общие положения

Наличие взвешенных веществ (ВВ) в природных водах препятствует использованию воды для технологических и питьевых целей, а также в качестве теплоносителя. Присутствие взвесей в воде может вызывать неполадки в работе насосов и арматуры, способствовать эрозионному износу трубопроводных систем, приводить к формированию отложений в теплотехническом оборудовании.

ВВ могут быть удалены методами отстаивания и/или фильтрации через пористую среду – слой фильтрующей загрузки или разнообразные фильтрующие перегородки (сетки, ткани, мембраны). Причем в процессе фильтрации оказывается возможным удаление из фильтрата не только частиц с размерами большими, чем диаметр пор, но, зачастую, и значительной части более мелких фракций.

Методы отстаивания или декантации получили широкое распространение в практике очистки жидких сред от взвесей, в первую очередь, благодаря простоте аппаратного оформления процесса разделения суспензий. Непосредственно отстойники (иногда именуемые декантерами – *decanter*) представляют собой малопроизводительное и громоздкое оборудование, для размещения которого требуются большие производственные площади (примеры: пруды-отстойники, бассейны выдержки, горизонтальные отстойники коридорного типа и т.п.). Поэтому иногда в практике промышленного применения комбинируют отстаивание с другими технологическими процессами. Так, рассмотренные в предыдущей главе осветлители, являются примером комбинации реактора с отстойником, флотаторы можно интерпретировать, как сочетание аэраторов с отстойниками. К оборудованию для реализации процессов осаждения относятся и такие аппараты для гидромеханического разделения, как гидроциклоны и осадительные (отстойные) центрифуги.

Следует отметить, что для водных сред методы отстаивания могут считаться достаточно эффективными, если удаляются

взвешенные вещества с гранулометрическим составом от 50 мкм и выше (некоторые специалисты высказывают оценки – от 80 мкм, но в то же время известны промышленные фильтры, сочетающие методы осаждения в поле действия центробежных сил с фильтрованием через дисперсную загрузку, которые, по данным разработчиков, обеспечивают эффективную очистку от взвесей с размером частиц от 0,45 мкм – Vortisand разработка компании Sonitec (США). Кроме того, для большинства типов отстойников желательная область эксплуатации характеризуется еще и достаточно высокими концентрациями удаляемых взвесей (от нескольких сотен мг·дм⁻³ и выше), а применение аппаратов и машин, использующих поле действия центробежных сил, оправдано, если присутствует еще и существенная разница между плотностями дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Ввиду того, что в практике водоподготовки в энергетике решаются, главным образом, задачи обработки вод после осветлителей или исходных, но с содержанием взвесей в количествах меньших, чем сотни мг·дм⁻³, со значительными долями высокодисперсных фракций особого внимания заслуживают вопросы очистного фильтрования.

Термин «фильтрование» происходит от латинского слова «filtrum» – войлок. Этим материалом пользовались еще римляне для очистки питьевой воды процеживанием.

Для процессов фильтрования характерны два механизма удаления взвесей из жидкости. В соответствии с первым из них происходит закупоривание пор пористой перегородки (среды) частицами твердой фазы (модель «глубинного или объемного» фильтрования), а по второму – наблюдается формирование слоя осадка на поверхности фильтрующей среды (модель «поверхностного/плоского» фильтрования), благодаря чему слой образующегося осадка сам начинает играть роль фильтрующей перегородки, что приводит к резкому увеличению степени удаления взвесей.

«Объемное» фильтрование наблюдается при обработке жидкостей, содержащих незначительное количество взвесей, характеристические размеры которых, как правило, сопоставимы или меньше эквивалентного диаметра пор фильтрующей среды/перегородки, а при «поверхностном», типичном для фильтро-

вания высококонцентрированных суспензий, – удаляемые твердые частицы формируют преимущественно «своды» над входными участками пор фильтрующей перегородки/слоя. Механизм поверхностного фильтрования характерен для случаев сепарации частиц, чьи размеры больше, чем свободное сечение пор на входе в пористую перегородку/слой или для случаев разделения высококонцентрированных суспензий.

Следует отметить, что при контакте с поверхностью фильтрующего материала между ним и дисперсной фазой суспензии возникают межмолекулярные и электростатические взаимодействия. Наличие этих взаимодействий, как правило, способствует сепарации твердых частиц от обрабатываемой воды.

Поэтому, в большинстве случаев, удаляемые фильтрованием частицы имеют средний диаметр, меньший, чем диаметр поровых каналов фильтрующей загрузки.

Аппараты, применяемые для очистки воды методами фильтрования, часто именуют осветлительными фильтрами.

По видам применяемых фильтрующих материалов и соответствующим им способам организации процессов фильтрования суспензий и регенерации фильтрующих перегородок различают две технологии фильтрования: первая реализуется при фильтровании жидкой фазы через слой насыпной или намывной загрузки фильтра, а вторая – с использованием специально сформированной тонкой/жесткой пористой перегородки (это могут быть устройства с каналами сложной геометрии*, макро- или микросита, ткани, нетканые материалы, мембраны).

Эффективность процесса разделения зависит как от физико-химических свойств взвесей, присутствующих в воде, и пористой среды, так и от гидродинамических факторов.

Пористая среда насыпных осветлительных фильтров обычно формируется зернистыми материалами определенного гранулометрического состава. В поперечном сечении слоя зернистого материала частицы твердой фазы чередуются с пустотами, называемыми порами. Контактная между собой в направлении вертикальной оси слоя, поры образуют каналы сложной формы,

* Например, каналы, образованные насечками на торцевой поверхности сомкнутых между собой дисков.

по которым протекает обрабатываемая вода. От усредненных размеров, формы, и числа таких каналов в единице объема фильтрующего слоя зависят как его гидравлическое сопротивление, так и режим течения воды и качество ее очистки. Кроме того, как уже отмечалось выше, в процессе фильтрования задерживаемые частицы сами способны образовывать фильтрующий слой, задерживающий поступающие с водой взвеси.

При фильтрации поток жидкости, проходящий через пористую среду подчиняется закону Дарси, согласно которому потери напора P пропорциональны скорости фильтрования v (отношение поступающего расхода Q к единице площади поверхности), с коэффициентом пропорциональности k , зависящим от динамической вязкости μ и сопротивления среды R :

$$v = \frac{P}{\mu \cdot R} = kP. \quad (3.1)$$

В процессе фильтрования может наблюдаться изменение проходного сечения пор, соответственно, могут изменяться гидравлическое сопротивление слоя, скорость фильтрации жидкости и режим течения (рис. 3.1). Задержанные загрязнения могут частично отрываться и перемещаться потоком глубже в фильтрующий слой и даже выноситься с фильтратом в технологический тракт. Поведение агломератов коллоидов, образовавшихся в результате коагуляции и /или флокуляции, отличается при фильтровании от поведения взвешенных веществ, сохраняющих свое исходное состояние неизменным.

Темпы загрязнения осветлительного фильтра зависят от следующих факторов:

- природы задерживаемых частиц и их концентрации (чем больше концентрация взвешенных частиц в обрабатываемой воде, чем выше их адгезионные свойства и дисперсность, тем быстрее будет происходить загрязнение фильтра);
- скорости фильтрования;
- физико-химических характеристик фильтрующей перегородки/слоя (диаметра, длины и формы пор; гранулометрического состава, степени шероховатости и формы зерен фильтрующего материала; показателей гидрофильности/гидрофобности фильтрующего материала и т.п.).

После того, как на фильтре вырос перепад давления, свидетельствующий о его загрязнении, необходимо провести регенерацию, т.е. удалить накопленные взвеси и восстановить первоначальные свойства фильтрующего материала/перегородки наиболее эффективным и экономичным способом. Выбор метода регенерации зависит от конструкции фильтра и природы сепарируемых взвесей.

Для регенерации насыпных осветлительных фильтров чаще всего используют метод взрыхления водой или водовоздушной смесью, подаваемой в направлении, противоположном направлению рабочего процесса фильтрования.

Выбирая способ и оборудование для фильтрования, необходимо руководствоваться следующими технологическими и экономическими критериями:

- требуемым качеством фильтрата;
- концентрацией взвесей в исходной воде и их свойствами;
- параметрическими показателями исходной воды (температура, расход, давление, агрессивность, содержание потенциально вредных и опасных компонентов и т.п.);
- простотой и возможностью автоматизации рассматриваемых технических решений;
- возможностями утилизации осадка, отработанных фильтрующих материалов и повторного использования в технологическом цикле промывных вод;
- значением эксплуатационных затрат.

Технологии фильтрования отличаются размерами капитальных и эксплуатационных затрат, зависящими от методов предварительной обработки воды, используемого оборудования, способа регенерации фильтрующей среды (промывки), степени автоматизации процесса, применяемых методов и средств контроля технологических процессов и т.п.

Для оценки эффективности удаления ВВ фильтрованием иногда используют показатель, именуемый *задерживающей способностью*. Под ним подразумевается минимально возможный характеристический размер (диаметр) частиц ВВ, которые будут удалены из обрабатываемой разбавленной суспензии, в процессе фильтрования которой не наблюдается формирования сплошного слоя осадка на поверхности фильтрующего материала/перегородки.

Несмотря на то, что значение задерживающей способности является весьма условной характеристикой, ее можно использовать в качестве первичной оценки для выбора способа фильтрования. Приведенные в табл. 3.1 обобщенные экспериментальные данные дают представление о значениях задерживающей способности некоторых фильтрующих сред, но являются абсолютно достоверными исключительно для конкретных условий, в которых они были получены.

Таблица 3.1

**Задерживающая способность
некоторых фильтрующих материалов**

Фильтрующий материал/загрузка	Значение задерживающей способности, мкм
Стандартные механические загрузки (песок, гидроантрацит, гарпет и т.п.)	от 20
Ионообменные смолы* (при удалении продуктов коррозии в процессах конденсатоочистки)	1–3
Фильтровальные ткани на основе хлопка: – фильтромайталь – бельтинг – фильтродиагональ	от 3 5–10 от 20
Синтетические ткани (фторлон, капрон, лавсан, нитрон и т.п.)	от 10
Фильтровальная бумага, фильтрокартон	1–15
Намывные слои (иониты, перлит, кизельгур, диатомит)	от 0,1
Микрофильтрация	от 0,1

** Примечание: упомянув иониты в контексте оценки их возможностей по удалению продуктов коррозии, авторы ни в коем случае не призывают использовать ионообменные смолы в качестве материалов для загрузки насыпных осветлительных фильтров или для отказа от осветления воды на осветлительных фильтрах перед установками ионообменного обессоливания/умягчения!*

Как уже отмечалось выше, для очистки воды поверхностных источников от ВВ или осветленной воды после осветлителя от тонкодисперсного шлама в отечественной энергетике чаще всего используются осветлительные (механические) фильтры. Эффективность процесса фильтрования зависит как от физико-химических свойств взвесей и пористой среды, так и от гидроди-

намических факторов. Пористая среда осветлительных фильтров обычно формируется из зернистых материалов определенного гранулометрического состава.

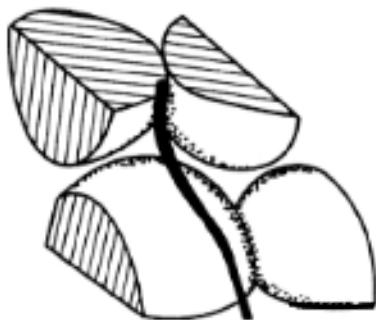


Рис. 3.1. Образование порового канала в слое дисперсной загрузки

Под пористостью слоя, $\text{м}^3/\text{м}^3$, понимают долю свободного объема (объема пор) в зернистом слое:

$$e = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{сл}}}, \quad (3.2)$$

где $V_{\text{пор}}$ – объемы пор в слое зернистого материала, м^3 ; $V_{\text{сл}}$ – суммарный объем твердой фазы и пор в слое, м^3 .

Условный диаметр поры ($d_{\text{п}}$) можно выразить через диаметр зерна загрузки ($d_{\text{з}}$) графическим методом (рис. 3.2), считая, что зерна представлены монодисперсными шарообразными частицами.

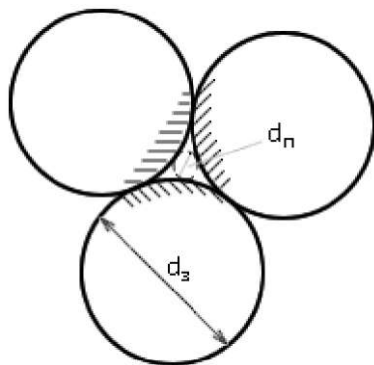


Рис. 3.2. Иллюстрация соотношения диаметров поры и зерна загрузки

Опуская выкладки, отметим, что:

$$d_n = \frac{d_3}{6,3}. \quad (3.3)$$

В общем случае процесс сепарации взвешенных частиц из воды при фильтровании на насыпных фильтрах состоит из трех стадий:

- 1) переноса частиц из потока воды к поверхности фильтрующей загрузки;
- 2) осаждения частиц на поверхности и в порах зернистого слоя;
- 3) унос осажденных частиц с переходом их обратно в поток воды.

Определяющими факторами в транспорте частиц к зернам загрузки являются силы инерции и диффузии. Осаждение частиц на поверхности фильтрующего материала происходит:

- под воздействием силы тяжести,
- за счет действия межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса, определяющих прилипание (адгезию) взаимодействующих, разнородных по природе, зарядам и размерам фаз
- твердые частицы могут осаждаться внутри поровой структуры слоя зернистой загрузки.

В случае объемного фильтрования удаляемые из воды взвеси постепенно заполняют поры между зернами слоя (рис. 3.3), что приводит к уменьшению проходного сечения пор и увеличению гидравлического сопротивления слоя. Следовательно, для сохранения постоянства значения расхода фильтрата необходимо увеличить перепад давления, что приведет к росту линейной скорости фильтрации воды через слой загрузки, в котором суммарное проходное сечение пор уменьшилось из-за накопленных в них загрязнений. Возрастание скорости течения воды в порах повышает вероятность уноса осевших ранее частиц, их перемещения в направлении донной зоны фильтрующего слоя и, в предельном случае, к выносу в технологический тракт фильтратом. Таким образом, область резкого изменения концентрации взвеси в обрабатываемой воде мигрирует по высоте от верхней границы слоя к нижней. Время, в течение которого обеспечивается требуемая степень осветления воды, называется *временем защитного действия* слоя загрузки. По его истечении, либо по достижении предельно допустимого значения потери напора, осветлительный фильтр отключают на регенерацию взрывлением.

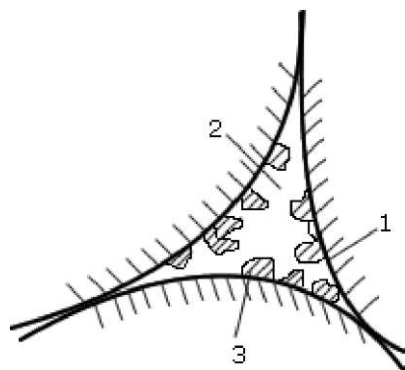


Рис. 3.3. Изменение сечения поры:

- 1 – фрагменты зерен загрузки;
- 2 – начальная конфигурация порового сечения; 3 – осевшие частицы

Чтобы получить математическое выражение, описывающее закономерности процессов удаления взвешенных веществ фильтрованием, выделяют двумя сечениями 1 – 1 и 2 – 2 элементарный слой загрузки толщиной Δx на расстоянии x от ее поверхности (рис. 3.4).

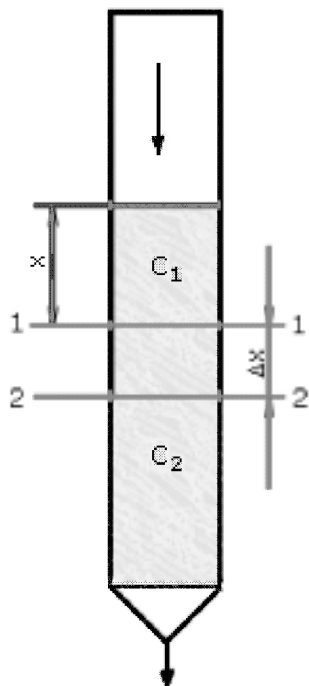


Рис. 3.4. Модель фильтровальной колонны

Площадь поверхности горизонтального сечения слоя примем равной единице. К сечению 1 – 1 подходит вода с массовой концентрацией частиц C_1 , а через сечение 2 – 2 вода выходит из слоя с концентрацией C_2 .

Уменьшение концентрации частиц в элементарном слое составляет:

$$\Delta C = -(C_2 - C_1) = -\frac{\partial C}{\partial x} \Delta x, \quad (3.4)$$

Градиент концентрации выражен частной производной, т.к. концентрация частиц в каждом сечении зависит не только от x , но и от продолжительности процесса фильтрования t . Знак «минус» показывает на уменьшение концентрации при увеличении x .

Рассматривая эффект осветления воды как суммарный результат двух противоположных процессов – изъятия частиц из воды вследствие осаждения на зернах загрузки и отрыва ранее осевших частиц под воздействием гидродинамического напора потока и его вязкости, записываем:

$$\Delta C = \Delta C_1 - \Delta C_2, \quad (3.5)$$

где ΔC_1 – уменьшение концентрации частиц за счет их осаждения; ΔC_2 – увеличение концентрации за счет смыва частиц.

Величина ΔC_1 пропорциональна средней концентрации частиц в объеме выделенного слоя C , толщине слоя Δx и параметру фильтрования b , определяющего интенсивность осаждения частиц и зависящего от условий фильтрации:

$$\Delta C_1 = b \cdot C \cdot \Delta x, \quad (3.6)$$

Величина ΔC_2 пропорциональна количеству накопившегося к данному моменту времени осадка $r \cdot \Delta x$, параметру фильтрации a , определяющего интенсивность отрыва частиц взвесей, зависящего от условий фильтрации, и обратно пропорциональна скорости фильтрования w :

$$\Delta C_2 = a \cdot r \cdot \frac{\Delta x}{w}, \quad (3.7)$$

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

Подставляя значения ΔC , ΔC_1 и ΔC_2 в (3.5), получим:

$$-\frac{\partial C}{\partial x} = b \cdot C - \frac{a}{w} \cdot \rho, \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8), являясь основным уравнением процесса фильтрования суспензий через слой зернистой загрузки, содержит две переменные величины C и r , поэтому его недостаточно для описания процесса.

Вторым уравнением, дополняющим (3.8), является уравнение баланса вещества. Через единицу площади поверхности слоя за единицу времени проходит объем воды, равный скорости фильтрования w . Следовательно, массовое количество вещества, задерживаемого слоем с единичной площадью за единицу времени, равно:

$$\Delta Q = w \cdot \Delta C = -w \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \Delta x, \quad (3.9)$$

Скорость накопления отложений в слое, или количество вещества, накопившегося в нем за единицу времени, равно:

$$Q = \frac{\partial \rho}{\partial \tau} \cdot \Delta x, \quad (3.10)$$

Приравнявая выражения (3.9) и (3.10), получим:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = -w \cdot \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3.11)$$

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

Дифференцируя уравнение (3.8) по времени и учитывая уравнение материального баланса (3.11), получим:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x \partial \tau} + a \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + b \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} = 0. \quad (3.12)$$

Это уравнение в дифференциальной форме описывает ход процесса осветления при фильтровании суспензий через слой зернистой загрузки.

Аналогично уравнению (3.12) выводится дифференциальное уравнение для плотности насыщения:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial \tau} + a \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} + b \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \tau} = 0, \quad (3.13)$$

описывающее в дифференциальной форме процесс изменения плотности насыщения поверхности зернистой загрузки осадком с течением времени.

Значение параметров фильтрования b и a обычно находят экспериментально из-за многообразия совокупности физических и физико-химических факторов, характеризующих свойства взвеси, воды и материала загрузки. Приведенные уравнения могут быть решены численными методами с использованием ЭВМ для определения времени защитного действия слоя загрузки для конкретных условий эксплуатации.

Регенерацию (взрыхляющую промывку или взрыхление) насыпных осветлительных фильтров осуществляют обратным током воды с интенсивностью, соответствующей переводу фильтрующего материала во взвешенное (псевдооживленное) состояние. При этом загрязнения, накопленные слоем фильтрующего материала, смываются с поверхности зерен загрузки и выносятся потоком взрыхляющей воды из верхней части осветлительного фильтра в дренаж. Для интенсификации процесса отмывки фильтрующего материала может применяться водо-воздушная смесь, посредством подачи сжатого воздуха в фильтр по трубопроводу для ввода взрыхляющей воды.

Пленочное фильтрование является основным механизмом сепарации, реализуемым при использовании *фильтров с намывным слоем*, получивших свое название от способа формирования в них фильтрующего слоя методом намыва. Тонкодисперсный (порошкообразный) фильтрующий материал с размером частиц 10–100 мкм наносится на специальную фильтрующую перегородку. При подаче осветляемой воды на такой слой удаление ВВ происходит на поверхности фильтрующего слоя с образованием пленки, состоящей из отфильтрованных взвесей. Возможность образования пленки зависит от соотношения размеров пор в намытом тонкодисперсном материа-

ле и гранулометрического состава твердой фазы, удаляемой фильтрованием (рис. 3.5). По достижении предельного значения перепада давления на фильтре намывной слой вместе с образовавшимся осадком удаляется гидравлическим способом (операция «смыв») с использованием воды, сжатого воздуха, водо-воздушной смеси, а в ряде случаев, еще и вибрационного воздействия (для интенсификации процесса смыва осадка и отработанного намывного слоя).

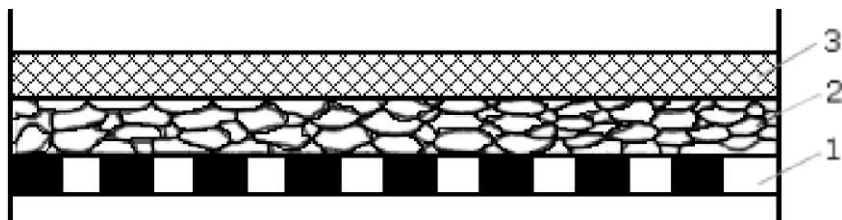


Рис. 3.5. Схема пленочного фильтрования на намывном фильтре:
1 – поддерживающая рабочий слой перегородка намывного фильтра;
2 – частицы намывного слоя; 3 – фильтровальный осадок

3.2. Фильтрование через тонкие пористые перегородки

В общем случае под определение тонких/жестких пористых перегородок попадают сетки, ткани, бумага, мембраны, специальные устройства. Считается, что задерживающая способность бумаги позволяет удалять из жидких сред частицы, начиная от субмикронных размеров, фильтровальные ткани (например, фильтромиткаль) – от 3 мкм, сетки – от 10 мкм. Разумеется, приведенные оценки весьма условны, так как зависят не только от характеристик самих перегородок, но и от конкретных условий эксплуатации (например, от скорости фильтрования, температуры жидкой среды, природы и геометрической формы удаляемых взвесей, их концентрации в жидкости и т.п.). На практике бумажные фильтры широко используются в аналитических и лабораторных целях, тканевые фильтрующие перегородки – в процессах разделения суспензий и очистном фильтровании маточных растворов после кристаллизации (если средний медианный размер частиц твердой фазы составляет не менее 5 мкм при коэффициенте формы значительно отличающемся от 1), всевозможные сетки – для целей предварительной очистки воды.

Характерной особенностью сетчатых перегородок является то обстоятельство, что значение гидравлического сопротивления самой перегородки обычно невелико и сохраняется практически неизменным в процессе фильтрования.

Для оценочных расчетов при таком фильтровании используется следующее положение. При $\Delta p = \text{const}$ объем фильтрата V , прошедшего через 1 м^2 фильтрующей поверхности за время τ , определяется по уравнению:

$$V^2 + 2V \cdot C = K \cdot \tau, \quad (3.14)$$

где C – константа фильтрования, характеризующая гидравлическое сопротивление фильтрующей перегородки (сетки), $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2}$; K – константа фильтрования, учитывающая режим процесса фильтрования и физико-химические свойства осадка и жидкости, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; τ – продолжительность фильтрования, с. Константы K и C определяются опытным путем.

Гравитационное (безнапорное) фильтрование реализуется при атмосферном давлении чаще всего для удаления взвесей и планктона, содержащихся в поверхностных водах. При этом также происходит сепарация из воды крупноразмерных твердых включений и значительной части загрязнений растительного и животного происхождения. Гравитационные фильтры не нашли широкого применения в отечественной энергетике вследствие своих габаритов и ассоциированных с ними капитальных затрат, однако с успехом применяются в отечественной промышленности (химической и нефтехимической отраслях), муниципальном водоснабжении и на многочисленных зарубежных объектах. Несмотря на свою громоздкость, указанный тип фильтров способен обеспечивать более высокое качество фильтрата по сравнению с оборудованием напорного типа (правда, при меньшем значении скорости фильтрования – по сравнению с напорными фильтрами – от $0,5 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$ до $4 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$) и характеризуется более низкими эксплуатационными затратами.

Многообразия конструктивных решений отличаются фильтры, работающие под давлением. Эти аппараты оснащаются и сетчатыми, и каркасно-навитыми, и патронными, и дисковыми фильтрующими элементами, могут содержать пористые материалы (ткани, нетканые материалы, бумагу и фильтрокартон, вспененные полиме-

ры и др.) в качестве фильтрующих элементов, а также использовать насыпные и намывные загрузки разнородных дисперсных сред, с широчайшим спектром гранулометрического состава.

Каркасно-навитые фильтры содержат несущие элементы, покрытые металлической плоской или профилированной сеткой для увеличения площади поверхности фильтрования. Фильтры этого типа также подвержены забиванию волокнистыми материалами и расклиниванию твердыми частицами (например, кремнезема).

При размерах ячеек 2–40 мкм производительность фильтра составляет $0,1 - 150 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$.

Кроме сеток может быть использована металлическая или полимерная проволока, навитая на рамы. Они также подвержены расклиниванию песком и другими твердыми частицами. Рейтинг задерживаемых частиц достигает 3 мкм. При размере щелей 5–125 мкм производительность фильтров этого типа может составлять $5-5000 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Проволочные профили особого сечения позволяют устранить недостатки, присущие рассмотренным фильтрам.

Сетчатые фильтры практически повсеместно применяются на водозаборных устройствах и в качестве средств, обеспечивающих предварительное (грубое) фильтрование обрабатываемой воды. Отличительным конструктивным элементом данного вида оборудования являются металлические или пластмассовые фильтровальные сетки полотняного или саржевого плетения, с размерами ячеек от 10 до 400 мкм. Допустимая скорость фильтрования ограничивается значением не более $35 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$ в расчете на общую площадь поверхности фильтра с прогнозируемым снижением при пиковых концентрациях взвешенных веществ до $10 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$. Эффективность снижения концентрации взвешенных веществ при фильтровании через сетчатые перегородки в среднем составляет около 65%. Применение подобных фильтров проблематично для вод, содержащих глинистые, илстые или другие вещества, обладающие высокими адгезионными свойствами (например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, так как они с трудом поддаются удалению при регенерации даже при использовании специальных щеток-очистителей), а также волокнистые материалы.

В 70-е годы прошлого века в НПО «Техэнергохимпром» были созданы, испытаны и внедрены в серийное производство ряд

высокоскоростных, самопромывных фильтров типа ВСФ производительностью от 500 до 2000 м³·ч⁻¹, работающих при скорости фильтрования до 700 м·ч⁻¹ при давлении 3–10 кгс·см⁻². Термин «самопромывной» подразумевает возможность осуществления промывок фильтрующих элементов (обратным током фильтрата или другим способом), реализуемых в рамках стандартного рабочего цикла. Фильтрующий элемент в таких фильтрах состоит из двух перфорированных дисков, между которыми зажат пакет из специальных сеток двухстороннего саржевого плетения СД-200, выполненных из нержавеющей стали. При достижении перепада давления не более 1,0 кгс·см⁻² происходит промывка сетки обратным током воды. На таких фильтрах задерживались взвеси размером 60 мкм и более.

Современное поколение сетчатых самопромывных фильтров периодического действия, широко применяемое в отечественной энергетике для предварительной обработки исходной воды (особенно перед установками мембранного разделения) представлено оборудованием, выпускаемым компаниями *Amiad Water Systems* и *Azud group*.

На рисунке 3.6. в качестве примера приведена схема конструкции сетчатого фильтра Amiad серии SAF. Фильтры данного типа комплектуются сетками, имеющими фиксированный просвет ячейки в диапазоне размеров от 10 мкм до 800 мкм и обеспечивают производительность до 400 м³·ч⁻¹ (для индивидуального аппарата).

Исходная вода поступает через входной штуцер 1 и фильтруется через крупноячеистую сетку 2, которая задерживает грубодисперсные частицы, содержащиеся в обрабатываемой воде. Затем вода проходит через мелкоячеистую сетку 3, очищаясь от оставшейся массы взвесей. Фильтрат выводится через штуцер 4. Загрязнения, накопившиеся в фильтре, приводят к росту гидравлического сопротивления и по заданному значению перепада давления фильтр автоматически переключается в режим промывки. За счет осевого перемещения, сопровождаемого вращательным движением вала 5, размещенные на нем всасывающие сопла 6, перемещаясь по спирали вдоль внутренней поверхности сеток, подобно пылесосу засасывают накопленные загрязнения.

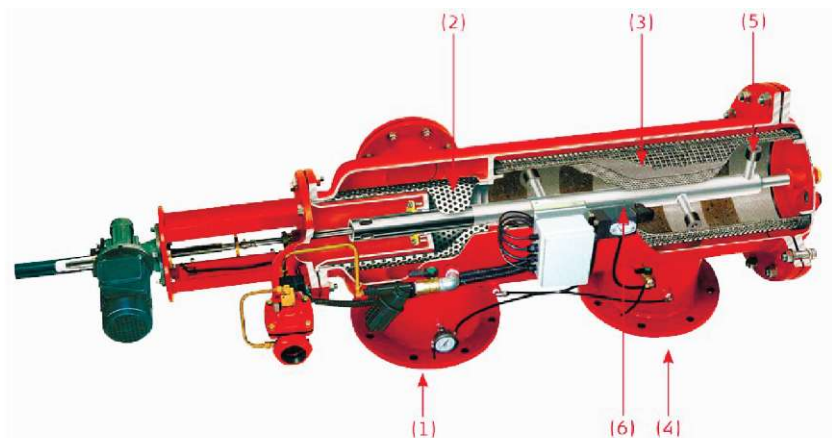
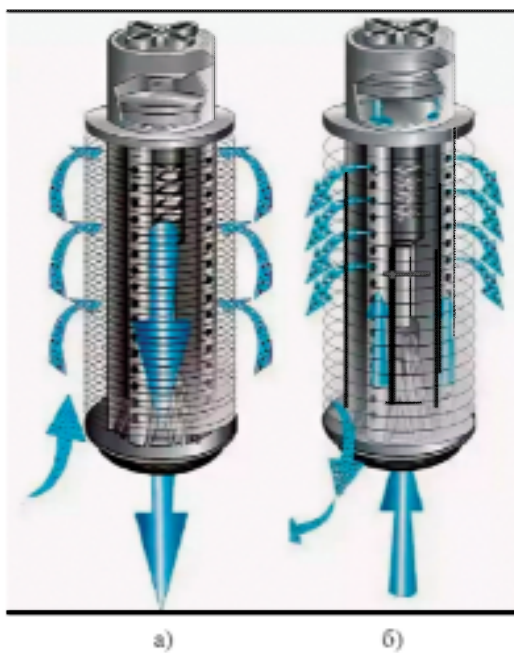


Рис. 3.6. Схема конструкции сетчатого фильтра *Amiad* серии *SAF*

На рынке можно найти аналоги рассмотренных выше сетчатых самопромывных фильтров, обеспечивающих производительность единичных аппаратов до $4000 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, способных удалять взвеси с характеристическим размером от 3 мкм до 3,5 мм; функционировать в непрерывном режиме (когда регенерация фильтрующей перегородки реализуется без прерывания рабочего процесса фильтрования); оснащенных роторами, обеспечивающими не только засасывание образовавшегося фильтровального осадка, но и его удаление с фильтрующей перегородки при помощи подвижных форсунок и/или механических щеток.

К общим недостаткам сетчатых самопромывных фильтров, как уже отмечалось выше, относится их неспособность отмываться от волокнистых материалов удаленных из исходной воды (водоросли, фрагменты сетей, тканей и т.п.), в рамках штатной процедуры регенерации. Это приводит к накоплению подобного рода загрязнений в аппарате и необходимости его разборки для их извлечения вручную.

Дисковые фильтры свободны от указанного недостатка. Схемы конструкции, работы и промывки, а также внешний вид батареи дисковых фильтров «Аркал» типа «SpinKlin» представлена на рис. 3.7. и рис. 3.8.



в)

Рис. 3.7. Схемы работы (а) и промывки (б), а также внешний вид (в) батареи дисковых фильтров *Arkal* типа *SpinKlin* на ТЭЦ-21 Мосэнерго

Фильтрующий элемент образован набором размещенных в корпусе и прижатых друг к другу в рабочем состоянии кольцеобразных дисков, на плоскостях которых выполнены насечки, формирующие каналы определенного сечения в междисковых пространствах (рис.3.8.).

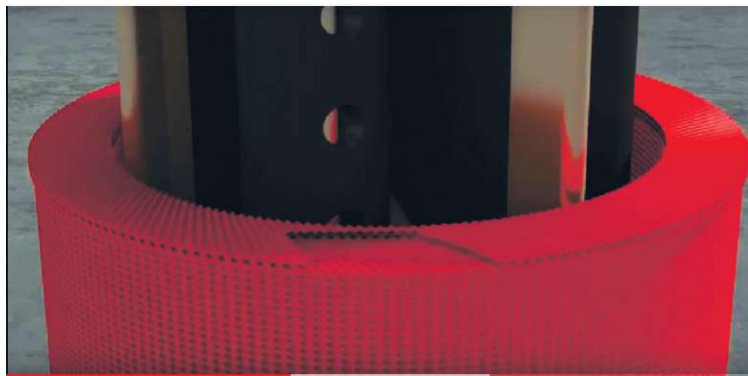


Рис. 3.8. Схема конструкции дискового фильтра *Arkal*

Направление насечек на соседних дисках может быть одинаковым, но может и не совпадать. В зависимости от глубины насечки в сомкнутых дисках образуются каналы с проходным сечением в диапазоне от 20 мкм до 1 мм. Производительность фильтров зависит от выбранного значения проходного сечения канала, т.е. от требуемого рейтинга фильтрации. В процессе фильтрации исходная вода подается под давлением с внешней стороны цилиндра, образованного сомкнутыми дисками, вдоль их плоскостей в направлении к вертикальной оси симметрии устройства. Частицы твердой фазы задерживаются как на внешней поверхности цилиндра, так и в междисковом пространстве, а фильтрат через цилиндрический канал, образованный кольцевыми отверстиями в центральной части дисков, направляется в перфорированный коллектор и выводится из фильтра. По достижении заданного значения перепада давления на фильтре прекращается подача исходной воды, под воздействием пружины диски разжимаются, фильтрат подается в обратном направлении через перфорированный коллектор с тангенциально расположенными отверстиями.

При этом дискам сообщается вращательное движение за счет тангенциально направленных промывных струй и того обстоятельства, что насечки на дисках выполнены под некоторым углом к радиусу кольцеобразного диска. В результате накопленные загрязнения вымываются из междискового пространства и корпуса фильтра.

Управление работой фильтров «Arkal» может осуществляться как за счет давления, развиваемого насосом подачи исходной воды на обработку, так и с помощью дополнительных насосов или компрессоров. Дополнительные насосы могут понадобиться, если операции по регенерации фильтрующих элементов осуществляются при помощи фильтрата.

В связи с тем, что при проведении операции регенерации фильтрующих элементов дисковый фильтр должен быть выведен из режима фильтрования, для обеспечения непрерывной подачи фильтрата 2 (и более) фильтров могут состыковываться в единую систему (батарею). При этом регенерация индивидуальных аппаратов, входящих в состав батареи, осуществляется поочередно.

Торговая марка *Arkal* принадлежит ныне компании *Amiad Water Systems*. В общем случае эти фильтры обеспечивают рейтинг фильтрования в диапазоне от 20 до 400 мкм. Такие фильтры толерантны к наличию в воде водорослей и волокнистых материалов, поскольку при разжимании дисков эти виды загрязнений легко вымываются из междискового пространства, не говоря уже об осевших на внешней стороне цилиндра, образованного зажатými дисками.

При удалении из воды частиц размером около 10 мкм (для случаев специального исполнения) производительность дисковых фильтров может варьировать в диапазоне 10–100 м³·ч⁻¹, а в случае, если характеристический размер взвесей, содержащихся в обрабатываемой воде, достигает 150 мкм – более 250 м³·ч⁻¹.

В таблице 3.2. в качестве примера приведены технические характеристики дисковых фильтров *Super Galaxy*, представляющих собой очередное поколение семейства *Arkal Spin Klin* (в соответствии с редакцией оригинала документа, подготовленного издательством).

Таблица 3.2

Технические характеристики дисковых фильтров «Super Galaxy»

Тип фильтра		Модуль из 2 фильтров*	Модуль из 3 фильтров*	Модуль из 4 фильтров*
Общие данные				
Макс. рабочее давление ¹		6 бар (90 фунт/дюйм ²)		
Макс. температура воды ¹		60°C (150°F)		
Мин. давление промывки**		2.5 бар (36 фунт/дюйм ²)		
Макс. рекомендуемый расход ⁴	100µ	420 м ³ /час (1,850 галл/мин)	625 м ³ /час (2,750 галл/мин)	N/A
	55µ	320 м ³ /час (1,410 галл/мин)	480 м ³ /час (2,115 галл/мин)	640 м ³ /час (2,815 галл/мин)
	40µ	260 м ³ /час (1,130 галл/мин)	385 м ³ /час (1,690 галл/мин)	510 м ³ /час (2,245 галл/мин)
	20µ	160 м ³ /час (700 галл/мин)	240 м ³ /час (1,060 галл/мин)	320 м ³ /час (1,410 галл/мин)
Площадь поверхности фильтрации		28,160 см ² (4,365 дюйм ²)	42,240 см ² (6,547 дюйм ²)	56,320 см ² (8,729 дюйм ²)
Фильтрующий объем		42,240 см ³ (2,578 дюйм ³)	63,360 см ³ (3,866 дюйм ³)	84,480 см ³ (5,155 дюйм ³)
Расход промывки		320 м ³ /час (1,410 галл/мин)	480 м ³ /час (2,115 галл/мин)	640 м ³ /час (2,815 галл/мин)
Диаметр входа/выхода		315 мм (12")		
Вес [пустой]		740 кг (1,630 фунт)	885 кг (1,950 фунт)	1,030 кг (2,270 фунт)

Конструкционные материалы								
Корпус фильтра и крышка			RPA (усиленный полиамид) или RPP (усиленный полипропилен)					
Диски			PP (полипропилен) или PA (полиамид)					
Обратные клапаны			RPA (усиленный полиамид) или RPP (усиленный полипропилен)					
Коллекторы			PP (полипропилен)					
Уплотнения			NBR (БНК) или EPDM (СКЭП), (витон по желанию)					
Контрольная трубка			PE (полиэтилен) или (полиамид)					
Цветовой код	Серый	Пурпурный	Зеленый	Коричневый	Черный	Красный	Желтый	Синий
Мкм	20	40	55	70	100	130	200	400
PP Диск PA (Нейлон) Диск	PP, PA	PP	PP, PA	PP, PA	PP, PA	PP, PA	PP, PA	PP

За рубежом в качестве альтернативы напорным фильтра периодического действия нередко используются фильтры динамического типа, например, непрерывного действия – *DynaSand*, разработанный компанией *Nordic Water* (рис. 3.9).

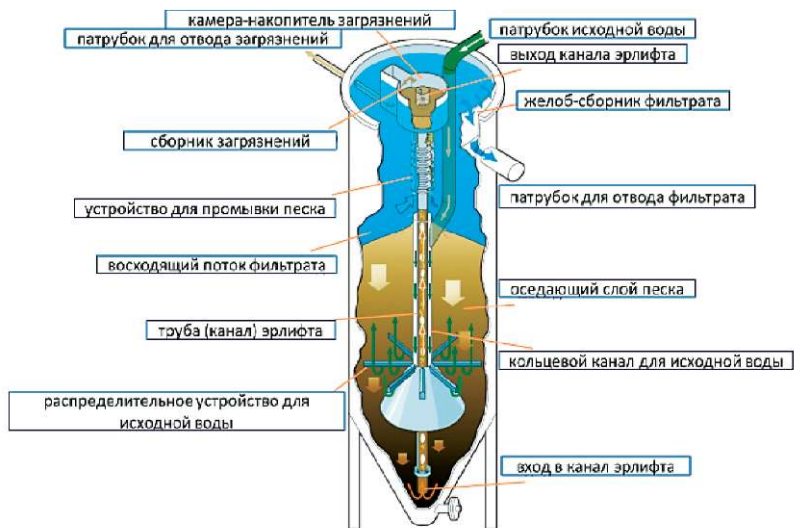


Рис. 3.9. Схема конструкции фильтра *DynaSand*

Работа фильтра *DynaSand* основана на противоточном взаимодействии дисперсной фильтрующей загрузки (песка) и очищаемой жидкости. Вода на обработку поступает через штуцер в верхней части фильтра и кольцевой зазор между центральными трубами в распределительное лучевого типа, установленный над коническим отбойником в нижней части устройства. Затем она фильтруется в направлении снизу–вверх через слой песка, оседающий в направлении сверху–вниз внутри корпуса фильтра. Очищенная от взвесей вода направляется в выпускной штуцер, установленный в верхней части аппарата. Песок, содержащий уловленные взвеси, подается из нижней части фильтра по центральной трубе посредством эрлифта в пескомойку, находящуюся сверху. Очистка песка от загрязнений начинается при его перемещении снизу–вверх по центральной трубе. Загрязненный песок направляется из выпускного штуцера эрлифта в кольцевой лабиринт промывателя, где он домывается в противотоке небольшим количеством очищенной воды. Отделившиеся взвеси сбрасываются через выпускное отверстие для промывочной воды, тогда как более крупные и тяжелые частицы песка возвращаются в песчаный слой. В результате слой песка постоянно оседает в нижнюю часть аппарата. Управление подачей сжатого воздуха для эрлифта осуществляется контроллером.

Следует отметить, что достигаемое качество фильтрата после DynaSand сопоставимо с качеством фильтрата после напорных фильтров периодического действия. А к недостаткам можно отнести габариты и тот факт, что фильтрат после DynaSand может транспортироваться только самотеком и для его перекачки необходимо задействовать дополнительную насосную станцию.

Тенденция по применению для целей водоподготовки емкостного фильтровального оборудования динамического типа нашла свое отражение и в распространении за рубежом в течение последних 25 лет (в основном в США и Канаде) фильтров типа Vortisand, выпускаемых компанией Sonitec. Схема конструкции фильтра представлена на рис. 3.10.

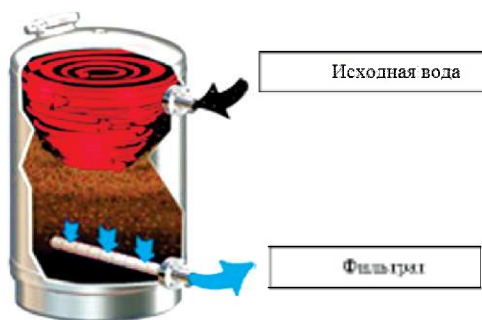


Рис. 3.10. Схема конструкции фильтра типа *Vortisand*

Характерной особенностью данного фильтра является применение тангенциального ввода обрабатываемой воды, формирующего вихревую зону над поверхностью песчаной загрузки. Благодаря вихревому движению над фильтрующей поверхностью происходит ее непрерывное обновление (регенерация) и удаляемые из воды высокодисперсные частицы остаются во взвешенном состоянии, а не блокируют фильтрующую поверхность загрузки. Это позволяет использовать в качестве загрузки песок со значительно более мелким гранулометрическим составом, чем в стандартных напорных фильтрах.

В результате фильтры *Vortisand* демонстрируют показатели задерживающей способности на уровне 0,45 мкм (что в 10–20 раз превышает возможности насыпных фильтров и сопоставимо с микрофильтрацией по достигаемому уровню разделения).

Обрабатываемая вода фильтруется через слой песка и выводится из фильтра через коллектор, размещенный в придонной зоне.

Периодически фильтр переключается на режим взрыхления обратным током фильтрата, в результате чего из него удаляются накопленные за цикл фильтрования взвеси.

Следует отметить, что интегральные показатели расхода воды на собственные нужды для фильтров типа *Vortisand* на 80% ниже, по сравнению со стандартными напорными фильтрами с аналогичными габаритами.

Указанные обстоятельства заставляют рассматривать данный вид фильтров в качестве весьма рационального оборудования для осветления воды, например, перед ионообменными установками с противоточной регенерацией.

3.3. Патронные (картриджные) фильтры

Фильтры с патронными элементами (картриджами – cartridge), изготовленные из гофрированного или плоского картона, целлюлозы, натуральных и синтетических тканей, нетканых материалов, синтетических волокон, вспененных полимеров используют обычно как фильтры тонкой очистки. Они способны задерживать частицы с размерами, начиная от субмикронных. Чтобы охарактеризовать их задерживающую способность часто используют такие показатели, как номинальный и абсолютный рейтинг. Под абсолютным рейтингом подразумевается минимальное значение характеристического размера частиц твердой фазы, которые будут гарантировано удалены данным патронным элементом, под номинальным – среднее значение диаметра в поперечном сечении порового канала в фильтрующей перегородке. На такие фильтры нельзя подавать воду с высоким содержанием взвешенных веществ из-за быстрого закупоривания пор фильтрующих элементов. Патронные фильтры могут работать как в режиме поверхностного, так и объемного (глубинного) фильтрования.

В последнюю четверть века патронные (или как их нередко именуют – картриджные) фильтры стали активно использоваться для целей промышленной водоподготовки. В большинстве случаев они применяются в сочетании с другими типами фильтровального оборудования, обеспечивая реализацию ступенчатого

принципа в достижении заданной степени очистки от взвесей, но могут использоваться и индивидуально.

Патронные фильтры характеризуются колоссальным разнообразием конструкций, определяемых широчайшей номенклатурой выпускаемых фильтрующих элементов по применяемым для этих целей материалам, их геометрическим размерам и диапазону показателей задерживающей способности. На рисунке 3.11 представлены варианты конструкций патронных фильтров, а на рис. 3.12 – фильтрующих элементов к ним.



Рис. 3.11. Примеры вариантов конструкций патронных фильтров



Рис. 3.12. Примеры вариантов фильтрующих элементов для патронных фильтров

Основной задачей при создании конструкции картриджей является развитие площади фильтрующей поверхности в единице объема аппарата, повышение качества очистки и увеличение гряземкости. Решению поставленной задачи способствует увеличение рабочей поверхности патронного элемента, например, путем гофрирования, благодаря чему также снижается гидродинамическое сопротивление и повышается производительность, а также стремление обеспечить изопористые характеристики применяемых фильтрующих материалов.

Патронные фильтры позволяют удалять взвеси с характеристическими размерами от долей микрона (т.е. на уровне возможностей микрофльтрации) до десятков микрон; достигаемые показатели производительности варьируются от нескольких дм^3 до сотен м^3 в час и определяются количеством патронных элементов, установленных в одном или нескольких аппаратах, подключенных по параллельной схеме. Подобное решение минимизирует риски, ассоциированные с масштабными переходами от пилотного оборудования к промышленным образцам.

Частота замены фильтрующих элементов, которые в подавляющем большинстве случаев являются одноразовыми, определяется характеристиками обрабатываемой среды и квалификацией разработчиков (допустимая частота замены патронных элементов для задач водоподготовки не должна превышать значения $1 \text{ раз} \cdot \text{месяц}^{-1}$).

Наряду с патронными фильтрами с одноразовыми фильтрующими элементами в энергетике и промышленности в течение последних 10 лет все чаще можно встретить аппараты с регенерируемыми патронными элементами. Такие фильтры, как правило, могут регенерироваться обратным током фильтрата, а в наиболее совершенных моделях с целью экономии потребления воды на собственные нужды применяется водо-воздушная промывка. Конструкции патронных фильтров последнего поколения позволяют использовать их, в том числе, в качестве фильтров с намывными фильтрующими слоями. Так на рисунке 3.13 показаны схема конструкции и внешний вид патронных фильтров, установленных для очистки конденсата (от взвесей и ионных примесей) на Калининской АЭС.

В практике зарубежной энергетики аналогичные технические решения находят применение не только на установках конденсатоочистки, но и для задач предподготовки.

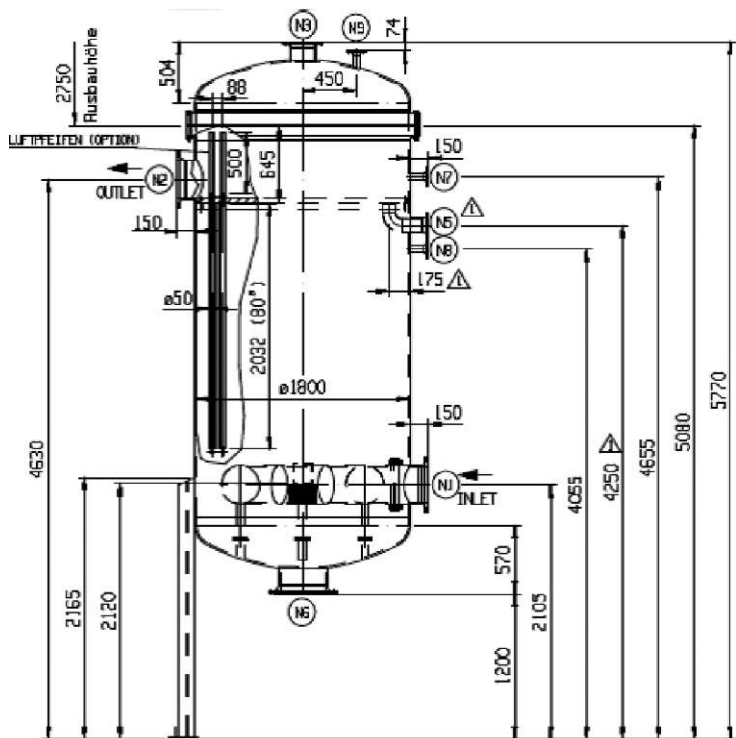


Рис. 3.13. Схема конструкции и внешний вид патронных фильтров на Калининской АЭС

3.4. Насыпные фильтры

В последние годы помимо широко известных потребителям фильтров типа ФОВ, выпускаемых заводом «Красный Котельщик» (Таганрог) диаметром от 1,0 м до 3,4 м в вариантах, как однокамерных, так и многокамерных (до 3) аппаратов, изготовленных из стали с антикоррозионными покрытиями на основе эпоксидных композиций, стали использоваться их стеклопластиковые аналоги с диаметром до 2,6 м, стальные фильтры с резиновой прокладкой, а также аппараты, изготовленные из нержавеющей стали. Типичный диапазон скоростей фильтрования насыпных (осветлительных) фильтров лежит в пределах $5-15 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Осветление добавочной и подпиточной воды фильтрованием реализуется, главным образом, за счет объемного фильтрования в насыпных *вертикальных осветлительных фильтрах* (рис. 3.14), в результате осаждения и адгезии взвесей к материалу/-ам зернистой загрузки (см. раздел 3.1).

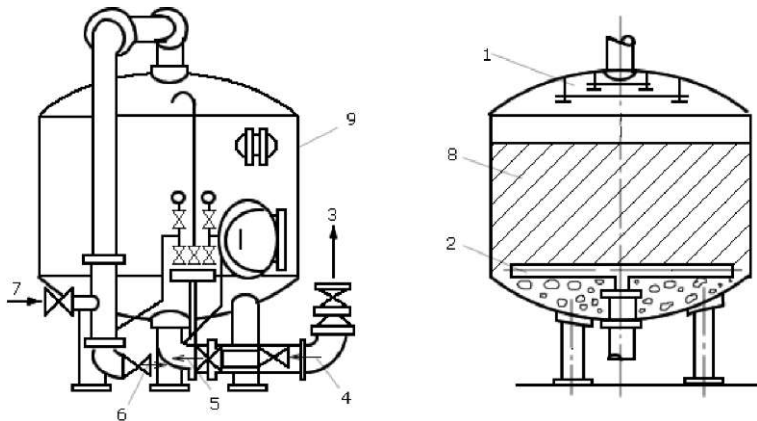


Рис. 3.14. Фильтр осветлительный вертикальный однокамерный:

- 1 – ВДРУ в виде отбойного щита; 2 – НДРУ в виде центрального коллектора с хордовыми участками; 3 – фильтрат; 4 – сжатый воздух, вода для промывки; 5 – сброс первой порции фильтрата; 6 – выход промывной воды; 7 – исходная вода; 8 – фильтрующая загрузка; 9 – корпус фильтрата

Фильтр состоит из цилиндрического корпуса с приваренными к нему эллиптическими днищами. Фильтр оснащается люками, штуцерами подачи воды на обработку и отвода фильтрата,

воздушником, пробоотборниками, фронтальной обвязкой и запорной арматурой. Внутри фильтра расположены: фильтрующая загрузка и верхнее и нижнее дренажно-распределительные устройства (ВДРУ и НДРУ), предназначенные для равномерного распределения и сбора воды по поперечному сечению фильтра.

Применяются несколько вариантов конструкции ВДРУ: в виде отбойного щита, гасящего энергию потока поступающей воды (рис. 3.14), в виде «стакана в стакане», в виде тарельчатого перелива, обращенного изливной частью вверх, в виде лучевых распределительных устройств (типов «звездочка», центрально расположенных коллекторов с хордовыми лучами, «копирующих» и «ложных днищ» – распределительных тарелок).

Варианты исполнения НДРУ аналогичны ВДРУ за исключением использования конструкций «стакан в стакане» и тарельчатого перелива.

Оба вида ДРУ, если позволяют конструктивные особенности, могут оснащаться распределительными элементами, предназначенными для повышения степени равномерности распределения потоков воды во внутреннем сечении фильтра и предотвращения выноса из него фильтрующей загрузки (рис. 3.16).

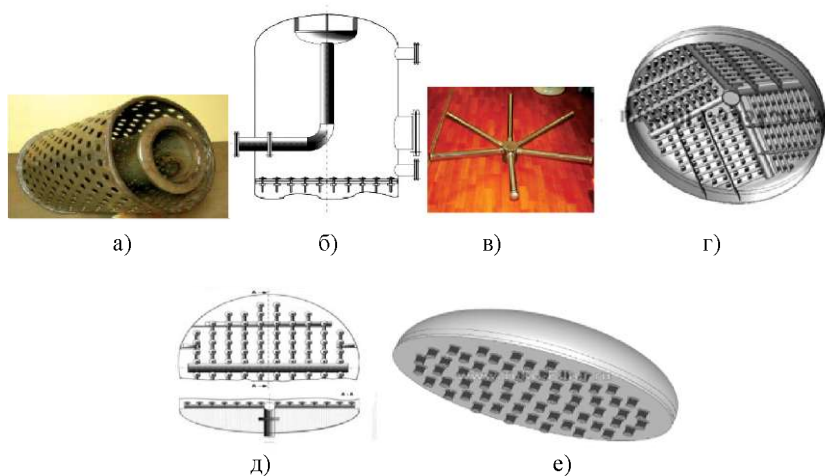


Рис. 3.15. Варианты конструкций ВДРУ:

- а) стакан в стакане; б) тарельчатый перелив; в) лучевое «звездочка»; г) лучевое копирующего типа; д) с центрально расположенным коллектором и хордовыми лучами; е) тарельчатое (ложное днище)

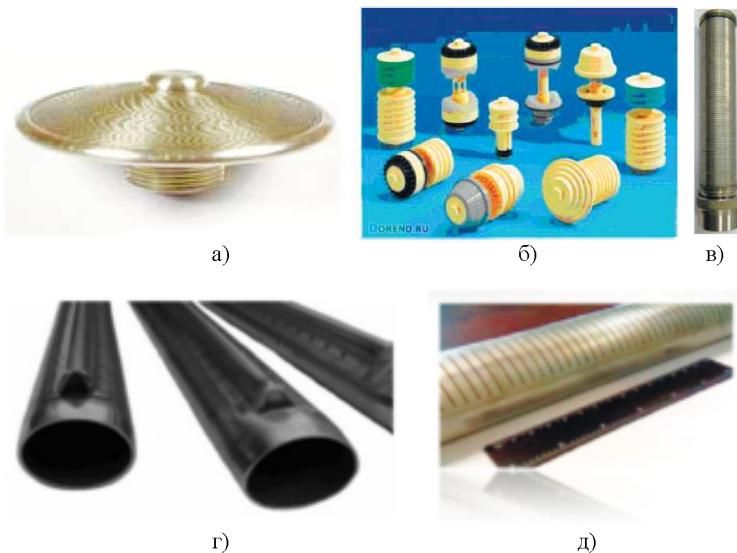


Рис. 3.16. Распределительные элементы в виде:

а) и б) – щелевых колпачков; в) устройств с проволочной навивкой;
 г) устройств желобкового типа; д) устройств просечного типа

ДРУ тарельчатого типа, оснащенные колпачковыми элементами, превосходят все остальные, из здесь перечисленных, по достигаемым показателям равномерности распределения потоков; лучевые ДРУ с центрально расположенными коллекторами и хордовыми лучами, будучи «экипированы» распределительными колпачками, хоть и уступают тарельчатым устройствам в эффективности, но зато существенно дешевле в изготовлении.

Отечественной промышленностью выпускаются вертикальные однокамерные фильтры диаметрами 1,0, 1,4, 2,0, 2,6, 3,0 и 3,4 м.

Фильтрующая загрузка насыпных фильтров должна по своему *гранулометрическому составу* соответствовать условиям поставленной задачи (обеспечивать требуемую задерживающую способность), обладать *достаточной механической прочностью* и *химической инертностью материала*. В большинстве случаев требованиям водоподготовки в энергетике удовлетворяют дробленый антрацит и кварцевый песок. При этом следует помнить,

что растворимость в воде кремнезема, составляющего основу кварцевого песка, минимальна в диапазоне значений рН 7-8, и стремительно возрастает при смещении как в кислую, так и в щелочную области. Применение антрацита сопряжено с меньшей степенью риска в части выделения из него сложноулавливаемых примесей в ионной форме в более широком диапазоне значений рН. Поэтому в практике энергетической отрасли антрацитовые загрузки используются чаще песчаных, особенно в тех случаях, когда насыпные фильтры располагаются в технологической схеме за осветлителями, работающими в режиме известкования.

Рабочая фракция зерен антрацита должна составлять 0,6–1,4 мм для однослойных загрузок. По требованию механической прочности (истирания материала в период взрыхления) годовой износ фильтрующего материала не должен превышать 2,5%.

Высота слоя фильтрующего материала в осветлительных фильтрах обычно составляет не менее 1 м. В общем случае – чем глубже слой фильтрующей загрузки, тем будет выше качество фильтра. Однако, при этом нельзя забывать, что внутри фильтра требуется обеспечить объем свободного пространства, составляющий 30–50% от объема пустого фильтра. Это так называемая «сепарационная зона» (водяная подушка), необходимая для обеспечения возможности расширения слоя при его взрыхлении и предотвращения выноса материала фильтрующей загрузки из аппарата.

Циклограмма работы осветлительных фильтров включает 3 этапа (операции):

- 1) фильтрование воды;
- 2) взрыхляющая промывка фильтрующего материала;
- 3) сброс в дренаж части фильтрата в начале операции фильтрования.

Длительность фильтроцикла $T = T_{\phi} + t_{\text{взр}}$ рассчитывается исходя из материального баланса при работе фильтра:

$$T_{\phi} \cdot Q \cdot C = f \cdot h_{\text{сн}} \cdot \Gamma, \quad (3.15)$$

где T – фильтроцикл, ч; T_{ϕ} – длительность операции фильтрования, ч; $t_{\text{взр}}$ – продолжительность взрыхляющей промывки, ч; Q – расход обрабатываемой воды (расчетная производительность), $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; C – концентрация взвесей, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; f – сечение фильтра, м^2 ; h – высота слоя, м; Γ – удельная грязеемкость фильтрующего материала, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Показатель грязеемкости в идеальном случае является экспериментально установленной величиной для конкретных условий эксплуатации. Более рациональным для практических целей является использование величины допустимой удельной нагрузки по взвесям на площадь сечения фильтра, определяемой как $H_d = Q \cdot C \cdot T_\phi / f$ поскольку все виды фильтровального оборудования подбираются для решения поставленных задач, исходя из обеспечения необходимого значения именно площади фильтрующей поверхности.

Тогда уравнение (3.15) примет вид:

$$T_\phi = \frac{f \cdot H_d}{Q \cdot C}. \quad (3.16)$$

На практике значение T_ϕ определяется либо по достижении предельно допустимого содержания взвесей в фильтрате (посредством непрерывного контроля его качества или периодическим отбором проб на показатели мутности/прозрачности/концентрации взвешенных веществ), либо по возрастанию перепада давления на фильтре до установленного значения в условиях сохранения постоянства производительности оборудования (т.е. скорости фильтрования).

По завершении операции фильтрования фильтр отключают на регенерацию (промывку) для удаления задержанных ВВ.

В тех случаях, когда качество воды, подаваемой на фильтры, и ее расход характеризуется исключительной стабильностью, иногда руководствуются значением T_ϕ , установленным экспериментально в процессе эксплуатации.

Основной операцией промывки является подача воды обратным током, т.е. в направлении «снизу вверх». Интенсивный поток промывочной воды, поднимаясь, разрыхляет и взвешивает весь материал фильтрующего слоя, расширяющегося при этом на 40–50%. Перевод фильтрующего материала во взвешенное состояние сопровождается интенсивным перемешиванием его зерен. В результате взаимодействия (столкновений и трения) зерен между собой, со стенками и элементами внутренних конструкций фильтра, а также под воздействием гидродинамического напора, возникающего за счет разницы скоростей движения жидкой и твердой фаз при взрыхлении фильтрующего слоя, накопленные в процессе фильтрования взвеси и разрушенные зерна фильтрующей

загрузки переводятся во взвешенное состояние и выводятся из фильтра с отработанной промывной водой.

Скорость воды при взрыхляющей промывке характеризуется интенсивностью промывки ($i_{\text{пр}}$), $\text{дм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ под которой подразумевают секундный расход воды в дм^3 через 1 м^2 площади сечения фильтра. Интенсивность промывки должна обеспечивать вымывание накопившегося осадка и измельченного фильтрующего материала, но не вынос его рабочих фракций.

Значение интенсивности промывки зависит от типа материала, размера его зерен и обычно составляет для антрацита $10\text{--}12 \text{ дм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а для более тяжелого кварцевого песка – $15\text{--}18 \text{ дм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Расчетная продолжительность промывки ($t_{\text{взр}}$) составляет $15\text{--}30$ мин. Объем воды, расходуемой на взрыхление насыпных фильтров ($V_{\text{взр}}$), определяется по формуле:

$$V_{\text{взр}} = f \cdot i_{\text{пр}} \cdot i_{\text{взр}} \cdot \frac{60}{1000} \quad (3.17)$$

По окончании водной промывки первый мутный фильтрат в течение $5\text{--}10$ мин сбрасывается в дренаж или в бак, в котором собираются также воды взрыхления. Для экономии воды промывочные воды вместе со шламом и первые порции фильтрата из бака могут равномерно в течение суток откачиваться насосом и подаваться в осветлитель.

Водной промывке может предшествовать обработка фильтрующего материала сжатым воздухом после спуска водяной подушки (опорожнения фильтра до уровня высоты слоя загрузки) или водовоздушная промывка при одновременной подаче через НДРУ сжатого воздуха и взрыхляющей воды. Оптимизация режима регенерации насыпных фильтров проводится обычно в ходе пуско-наладочных работ перед приемкой оборудования ВПУ в эксплуатацию.

Как правило, при эксплуатации насыпных фильтров фильтрование реализуется при линейной скорости подачи воды, рассчитанной для поперечного сечения пустого аппарата, от 5 до $10 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Традиционно считалось, что при использовании осветлителей на стадии предочистки, допускаются более высокие значения скорости фильтрования, чем без предварительной обработки. Однако, необходимо уточнить, что оптимальное значение скорости фильтрования зависит не только от характеристик обрабатываемой воды, но и от конструктивных особенностей применяемых фильтров:

например, чем выше эффективность ДРУ – тем меньшим может быть значение линейной скорости подачи воды, что, в свою очередь, будет положительно сказываться на качестве фильтра.

На ВПУ большой производительности для уменьшения размеров площади установки и экономии металла применяют двух- и трехкамерные фильтры (рис. 3.17) диаметром 3,4 м. Камеры в таких фильтрах работают параллельно. Несмотря на наличие анкерных труб, на практике далеко не всегда удается добиться одинакового гидравлического сопротивления и, соответственно, расходов потоков через все камеры фильтра. Особенно остро эта проблема стоит при взрывлении.

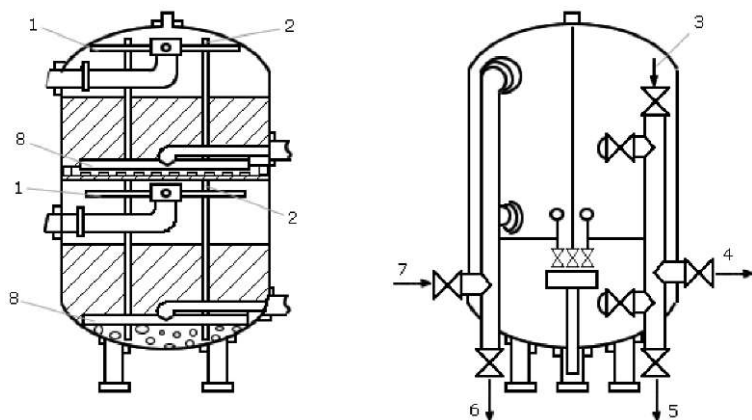


Рис. 3.17. Двухкамерный осветлительный фильтр:

- 1 – ВДРУ; 2 – анкерная труба для выравнивания давления между камерами;
3 – подвод промывной воды; 4 – выход фильтра;
5 – сброс первых порций фильтра; 6 – выход промывной воды;
7 – обрабатываемая вода; 8 – НДРУ

В осветлительных фильтрах насыпного типа, предназначенных для очистки конденсата турбин и возвратных производственных конденсатов от продуктов коррозии Fe и Cu, могут применяться в качестве загрузки сульфуголь при температуре конденсата не выше 50°C, либо сильнокислотные катиониты при температуре до 100°C. Скорость фильтрования конденсата принимается 30 м^ч⁻¹ для сульфугогля и 50–200 м^ч^{-1*} для сильнокис-

* Строго говоря, в рассматриваемом случае скорость подачи обрабатываемого конденсата должна выражаться в объеме воды, приходящейся на едини-

лотных катионитов (в зависимости от granulometрии, кинетических характеристик и прочностных показателей применяемых ионообменных смол).

Обработка вод и конденсатов, содержащих нефтепродукты (масло, мазут), на заключительной стадии производится методом двухступенчатого фильтрования на насыпных фильтрах. При этом в фильтры 1-й ступени, загружают дробленый антрацит, а в сорбционные фильтры 2-й ступени – активированный уголь. Скорость фильтрования $5-8 \text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$ (рис. 3.18). Фильтры 1-й ступени способны снизить содержание нефтепродуктов от $10-15 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$, до $2-4 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$, 2-ой ступени – от $2-4 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ до $\pm 0,5 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$, что позволяет использовать очищенную воду повторно в цикле ТЭС.

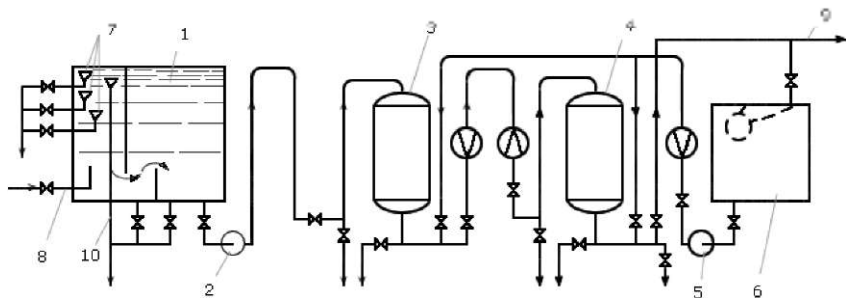


Рис. 3.18. Принципиальная схема очистки вод от нефтепродуктов:

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

Схемные решения, приведенные на рис. 3.18, оставляют без ответа вопросы, связанные с утилизацией промывных вод осветлительных и сорбционных фильтров, а также самих фильтрующих загрузок. Но рассмотрение указанных вопросов выходит за рамки темы, анализируемой настоящим изданием.

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

пу объема слоя загрузки в час, $\text{м}^3\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{ч}^{-1}$, поскольку принимаются во внимание кинетические характеристики ионов

3.5. Фильтрация в условиях контактной коагуляции

Создавая новые ВПУ, потребители стремятся минимизировать капитальные и эксплуатационные затраты в том числе и на стадии предочистки и отказываются от использования осветлителей. Но требования к обеспечению снижения концентрации органических, взвешенных веществ и цветности сырой воды остаются актуальными. Поскольку зернистые фильтрующие материалы не задерживают коллоидные частицы, для получения фильтрата высокого качества необходимо осуществить коагуляцию перед фильтрованием. В этом случае иногда применяют контактную коагуляцию на насыпных осветлительных фильтрах. В рассматриваемом процессе используемые дозы коагулянта меньше, чем для полной нейтрализации отрицательного заряда коллоидных частиц, так как поверхность фильтрующей среды выполняет функцию контактного устройства, способствующего созданию условий для взаимодействия между частицами (отсюда и происходит название метода – контактная коагуляция). Как правило, при использовании в качестве коагулянта сернистого алюминия оказывается достаточной его доза в $10\text{--}12 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$ (максимально до $15 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$) с добавлением при необходимости нейтрализующих реагентов для корректировки pH и оптимизации процесса хлопьеобразования. Введение органических флокулянтов позволяет продлить фильтроцикл за счет укрупнения частиц, образующих осадок, и усиления их адгезии к зернам фильтрующего материала, что может способствовать значительному улучшению качества фильтрата. Но одновременно сопряжено с риском резкого сокращения фильтроциклов (за счет ускоренного формирования отложений в поровом пространстве верхнего слоя фильтрующей загрузки), а так же из-за попадания избытка флокулянта на последующие стадии обработки воды в технологической схеме ВПУ.

Собственно фильтрующая загрузка, в которой поток ламинарен, может действовать как флокулятор, обеспечивая образование микрофлокул, поэтому применение больших доз вспомогательных флокулянтов не всегда оправдано.

Катионные полиэлектролиты благодаря их положительному заряду и молекулярной структуре могут действовать одновре-

менно и как флокулянты, обладая преимуществом, обусловленным образованием осадка меньшего объема.

Выбор скорости фильтрования в такой технологии обусловлен природой загрязняющих примесей, их концентрацией в исходной воде, требуемой степенью очистки, свойствами фильтрующей загрузки и применяемого коагулянта.

Для выяснения работоспособности и оптимизации параметров процесса контактной коагуляции отработка ее режима в реальных условиях эксплуатации является несложным условием!

При расчетах технологических схем и выборе фильтров обычно ориентируются на значения рабочей скорости фильтрования воды в пределах $7-10 \text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$.

В тех случаях, когда речная вода с переменным содержанием взвешенных веществ предназначена для промышленного потребления, на стадии предочистки контактная коагуляция на осветлительных фильтрах может сочетаться с мембранными методами разделения (микро- и ультрафильтрацией). Например, НПК «Медиана-Фильтр» разработала и внедрила на Ставропольской ГРЭС установку производительностью до $300 \text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ для предварительной очистки поверхностной воды перед обратным осмосом, в которой используется контактная коагуляция в сочетании с фильтрованием на многослойных осветлительных фильтрах и ультрафильтрацией.

В качестве примера реализации контактной коагуляции на осветлительных фильтрах подробно рассмотрим схему осветления Москворецкой воды на ГЭС-1 ОАО «Мосэнерго», выполненную на основе рекомендаций австрийской фирмы *Arwag*.

Установка фильтрования производительностью $600 \text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ состоит из пяти двухкамерных многослойных осветлительных фильтров типа ФОВ-2К-3,0-0,6-АР высотой 8600 мм. Управление эксплуатацией установки осуществляется в автоматическом режиме программно-техническим комплексом (ПТК) на основе логических программ с операторской станции ВПУ; при работе в ручном режиме необходимые переключения арматуры по месту обеспечиваются дистанционно при помощи ключей управления в пневмошкафах. В условиях автоматического режима параметры процессов выводятся на монитор в виде тренда аналоговых сигналов (расход, температура, мутность, рН и др.).

Комплектование фильтровальной установки арматурой с пневмо- и ручным приводом, трубопроводами обвязки фильтров, фильтрующими колпачками, приборами КИПиА, перекачивающими и дозирующими насосами, фильтрующими материалами осуществлялось фирмой *Arwag*.

Фильтрующая загрузка в каждом фильтре по ходу обрабатываемой воды сверху-вниз состоит из 3 слоев: гидроантрацита с высотой 1,2 м, кварцевого песка – 0,6 м и опорного слоя кварцевого песка – 0,3 м. Помимо фильтров установка укомплектована узлом дозирования сульфата алюминия, узлом взрыхляющей промывки фильтров воздухом и водой, узлом откачки сточных вод. Расчетная производительность каждого из осветлительных фильтров составит $65\text{--}100\text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ при содержании взвешенных веществ $9\text{--}30\text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ и соответствующей ориентировочной длительности фильтроцикла 48 или 24 ч. Расчетная доза коагулянта составляет $0,05\text{--}0,1\text{ мг}\cdot\text{экв}\cdot\text{дм}^{-3}$ и контролируется ручным анализом по снижению щелочности воды.

В паводковый период переходят на питание водой из городского водопровода, при этом дозирование коагулянта ведется в ручном режиме, а в бак взрыхления осветлительных фильтров также направляется водопроводная вода. Данное обстоятельство лишний раз свидетельствует о том, что технические решения, основанные на применении контактной коагуляции, могут оказаться весьма «капризными» при эксплуатации и требуют исключительно «тонкой» настройки всего комплекса режимно-технологических параметров: начиная от определения оптимальных доз и точек ввода коагулянта и заканчивая гранулометрией фильтрующей загрузки и значением скорости фильтрования.

Логическая программа взрыхляющей промывки осветлительного фильтра включает: первую водную промывку в течение 3,5 мин с расходом $350\text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$, снижение уровня воды в фильтре – 4 мин, взрыхление воздухом – 5 мин, вторую водную промывку – 5 мин, осаждение слоя – 4 мин, сброс первой порции фильтрата – 5 мин.

При содержании взвешенных веществ в осветленной воде свыше $5\text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ по показаниям мутномера происходит срабатывание звуковой и световой сигнализации, а при достижении перепада давления на фильтре $1\text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$ проводится его внеочередное взрыхление.

3.6. Очистка конденсатов электромагнитными фильтрами

Для удаления из турбинного конденсата ферромагнитных продуктов коррозии Fe на мощных энергоблоках ТЭС и АЭС используются *электромагнитные фильтры* (ЭМФ) единичной производительностью $1000 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 3.19).

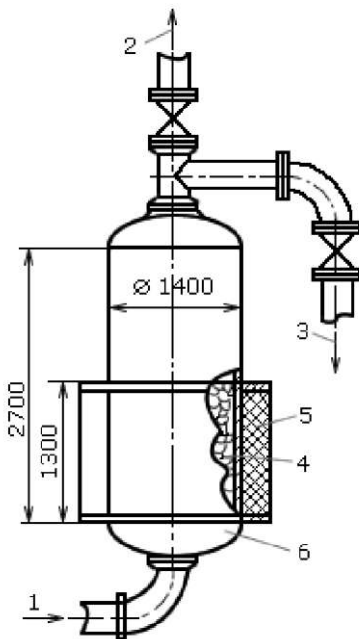


Рис. 3.19. Схема электромагнитного фильтра:

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

Корпус ЭМФ заключен в электромагнитную катушку по высоте, равной слою загрузки. Обезжелезивание конденсата в ЭМФ происходит вследствие намагничивания загрузки, состоящей из стальных шариков диаметром 6–7 мм, и задержания в ней частичек ферромагнитных оксидов железа и шпинелей, которые откладываются в поровом пространстве вокруг магнитных полюсов контактирующих шариков.

При работе фильтра исходный конденсат под давлением до 1,0 МПа поступает на обработку в ЭМФ, проходит снизу вверх через слой загрузки и отводится из фильтра при номинальной скорости фильтрования до $1000 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$ при потере давления 0,13 МПа. В процессе эксплуатации фильтра проводится контроль степени обезжелезивания конденсата, которая достигает 50–90% при остаточном содержании Fe менее $5 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Емкость ЭМФ по железу составляет около $2 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ загрузки при ее массе 6500 кг в ЭМФ-1.1-1.0/1000. По окончании рабочего цикла ЭМФ отключается на промывку, которая происходит в следующем порядке (рис. 3.20):

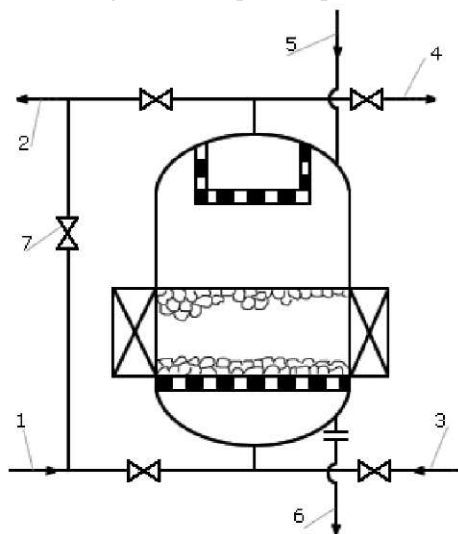


Рис. 3.20. Схема трубопроводов электромагнитного фильтра:

- 1 – подвод исходного конденсата; 2 – отвод отработанного конденсата;
- 3 – подвод промывочной воды; 4 – отвод промывочной воды;
- 5 – загрузка шариков; 6 – выгрузка шариков; 7 – байпас
- открывают байпасную задвижку 7 и закрывают задвижки 1 и 2;
- с катушки снимают электрическое напряжение для размагничивания шариковой загрузки;
- открывают задвижки 3 и 4, и фильтр в течение двух минут промывается водой в направлении снизу вверх с расходом $800\text{--}1400 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$;
- по окончании отмывки закрывают задвижки 3 и 4;
- на катушку подают электрический ток;

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

Управление технологическим режимом ЭМФ осуществляется устройствами автоматики и питания.

Электромагнитная катушка рассчитана на создание магнитного поля номинальной напряженностью $150000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}$. Для большей безопасности ЭМФ должен быть огражден на расстоянии не менее 0,5 м, при этом напряженность магнитного поля за ограждением будет меньше допустимой ($8 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$). Устройства автоматики и питания со щита 380 В устанавливаются на расстоянии не менее 5 м.

3.7. Очистка конденсатов на намывных фильтрах

Как уже отмечалось, турбинный и производственный конденсаты загрязняются оксидами железа и меди, образующимися в результате коррозии трубопроводов, баков, конденсаторов и теплообменников. Оксиды и гидроксиды Fe находятся в конденсате преимущественно в форме взвешенных веществ (в том числе и коллоидов). 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 энергооборудования концентрация продуктов коррозии в конденсатах может достигать $100\text{--}1000 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$, снижаясь в период стабильной эксплуатации до $10\text{--}30 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ при нормируемом их значения $2\text{--}10 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Для очистки конденсатов наряду с насыпными применяются также *намывные фильтры*, в конструкции которых предусмотрена реализация принципа пленочного фильтрования в слоях толщиной 3–5 мм, создаваемых тонкодисперсным материалом с размером частиц 30–100 мкм. Таким материалом является *фильтроперлит* – порошкообразный материал, полученный измельчением технического *перлита* – минерала горного происхождения, состоящего из оксидов кремния и алюминия.

Конструктивно намывной фильтр (рис. 3.21) состоит из цилиндрического корпуса (1) с коническим днищем. Объем фильтра разделен трубной доской (2) на нижнюю и верхнюю ча-

сти. К трубной доске по всей ее поверхности с шагом около 100 мм снизу подсоединены поддерживающие намытый слой полые фильтрующие элементы (3). Поток обрабатываемой воды, подаваемой снизу, проходит в рабочем цикле 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.

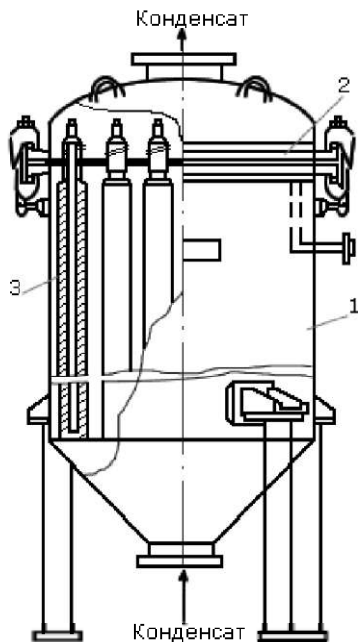


Рис. 3.21. Намывной фильтр

Работа установки с фильтром намывного типа (рис. 3.22) осуществляется посредством четырех последовательно проводимых операций:

- приготовление суспензии высокодисперсного фильтрующего материала;
- намыв фильтрующего слоя;
- фильтрование;
- смыв отработавшего фильтрующего слоя вместе с задержанными примесями.

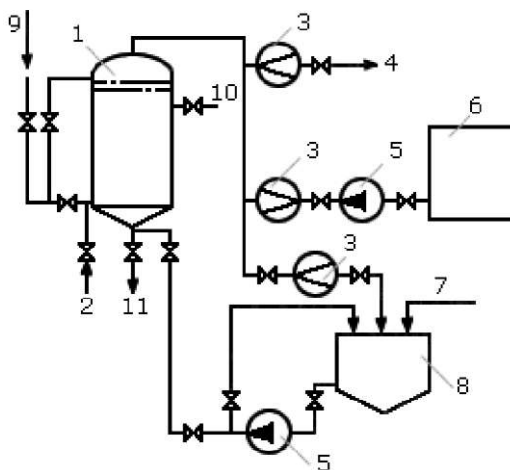


Рис. 3.22. Схема установки с намывным фильтром:

- 1 – намывной фильтр; 2 – сжатый воздух; 3 – расходомер; 4 – фильтрат;
 5 – насос; 6 – бак промывочной воды; 7 – конденсат;
 8 – емкость для приготовления суспензии фильтрующего материала;
 9 – конденсат на обработку; 10 – воздушник; 11 – дренаж

Перед намывом в мешалке готовят суспензию порошкообразного фильтрующего материала (кроме перлита могут использоваться также кизельгур, диатомит, дробленая целлюлоза, смесь порошкообразных ионитов) концентрацией $3 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Концентрация суспензии зависит от характеристик намываемого материала и фильтрующих элементов. В общем случае, чем выше допустимая концентрация суспензии, тем быстрее будет сформирован намывной слой. Приготовленную суспензию подают циркуляционным насосом на фильтрующие элементы до переноса всего количества фильтрующего материала, о чем судят по полному осветлению воды, возвращенной из фильтра в емкость для приготовления. Расход порошкообразного фильтрующего материала определяется количеством, необходимым для формирования намывного слоя толщиной 3–5 мм на поверхности фильтрующих элементов.

Очистку воды на намывных фильтрах производят при скорости фильтрования $5\text{--}10 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$. Во время работы фильтра контролируют перепад давления на фильтрующем слое и концентрационные характеристики удаляемых компонентов: продуктов коррозии и/или лимитируемых ионов на входе и выходе из фильтра. Фильтр отклю-

чается на регенерацию либо по достижении заданного перепада давления, либо по предельно допустимой концентрации удаляемых ионов в фильтрате. Удаление отработанного намывного слоя проводят обратным током воды, сжатого воздуха (за счет импульсной подачи) и/или водо-воздушной смеси в направлении от внутреннего канала фильтрующего элемента к его внешней поверхности. Для интенсификации процесса удаления отработанного слоя фильтрующие элементы могут, если это предусмотрено конструкцией фильтра, подвергаться вибрационному воздействию (встряхиванию). Смытый материал отводится из нижней конусообразной части фильтра в дренаж, так как используются однократно. На очищенные фильтрующие элементы наносится свежий намывной слой.

Многолетний промышленный опыт эксплуатации намывных фильтров накоплен на:

– Ленинградской АЭС, где они используются в системах байпасной очистки вод реактора и контура СУЗ, для очистки замасленных вод взрыхления; эксплуатация перлитных намывных фильтров позволила поддерживать концентрацию продуктов коррозии в очищенном конденсате не более $5 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$, а масла – около $0,1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$;

– Калининской АЭС – для конденсатоочистки на 4-м энергоблоке.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите и поясните механизмы фильтрования, наблюдаемые при работе осветлительных фильтров различных типов.

2. Принимая диаметры зерна фильтрующего материала: а) 1,0 мм, б) 0,4 мм и в) 0,04 мм, а размер удаляемых ВВ – 20 мкм, оцените расчетом для каждого из типов загрузки механизм фильтрования.

3. Назовите стадии, из которых состоит процесс удаления ВВ при объемном фильтровании.

4. Какие требования предъявляются к фильтрующим материалам?

5. Какими методами удаляются задержанные примеси из насыпных фильтров?

6. В чем состоит отличие принципов действия ЭМФ от фильтров, загруженных дробленным антрацитом?

7. Какие показатели контролируются при работе намывных фильтров?

8. Почему фильтр для очистки воды от ВВ называется напорным осветлительным фильтром?

9. Что означает понятие «удельная грязесемкость загрузки»? Использование какого понятия, несущего аналогичную смысловую нагрузку, является более корректным для оценки работоспособности насыпного осветлительного фильтра?

10. Что общего и в чем различия конструкций и принципов работы насыпного и намывного фильтров? Что такое – скорость фильтрования воды на осветлительном фильтре?

11. Чем определяется скорость фильтрования воды?

12. По значениям каких параметров судят о необходимости выключения осветлительного фильтра из работы? Как регенерируют фильтрующий материал?

13. Влияет ли концентрация ВВ в обрабатываемой воде на показатель допустимой удельной нагрузки фильтра? На объем обработанной воды?

14. Какие показатели качества воды изменяются при обработке воды на осветлительном фильтре?

15. Можно ли заменить осветление природной воды в осветлителях обработкой на осветлительных фильтрах?

16. Фильтровальная установка, оборудованная шестью осветлительными фильтрами диаметром 3 м, работает с постоянной производительностью, равной $190 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. При остановке одного фильтра на промывку производительность работающих фильтров нужно увеличить, чтобы компенсировать недостатки в воде. Определить производительность одного фильтра при работе шести и пяти фильтров и скорость фильтрования в том (а) и в другом (б) случае. Ответ: а) $31,7 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; $4,45 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$; б) $38 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; $5,35 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$.

17. Определить суточный расход воды на промывку восьми осветлительных фильтров диаметром 3 м, которыми оборудована фильтровальная установка, производительность которой при работе всех фильтров равна $280 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Интенсивность промывки $12 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, время промывки 6 мин, число промывок в сутки 2. Ответ: $498,6 \text{ м}^3 \cdot \text{сутки}^{-1}$, или $20,4 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$


Глава 4. ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДАМИ ИОННОГО ОБМЕНА


4.1. Общие сведения об ионитах и закономерностях ионообменных процессов

Рассмотрев технологии удаления из природных вод и конденсатов ВВ, отметим, что предварительной очистки воды недостаточно, чтобы ее качество соответствовало требованиям, предъявляемым к добавочной воде для котлов и подпиточной для тепловых сетей. Основная стадия обработки воды, связанная с корректировкой ее ионного состава, вплоть до полного удаления растворенных примесей, может быть реализована ионным обменом, а также мембранными или термическими методами.

Сущность *ионного обмена* заключается в способности специальных материалов (ионитов) корректировать ионный состав обрабатываемой воды. *Иониты* (ионообменные смолы) представляют собой нерастворимые высокомолекулярные вещества, которые благодаря наличию в них специальных функциональных групп способны к реакциям ионного обмена. Другими словами, иониты способны обмениваться ионами с обрабатываемым раствором, поглощая из него нежелательные положительно и/или отрицательно заряженные ионы и одновременно выделяя в эквивалентных количествах ионы, чье присутствие в растворе не лимитируется.

По знаку заряда обмениваемых ионов различают *катиониты* и *аниониты*. Способность ионитов к обмену ионами с раствором определяется их строением. Иониты состоят из нерастворимой твердой основы (матрицы), получаемой чаще всего путем

сополимеризации исходных продуктов: стирола ( –

$\text{CH} = \text{CH}_2$) и дивинилбензола ($\text{CH}_2 - \text{CH} -$  – $\text{CH} - \text{CH}_2$), до-

бавляемого для поперечной сшивки линейного полистирола. Процессы изготовления ионитов методами сополимеризации представлены схематично на рис. 4.1.



Рис. 4.1. Технология производства ионитов методом сополимеризации:

- а) стадии технологического процесса;
б) схема реализации стадии сополимеризации

Полученная в форме зерен пространственная сетка углеводородных цепей – матрица (рис. 4.2) при помещении ее в воду способна увеличивать свой объем в 1,1–2,0 раза за счет взаимодействия с полярными молекулами H_2O , что, после завершения синтеза и превращения матрицы в ионит, обеспечивает возможность взаимной диффузии обмениваемых ионов.

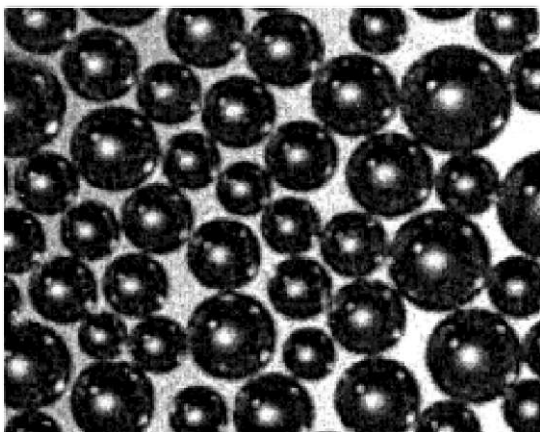


Рис. 4.2. Зерна сополимера – матрицы ионитов

Некоторые типы ионитов получают методом поликонденсации, например, анионит марки АН-31. В процессе поликонденсации ионит получается вначале в форме монолита, который затем

раздробляют, в результате чего зерна такого ионита имеют неправильную форму, пронизаны микротрещинами и имеют меньшую механическую прочность и осмотическую стабильность.

Полученную матрицу обрабатывают химическими реагентами, прививая к ней специальные *функциональные группы*, которые замещают в бензольных кольцах ионы водорода и способны к диссоциации в растворах (рис. 4.3). В структуре матрицы находятся обладающие зарядом части функциональных групп. Их ионы носят название *потенциалообразующих*. Заряд каркаса компенсируется зарядом ионов противоположного знака, называемых *противоионами* (рис. 4.4). Противоионы образуют подвижный диффузный слой вокруг матрицы и могут заменяться другими ионами с зарядом того же знака. Возникновение потенциалообразующих – и противоионов может происходить не только за счет диссоциации функциональных групп (например, $-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow -\text{SO}_3^- + \text{H}^+$), но и за счет адсорбции функциональными группами из раствора каких-либо других ионов с аналогичным знаком заряда (например, $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$). Обычно матрицу с фиксированными ионами обозначают символом R , а противоион – химическим символом, например, $R\text{Na}$ – катионит с обменным ионом (противоионом) натрия, а ROH – анионит с обменной гидроксильной группой. С использованием таких символов типичная реакция обмена катионами на катионите записывается как

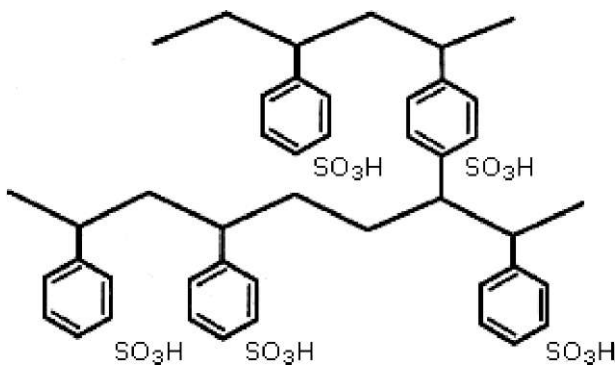
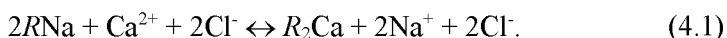


Рис. 4.3. Структура матрицы ионита с привитыми функциональными сульфогруппами на бензольные кольца

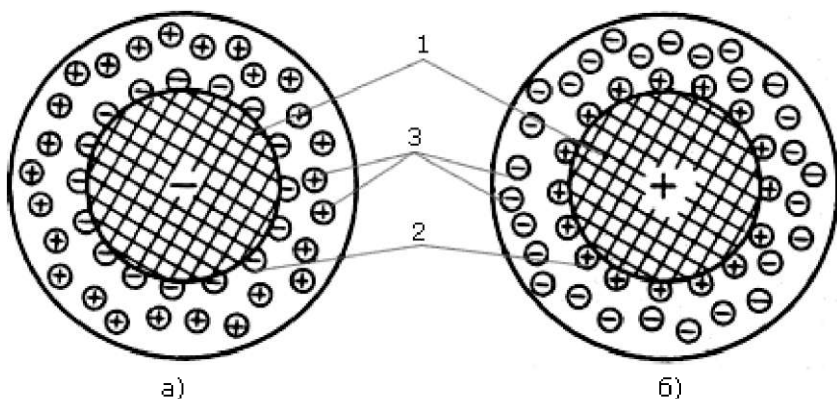
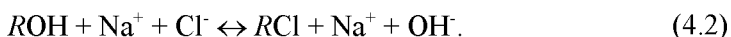


Рис. 4.4. Структура элемента объема ионитов:
а – катионит; б – анионит; 1 – матрица; 2 – потенциалообразующие фиксированные ионы; 3 – ионы диффузного слоя

Реакция (4.1) характерна для умягчения воды сильнокислотным катионитом в натриевой форме. Катионит преимущественно поглощает из раствора противоионы, обладающие большей степенью сродства к его потенциалообразующим ионам, чем ионы Na^+ . Т.е. осуществляется обмен с раствором, например, ионов жесткости (кальция и магния) на ионы натрия. Если рассмотреть аналогичный процесс для сильноосновного анионита и выразить его в виде реакции обмена анионами, то получим:



Учитывая изложенное, иониты можно представить как твердые электролиты, неподвижный каркас которых представляет одну их часть, а подвижные противоионы – другую. Следовательно, реакция ионного обмена подчиняется правилам, действующим для реакций обычных электролитов, а именно, правилам эквивалентности обмена ионов и обратимости этого процесса. Кроме того, в ионообменной технологии большую роль играют способность к преимущественной (в зависимости от степени сродства к потенциалообразующим ионам матрицы) сорбции одних ионов по сравнению с другими, получившая название селективности (избирательности) и скорость установления ионообменного равновесия (кинетика ионного обмена).

Под эквивалентностью обмена подразумевается тот факт, что понижение концентрации какого-либо иона в растворе в результате его сорбции ионитом сопровождается эквивалентным повышением концентрации другого иона, поступающего в раствор из ионита, что является следствием закона электронейтральности. Использование этой закономерности позволяет рассчитывать массовые концентрации примесей в системе «ионит – раствор».

Обратимость процессов обмена ионов позволяет многократно использовать иониты в технологии обработки воды, что иллюстрируется реакциями ионного обмена (4.1) и (4.2).

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

При обработке многокомпонентного раствора, каким является природная вода, большое значение имеют *показатели селективности* сорбции ионитами одних ионов по сравнению с другими. Причиной селективных свойств ионообменных смол являются, как уже указывалось выше, отличия степени сродства различных противоионов к потенциалообразующим, обусловленные разными значениями энергии притяжения матрицей ионов, находящихся в растворе, и зависящей от величины радиуса сорбируемого иона и его заряда. Последнее положение вытекает из закона Кулона, если иметь в виду, что сорбируемые противоионы непосредственно взаимодействуют с противоположно заряженными потенциалообразующими ионами, фиксированными на матрице. С уменьшением радиуса возрастает энергия притяжения, но необходимо учитывать, что ионы, взаимодействующие с ионитами, находятся в растворе в гидратированном состоянии, т.е. окружены прочно связанной с ними оболочкой из дипольных молекул воды, диаметр которых составляет примерно 0,276 нм.

Известно, что в пределах каждой основной подгруппы периодической системы элементов радиусы ионов возрастают с увеличением атомной массы элемента. С изменением радиуса ионов изменяется и степень их гидратации, уменьшаясь с его возрастанием, что можно, например, видеть в табл. 4.1.

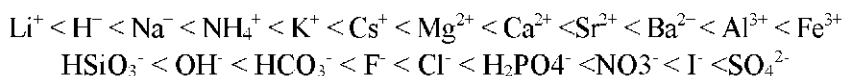
Радиусы и гидратация ионов щелочноземельных металлов

Показатель	Ионы			
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Радиус иона, 10 ⁻¹⁰ м	0,78	1,06	1,27	1,43
Число молекул H ₂ O, гидратирующих ион (по Реми)	14	10–12	8	4

Из таблицы следует, что минимальный радиус в гидратированном состоянии имеет ион Ba²⁺. Фактически в ионообменных процессах селективность по этим ионам полностью отвечает вытекающему из указанного в табл. 4.1. соотношения радиусов: максимальная для щелочноземельных металлов селективность наблюдается по ионам Ba²⁺, минимальная - по ионам Mg²⁺.

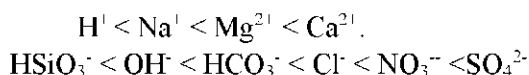
С увеличением заряда иона (т.е. при повышении его валентности) по закону Кулона возрастает энергия притяжения его противоположно заряженной твердой фазой. Поэтому с ростом валентности ионов степень селективности их сорбции ионитами также увеличивается. Следовательно, трехвалентные ионы активнее (быстрее, преимущественно) сорбируются ионитами по сравнению с двух- и одновалентными, а двухвалентные, соответственно, будут пользоваться предпочтением относительно одновалентных.

Ряды селективности наиболее важных в практике водоподготовки ионов имеют следующий вид:



Для сильноосновных (сильнодиссоциирующих, сильнофункциональных) анионитов селективность по иону гидроксила выше, чем силикат-иону, а анионы слабых кислот удаляются анионитами хуже, чем анионы сильных кислот.

Показатели селективности основных ионов, содержащихся в природных водах, могут быть представлены следующими рядами:



Уравнение (4.3) применимо только к равновесному состоянию системы ионит – раствор, достигаемому, например, при тщательном перемешивании и выдержке смеси/суспензии в лабораторном стакане. В производственных условиях, когда раствор фильтруется через слой ионита, равновесия не достигают из-за влияния кинетических факторов, т.е. *скорости ионного обмена*. Понятия, связанные со скоростью обменных процессов, можно проиллюстрировать с помощью рис. 4.6, на котором показана схема взаимодиффузии на зерне ионита в H-форме при обмене в динамических условиях на ионы натрия. Зерно RH окружает статический слой раствора, известный как пленка Нернста (пограничный слой), толщина которой пропорциональна радиусу зерна и в среднем составляет от 10^{-2} до 10^{-3} см. В пограничном слое перенос ионов происходит только за счет диффузии. Перенос ионов из ядра потока раствора к пограничному слою (внешняя диффузия) происходит за счет конвекции или гидродинамических факторов. Диффузия в пленке, внешняя и внутренняя диффузия в зерне ионита протекают с разными скоростями, и каждая из них может выступать в роли лимитирующей стадии процесса ионообмена.

При этом, если скорость конвективной диффузии определяется исключительно гидродинамической обстановкой и абсолютно не зависит от свойств ионитов, то скорости пленочной и «внутренней» диффузии наоборот, находится в прямой зависимости от концентрации удаляемых компонентов в исходном растворе и его температуры, а также и от характеристик ионообменной смолы, а именно от ее рецептуры и гранулометрического состава. Такие факторы, как тип активной группы, тип противоиона, степень сшивки ионита, наряду с размером удаляемого иона и его валентностью непосредственно влияют на кинетику обмена.

Из всех перечисленных факторов наиболее доступным для модификации является гранулометрический состав ионита. При этом скорость пленочной диффузии обратнопропорциональна радиусу зерна ионита, а «внутренней» диффузии – значению радиуса зерна в квадрате, т.е. чем мельче зерно, тем быстрее протекают реакции обмена.

Скорость внутренней диффузии является лимитирующим фактором при регенерации любых ионитов, в процессе работы слабофункциональных ионообменных смол, а также высокофункциональных, в том случае, если входная концентрация обрабатываемого раствора превышает $200 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

В свою очередь скоростью пленочной диффузии ограничиваются возможности по производительности оборудования при получении особо чистой воды, очистке конденсатов, обработке растворов с входной концентрацией менее $1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

В зависимости от функционала иона, его гранулометрии, состава рецептуры и особенностей синтеза скорости ионного обмена (скорости истощения) могут варьировать от 1–3 мин для высокофункциональных до десятков минут для слабофункциональных ионообменных смол.

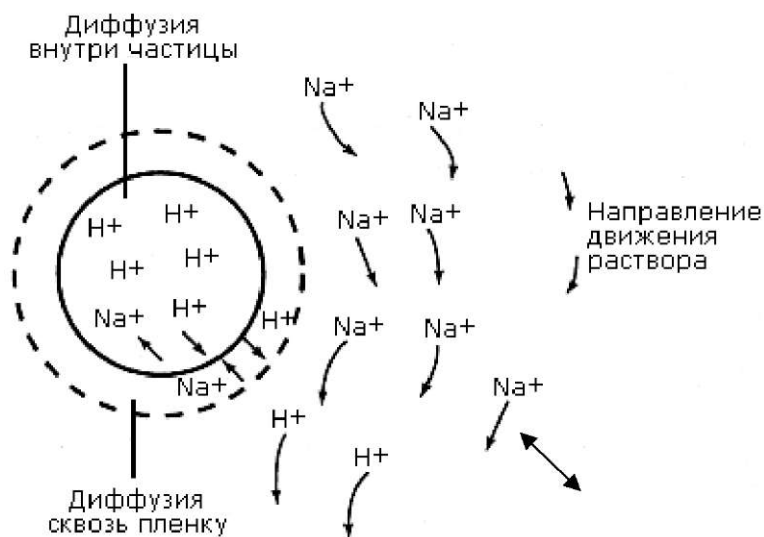


Рис. 4.6. Схема диффузии ионов: внешней, пленочной и внутренней

Результирующая скорость ионного обмена определяется наиболее медленной из стадий диффузии.

Если фильтровать обрабатываемый раствор, содержащий ионы B , через загрузку ионита, первоначально насыщенного ионами A (рис. 4.7), то по мере фильтрации, раствор будет посто-

янно контактировать с новыми слоями свежего (неиспользованного) ионита. Со временем верхние слои ионита отдадут все ионы A и потеряют свою ионообменную способность, они как бы истощаются (зона a). Вследствие этого рабочая зона (зона обмена), в которой происходит ионный обмен (зона b), будет все дальше перемещаться вглубь слоя ионита. Распределение концентраций обмениваемых ионов в этой зоне носит название *фронта фильтрации (обмена)*. В нижних слоях (зона c) ионит еще полностью насыщен ионами A . Когда фронт зоны обмена достигнет придонного слоя ионита, будет наблюдаться проскок иона B в фильтрат, что служит обычно сигналом для отключения фильтра на регенерацию.

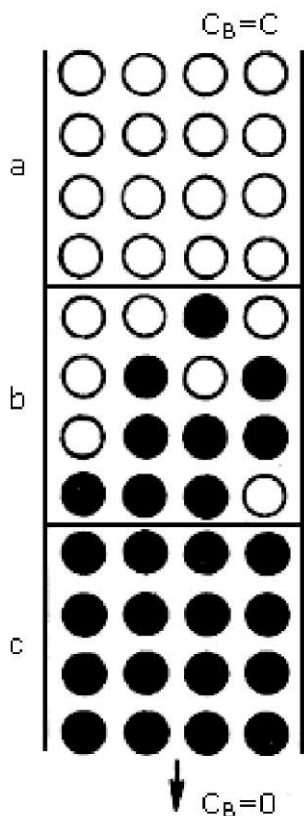


Рис. 4.7. Схема ионообменного процесса в ионитном фильтре

В зависимости от коэффициента селективности обмениваемых ионов фронт зоны обмена может сформироваться острым и переноситься параллельно или размытым (диффузным), расширяющимся при движении по высоте слоя ионита. Кривая, показывающая зависимость концентрации примесей в фильтрате от времени работы фильтра (или объема пропущенного через фильтр раствора), носит название *выходной кривой*. Примеры выходных кривых при остром и диффузном фронтах фильтрования приведены на рис. 4.8. От вида кривой фронта фильтрования зависит степень использования обменной емкости при работе фильтра, поэтому в случае применения ионного обмена для водоподготовки процессы ионного обмена проводят так, чтобы сорбция лимитируемых ионов происходила в режиме острого фронта фильтрования.

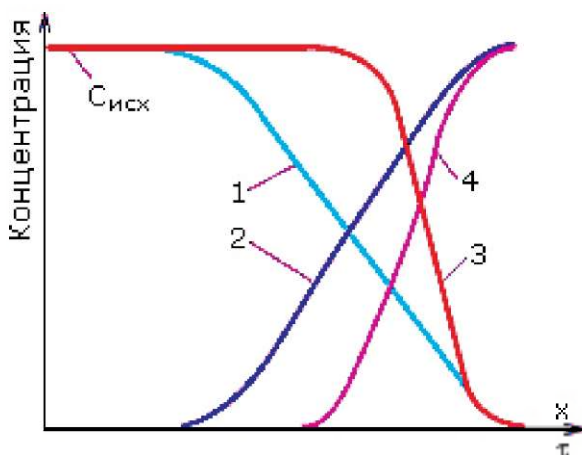


Рис. 4.8. Фронты фильтрования и выходные кривые в ионитных фильтрах:

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

На формирование фронта фильтрования влияют так же гидродинамические факторы, определяемые скоростью фильтрования, характеристиками зернистой загрузки и структурой ее слоя, конструкцией дренажных устройств и внутренних элементов фильтра. На сайте www.vpu.ru в Mathcad-документе с именем *Front_Ionit.mcd* строятся кривые фронтов фильтрования и выходные кривые для различных изотерм сорбции.

4.2. Технологические характеристики ионитов

Качество ионитов характеризуется рядом физических и химических свойств, которые влияют на эффективность и экономичность ионного обмена. К основным физико-механическим характеристикам ионного относятся: пористость, гранулометрический состав (распределение зерен ионита по размерам), плотность, насыпная масса, механическая прочность, структура матрицы и степень набухания в водных растворах. При этом категорию механической прочности образуют такие показатели, как прочность на раздавливание, устойчивость к истиранию и осмотическая стабильность.

К химическим характеристикам относятся в первую очередь полная обменная емкость, емкость по сухому весу, влагосохранение, чистота (остаточное содержание лимитируемых примесей), тип функциональности (сила кислотности для катионитов и основности для анионитов), стойкость к воздействию окислителей, повышенной температуры, загрязняющих (отравляющих ионит) веществ, ионизирующего излучения.

Размеры зерен ионитов полидисперсного грансостава находятся в диапазоне от 0,3 до 1,3 мм (для задач водоподготовки), при этом по данным ситового анализа, проводимого методом «мокрого сита», до 80% объема ионитов представлено зернами диаметром от 0,5 до 1,0 мм. Для ионитов монодисперсного грансостава характерно наличие единственной рабочей фракции, например, 0,5–0,63 мм, на долю которой может приходиться не менее 95% объема ионита.

Гранулометрическим составом определяются возможность минимизации потерь ионита за счет выноса мелких фракций во время взрыхления, значение гидравлического сопротивления слоя загрузки, а также в значительной степени от него зависят кинетические характеристики ионообменной смолы.

К числу важнейших показателей, характеризующих ионообменные смолы, относятся плотность зерен и насыпной вес ионитов. Эти показатели влияют на выбор допустимых скоростей взрыхления ионообменных смол в фильтрах, способность ионитов к разделению в смешанных и послонных загрузках, возникнове-

ние условий, способствующих всплыванию или псевдооживлению материала загрузки. Плотность ионита, выраженная в г·дм³ или в кг·м³ напрямую зависит от ионной формы, в которой он находится, и структуры его матрицы (гелевой или макропористой) и относится к зернам ионита.

Насыпная масса ионита характеризуется массой единицы его объема при поставке (г·дм⁻³ или кг·м⁻³). Различают значения насыпной массы ионита в воздушно-сухом (γ_c) состоянии, а также во влажном (γ_B) состоянии, понимая под этим массу воздушно-сухого ионита в единице объема влажного набухшего материала.

Степень (коэффициент) набухания k_n определяется отношением значений γ_c и γ_B :

$$k_n = \gamma_c / \gamma_B, \quad (4.4)$$

где k_n и γ_B не являются постоянными величинами для конкретного ионита, т.к. зависят от его ионной формы, рН, сорбируемых ионов и других факторов.

Механическая прочность и осмотическая стабильность зерен ионита влияют на потери материала в процессе его эксплуатации. Годовой износ отечественных ионитов, используемых в различных установках для очистки природных вод и конденсатов, колеблется от 10 до 35%, что требует ежегодной досыпки материалов в фильтры. Для импортных монодисперсных ионитов показатель годового износа может не выходить за пределы 1–2%.

По структуре матрицы иониты подразделяются на гелевые и макропористые (рис. 4.9 и 4.10). Им присущи кардинальные отличия как по внешнему виду (зерна гелевых кажутся прозрачными, а макропористых – нет), так и по комплексу характеристик. Разница в свойствах, в первую очередь, определяется различиями в содержании сшивающего агента – дивинилбензола (ДВБ) в структуре матрицы (в макропористых, как правило доля ДВБ выше, чем в гелевых аналогах по применению), особенностями синтеза и выбором порообразователя. Характерным признаком, отличающим ионит макропористой структуры от гелевого, служит размер пор на поверхности зерна: у гелевых он составляет около 1 нм, а у макропористых лежит в пределах от 20–150 нм. В общем случае гелевые смолы обладают лучшей кинетикой, более высокими показателями обменной емкости и устойчивостью к истира-

нию, а макропористые превосходят гелевые по показателям селективности, осмотической стабильности, стойкости к воздействию окислителей и загрязняющих веществ.

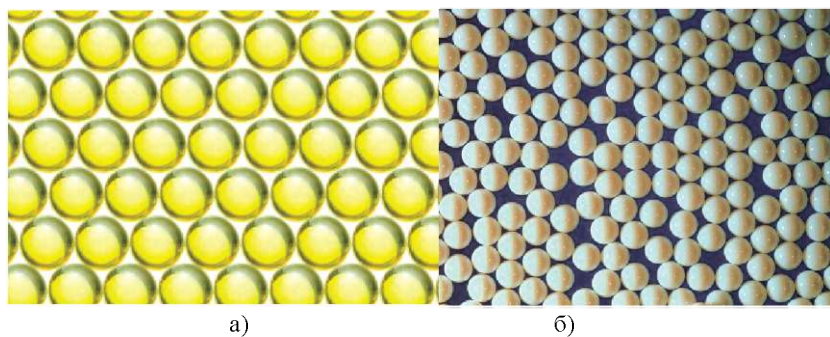


Рис. 4.9. Образцы ионитов под оптическим микроскопом:
а) гелевый, б) макропористый

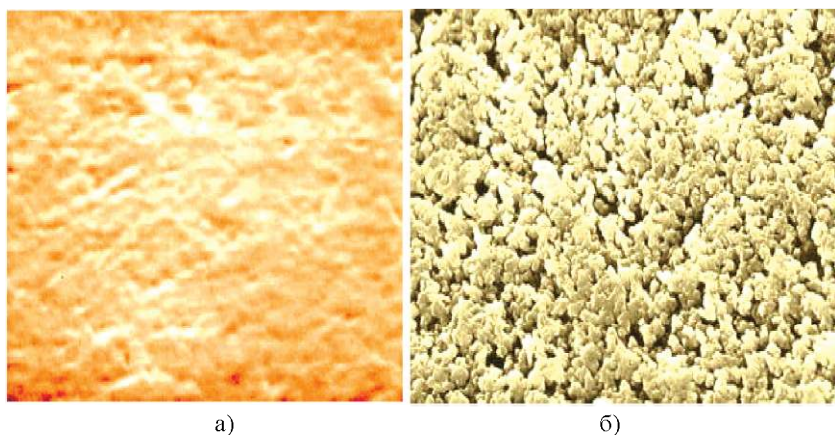


Рис. 4.10. Поверхность ионита при увеличении в 25000 раз:
а) гелевого, б) макропористого

Сроки службы ионитов определяются условиями эксплуатации. При этом срок службы сильнофункциональных ионитов будет выше, чем слабофункциональных. Считается, что качественные ионообменные материалы в среднем способны прослужить: катиониты – 6–10 лет, аниониты – 5–8 лет. В то же время известны случаи, когда монодисперсные иониты (и катиониты и аниониты) работали в условиях отечественных ВПУ на ТЭЦ по

12–15 лет вообще без замены и досыпок (!). Также можно отметить и абсолютно уникальный факт, когда на одной из отечественных ТЭЦ импортный сильноосновной анионит эксплуатировался в течение почти 40 лет.

После первой загрузки (особенно, если ей предшествовало длительное складское хранение) первые порции фильтрата после сильнокислотных катионитов могут демонстрировать красноватую окраску. Окрашивание является следствием диффузии из матрицы смолы неполимеризовавшихся мономеров стирола. Оно, как правило, достаточно быстро исчезает и практически никак не сказывается на показателях работы катионита.

Полная обменная емкость ионитов является важнейшей технологической характеристикой. Способность к ионному обмену определена, как известно, наличием в ионитах функциональных групп, которые у катионитов носят кислотный характер - SO_3H (сульфогруппа), $-\text{COOH}$ (карбоксильная группа), у анионитов – основной. Монофункциональные катионы, содержащие сульфогруппы, являются сильнокислотными (сильно диссоциирующими), а содержащие карбоксильные группы – слабокислотными (слабо диссоциирующими). Сильнокислотные катиониты (например, КУ-2-8) осуществляют обмен ионов практически во всем диапазоне значений pH среды, так как их функциональные группы диссоциируют, как и сильные кислоты, при любых значениях pH . Слабокислотные функциональные группы в кислой среде практически остаются в недиссоциированном состоянии, что резко уменьшает способность карбоксильных катионитов (типа КБ) к ионному обмену в таких условиях, поэтому их рекомендуется применять при обработке растворов с $\text{pH} \geq 6$.

Ввиду ограниченности возможностей по производству ионитов отечественный рынок всегда характеризовался дефицитом предложения. При этом в отечественной практике акцент всегда делался на изготовление сильнофункциональных ионообменных смол. Так как именно их применение позволяло добиваться необходимых показателей качества обработанной воды. Последнее обстоятельство служит объяснением того факта, что дефицит слабофункциональных ионитов проявлялся с особой остротой (и остается таковым и в наши дни).

И, если еще по позициям слабоосновных анионитов для водоподготовки, на рынке можно было найти марки АН-31 и ЭДЭ-10п, то о карбоксильных слабокислотных катионитах семейств КБ, КМ, СГ и СГК потребители могли только мечтать. Однако, в СССР и длительное время в России существовало производство сульфюгля – зернистого материала, получаемого посредством обработки олеумом коксующихся каменных углей, с последующей промывкой, сушкой, дроблением и рассевом на фракции. В результате уголь приобретал потенциалообразующие функциональные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) и свойства катионита смешанной кислотности, т.е. обладающего как слабо-, так и сильнокислотным функционалом. Внешне сульфюгель представляет собой частицы неправильной формы черного цвета. Относительно невысокая цена (по сравнению с катионитами полимеризационного типа – сульфюгель дешевле в несколько раз), доступность исходного сырья и простота изготовления способствовали применению этого материала в практике водоподготовки, когда к качеству воды не предъявляются жестких требований (для умягчения воды в котельных и, иногда, в качестве загрузки для первой ступени в многоступенчатых установках ионитного обессоливания с параллельно-точной регенерацией). Недостатками сульфюгля являются низкие значения рабочей обменной емкости (в среднем $200\text{--}300$ мг-экв/дм³ материала), высокая истираемость, подверженность самовозгоранию при хранении и низкая термостойкость ($60\text{--}65^\circ\text{C}$ по сравнению со $100\text{--}150^\circ\text{C}$ для катионитов полимеризационного типа).

Практика использования карбоксильных слабокислотных катионитов получает в последние годы все более широкое распространение. И не только для предварительной обработки воды в схемах ионообменного обессоливания, но и для получения умягченной воды, как для подпитки теплосетей, так и для предподготовки перед обратным осмосом. Причем в последние годы карбоксильные катиониты стали применять даже в схемах предварительного умягчения морских и океанских вод перед опреснением обратным осмосом.

Возрастающая популярность слабокислотных катионитов обусловлена их чрезвычайно высокой регенерационной эффективностью и простотой применения: избыток кислоты, подавас-

мой на параллельно-точную регенерацию не превышает 10% от стехиометрии (а может устанавливаться и в пределах 2–5%) Последнее обстоятельство в сочетании с высокой рабочей обменной емкостью (1800–4200 мг-экв·дм⁻³) и достаточно широким выбором ионитов этого класса на рынке способствует возрастанию популярности решений с их использованием у потребителей.

Функциональными группами анионитов являются различные амины ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$), расположенные в порядке возрастания силы их основности, а также группы четвертичного аммониевого основания ($-\text{NR}_3\text{OH}$). При присоединении первых трех групп образуются слабоосновные аниониты, а группа $-\text{NR}_3\text{OH}$ придает аниониту сильноосновной характер. Аминогруппы способны присоединять ион водорода с образованием комплексов $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ (потенциалообразующих ионов) с последующим образованием диффузного слоя противоионов. Из-за низкой основности функциональных аминогрупп слабоосновные аниониты работоспособны лишь в кислых средах (рН не более 7) и могут осуществлять ионный обмен только с анионами сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), но при этом обладают существенно лучшей регенерационной эффективностью (потребляют меньше щелочи на регенерацию), по сравнению с сильноосновными.

Сильноосновные (сильно диссоциирующие) аниониты с группой $-\text{NR}_3\text{OH}$ вступают в обменные реакции с анионами как сильных, так и слабых кислот (например, HCO_3^- , HSiO_3^-) во всем диапазоне значений рН. Среди сильноосновных анионитов различают – аниониты типа 1 с функциональной группой $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ и типа 2 с группой $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})\text{OH}$. Их отличие состоит в том, что анионит типа 2 хуже поглощает анион HSiO_3^- , но имеет более высокую обменную емкость и лучшую регенерируемость (регенерационную эффективность) по сравнению с анионитом типа 1.

Возвращаясь к понятию «обменная емкость» ионитов, отметим, что на практике различают *полную обменную емкость* и *рабочую обменную емкость*. Полная обменная емкость ионита, выраженная в эквивалентах на единицу объема смолы, определяется числом привитых к матрице функциональных групп. Примерные значения полных обменных емкостей ($I_{\text{п}}$) для ионитов различных типов приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

**Типичные значения полной обменной емкости катионитов
и анионитов различных типов**

Тип ионита	$E_{п.}$ г-экв·м ³
Сильнокислотный катионит с ~8% ДВБ гелевого типа, в Н-форме	1800–1900
Слабокислотный катионит, в Н-форме	3500–4700
Сульфоуголь	до 500
Сильноосновной анионит, в ОН-форме:	
тип 1	900–1100
тип 2	1200–1300
Слабоосновной анионит, в форме свободного основания	1300–1900

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

При работе ионитных фильтров фильтрование прекращается обычно в момент, когда концентрация поглощаемого иона в обработанном растворе увеличивается до заданного, достаточно малого значения, надежно определяемого аналитически. Для восстановления исходной обменной емкости затрачивается определенное количество реагентов, выражаемое обычно в г реагента (в пересчете на его 100%-ю концентрацию) на дм³ загрузки ионита. Значение обменной емкости, демонстрируемое ионитом в конкретных условиях эксплуатации при заданном расходе реагента на регенерацию, именуется *рабочим*, а сама обменная емкость – *рабочей*. Если фильтрование заканчивается в момент проскока поглощаемого иона при его концентрации, незначительно превышающей среднюю за фильтроцикл (но достоверно фиксируемой аналитически), то такая обменная емкость ионита будет называться емкостью «до проскока». Ее значение служит характеристикой «защитного» действия слоя ионита (по аналогии с понятием защитного действия фильтрующей загрузки в противогазе, введенным Н. А. Шиловым). На практике значения обменных емкостей

ионитов – рабочей и «до проскока» – могут оказываться, как достаточно близкими, так и существенно различаться.

Соотношения между полной, рабочей и «до проскока» обменными емкостями можно продемонстрировать с помощью выходной кривой ионитного фильтра, снимаемой в динамических условиях (рис. 4.11). На этом рисунке полное количество поглощенных фильтром ионов характеризуется моментом выравнивания концентраций поглощаемого иона, т.е. пропорционально площади поверхности с координатами 1235; количество поглощенных ионов «до проскока» – площади прямоугольника 1237, количество поглощенных ионов в рабочем цикле – площадям поверхности с координатами 1246 или 124₁б₁.

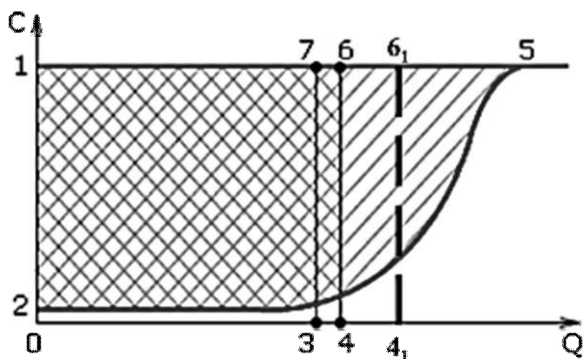


Рис. 4.11. Выходная кривая ионитного фильтра:

- 1 – исходная концентрация удаляемого иона;
- кривая 2-5 – концентрация удаляемого иона в фильтрате;
- 3 – объем обработанного раствора «до проскока»;
- 4 и 4₁ – варианты объема обработанного раствора за рабочий цикл

По выходной кривой можно рассчитать значение рабочей обменной емкости ионита (E_p), загруженного в фильтр, по известным характеристикам фильтра (f – площадь, m^2 ; h – высота слоя ионита, m), концентрациям $C_{исх}$ и C_ϕ [$г\text{-экв}\cdot m^{-3}$] и количеству обработанной воды за фильтроцикл (Q , m^3):

$$E_p = \frac{(C_{исх} - C_\phi) \cdot Q}{f \cdot h}, \quad (4.5)$$

Следует различать показатели *рабочей* и *динамической* обменной емкости, которые ошибочно, но, к сожалению, доста-

точно часто используются в качестве синонимов. Действительно, оба показателя несут одну ту же смысловую нагрузку, увязывая емкость поглощения ионита в процессе истощения с затратами реагентов на его регенерацию. Однако, если *рабочая обменная емкость* относится к конкретным РЕАЛЬНЫМ условиям эксплуатации, характеризваемым специфическим ионным составом и остальными свойствами обрабатываемой воды, поступающей на ионообменную установку, то *динамическая* относится ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО К ТЕСТОВЫМ УСЛОВИЯМ, нормируемым соответствующим методом анализа и коренным образом отличающихся от условий практического применения.

В этой связи очевидно, что любые попытки определения предпочтительности выбора ионита той или иной марки, сделанные на основе сравнения их показателей *динамической* обменной емкости абсурдны. В качестве единственного объективного критерия может рассматриваться только значение *рабочей* обменной емкости, полученное при одновременном проведении параллельных экспериментов на реальной рабочей среде.

Имеет ли практическую значимость *динамическая* обменная емкость? Да, имеет. В тех случаях, когда требуется сравнивать между собой различные образцы ОДНОГО И ТОГО ЖЕ ИОНИТА, или определить степень снижения кинетических характеристик образца смолы в результате какого-либо воздействия (например, отравления анионита органическими веществами), потери свойств ионита в результате многолетней эксплуатации и т.п.

Как уже было отмечено, достигаемый показатель рабочей обменной емкости зависит от множества факторов, к которым относятся, как свойства самого ионита, так и условия его эксплуатации и расход реагентов при регенерации. Значение рабочей обменной емкости ионитов не является постоянной величиной, поскольку зависит от концентрации и вида улавливаемых из воды ионов, соотношения солевых компонентов в обрабатываемой воде, значения pH, момента отключения ионитного фильтра на регенерацию, высоты слоя ионита, скорости фильтрования, удельного расхода регенеранта и других факторов. Очевидно, что корректный результат по определению значения данного показателя может быть получен только экспериментальным путем. Тем не

менее, основываясь на обширном многолетнем опыте применения разнообразных семейств ионитов для решения задач водоподготовки, можно предложить усредненные значения показателей рабочей обменной емкости некоторых видов ионитов (табл. 4.3) для проведения оценок при проведении предпроектного анализа работы ионообменных установок.

Таблица 4.3

Усредненные оценочные значения показателя рабочей обменной емкости для некоторых видов ионитов

Вид ионита	Ca-катионирование	Na-катионирование	OH-анионирование	
			по Cl ⁻	по SiO ₃ ²⁻
Катиониты:				
Сульфоголь	200–300	250–350	-	-
Сильнокислотный катионит гелевого типа с ~8% ДЗВ	450–1300	750–1900	-	-
Слабокислотный катионит	1800–4200	-	-	-
Аниониты:				
Слабоосновной анионит	-	-	700–1200	-
Сильноосновной анионит	-	-	400–700	300–400

Mathcad-функции, определяющие значения рабочих обменных емкостей некоторых ионитов в зависимости от условий регенерации и состава обрабатываемой воды, хранятся на сайте www.vpu.ru в Mathcad-документах с именами Ep_SU.mcd, Ep_AN_31.mcd и Ep_AB_17.mcd.

Термическая и радиационная устойчивость ионитов связана с воздействием каждого из этих факторов на матрицу и функциональные группы, в результате чего может происходить разрушение матрицы ионита (деструкция цепей сополимера) или отщепление функциональных групп от каркаса ионита (деградация ионита). Оба этих процесса приводят к потере обменной емкости и загрязнению фильтрата продуктами деструкции. Поэтому для каждого из типов ионитов существует температурный предел их

длительного использования (например, для лучших марок сильноокислотных катионитов 120–150°C, для отдельных марок сильноосновных анионитов в Cl-форме – 80°C, в OH-форме – 60°C).

Что касается устойчивости ионитов к ионизирующему излучению, то по мнению авторитетного представителя отечественной школы ионообмена в области гидрометаллургии Ю.В. Нестерова, они достаточно устойчивы, в особенности применительно к процессам сорбционного извлечения урана из растворов и рудных пульп. Потери обменной емкости и разрывы полимерных цепей могут наблюдаться только при сравнительно больших дозах или β -облучении. При этом сильноокислотные сульфокатиониты более стойки по сравнению со слабоокислотными карбоксильными катионитами или анионитами. Дозы радиации (рад.), при превышении которых происходит значительная деструкция ионитов, приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Радиационная устойчивость ионитов

Вид ионита	Доза радиации, Gr
Сильноокислотный катионит:	
- полимеризационный	10^6
- поликонденсационный	10^7
Карбоксильный слабоокислотный катионит	10^5
Аниониты:	
- сильноосновные	10^5
- поликонденсационные	$5 \cdot 10^5$
- пиридиновые	$5 \cdot 10^6$

Органопоглощение. Загрязнение поверхностных вод органическими веществами природного происхождения (гуминовые и фульвовые кислоты и их соли) и органическими соединениями, поступающими в водоемы с неочищенными бытовыми, производственными и сельскохозяйственными стоками, связано с возникновением ряда проблем. Во-первых, органические вещества обычно не полностью удаляются в системах водоподготовки и поступают с добавочной водой в пароводяной тракт, где их присутствие вызывает коррозионное повреждение оборудования

ТЭС. Во-вторых, аниониты, используемые в схемах ВПУ, подвергаются постепенному необратимому загрязнению органикой с большой молекулярной массой, что приводит к снижению рабочей обменной емкости анионитов, увеличению расходов реагентов и воды на собственные нужды, увеличению содержания обессоленной воды. Отмеченная проблема усугубляется необходимостью в ряде случаев заменить исходную для ВПУ дорогостоящую водопроводную воду, подвергнутую на водопроводных станциях коагуляции, фильтрованию и обеззараживанию, на природную поверхностную воду.

Поглощение (сорбция) органических веществ анионитами определяется действием двух различных механизмов:

1) электростатическим взаимодействием положительно заряженной матрицы анионита с отрицательно заряженным анионом органической кислоты (силы Кулона), что аналогично типичным ионообменным процессам;

2) межмолекулярное притяжение (силы Ван-дер-Ваальса) между ароматическими циклами, входящими в состав структур анионита и молекулы органических загрязнений.

Межмолекулярное притяжение органики, обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, характерно для анионитов, обладающих стиролдвинилбензольной (СДВБ) матрицей, и отсутствует для акриловых (Amberlite IRA-67, Purolite A-845, Purolite A-847 и др.). Благодаря этому упрощается процедура удаления органики при регенерации из анионитов с полиакриловой структурой матрицы. Но, в то же время, этим же обстоятельством определяется и снижение способности акриловых анионитов задерживать органические вещества во время рабочего цикла, по сравнению с СДВБ аналогами.

В результате многочисленных исследований проведенных, в первую очередь зарубежными компаниями-изготовителями ионообменных смол, определялись значения показателя *допустимой нагрузки по органике* для различных видов и типов анионитов. Установленные для общих случаев значения допустимой нагрузки по органике для анионитов приведены в табл. 4.5. При этом надо иметь в виду, что под допустимой органической нагрузкой подразумевается **все то количество органики, которое поступило на анионит в процессе фильтрования, а не только та ее часть, которая была сорбирована анионитом из обрабатываемой воды.**

Усредненные значения допустимой органической нагрузки на аниониты

Вид и тип анионита	Значение допустимой нагрузки по органике, г·О ₂ ·дм ⁻³ анионита (по перманганатной окисляемости в пересчете на О ₂)
СДВБ сильноосновной анионит гелевой структуры 1-го типа в ОН-форме	до 0,75
СДВБ сильноосновной анионит гелевой структуры 1-го типа в С1-форме (в режим органопоглотителя - scavenger)	до 2,33
СДВБ сильноосновной анионит макропористой структуры 1-го типа	1,26–2,33 (максимальное значение соответствует работе в режиме органопоглотителя)
СДВБ сильноосновной анионит гелевой структуры 2-го типа	до 1,26
СДВБ сильноосновной анионит макропористой структуры 2-го типа	до 2,33
СДВБ слабоосновной анионит макропористой структуры	3,7–6,3 (в зависимости от условий применения)
Акриловый сильноосновной анионит	до 3
Акриловый слабоосновной анионит	до 7

Приведенные данные позволяют оценивать длительность фильтроцикла анионитных фильтров, если ими удаляются органические вещества одновременно с протекающими реакциями ионного обмена.

Пример 4.1. Определить длительность цикла фильтровальной установки по удалению органических загрязнений при следующих исходных данных: диаметр фильтра $d_{\phi} = 2,6$ м; высота слоя анионита $h = 2,0$ м; тип анионита – слабоосновной анионит акрилового типа; скорость фильтрования $w = 20$ м·ч⁻¹; перманганатная окисляемость обрабатываемой воды $5,0$ мг·О₂·дм⁻³.

Решение.

1. Площадь фильтрования:

$$0,785 \cdot 2,6^2 = 5,3 \text{ м}^2.$$

2. Объем анионита в фильтре:

$$5,3 \cdot 2 = 10,6 \text{ м}^3.$$

3. Допустимая нагрузка по органике акрилового анионита, загруженного в фильтр:

$$10,6 \cdot 6 \cdot 10^3 = 63,6 \cdot 10^3 \text{ г} \cdot \text{O}_2.$$

4. Количество обработанной воды за фильтроцикл, освобожденной от органических загрязнений:

$$Q = (63,6 \cdot 10^3)/5,0 = 12720 \text{ м}^3.$$

5. Часовая производительность фильтра:

$$Q_ч = 5,3 \cdot 20 = 106 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}.$$

6. Длительность фильтроцикла:

$$12720/106 = 120 \text{ ч}.$$

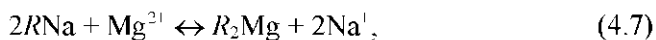
4.3. Технология ионного обмена

В технологии водоподготовки применяются два основных процесса для удаления из воды ионизированных примесей: *катионирование* и *анионирование*. В зависимости от вида обмениваемого иона процессы и аппараты называют: натрий-катионирование, натрий-катионитный фильтр; Н (водород)-катионирование, Н-катионитный фильтр; ОН-анионирование, ОН-анионитный фильтр. Соответственно называется фильтрат, полученный в этих процессах: Na-катионированная вода, Н-катионированная вода, ОН-анионированная вода и т.п. Процесс *Na-катионирования* имеет самостоятельное значение и используется для умягчения воды, в то время как процессы *Н-* и *ОН-ионирования* реализуются совместно в схемах *обессоливания* воды.

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

Na-катионирование. Этот процесс применяют для умягчения воды путем ее фильтрования через слой катионита в натриевой форме. При этом ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , обуславливающие жесткость исходной воды, задерживаются катионитом в обмен на эквивалентное количество ионов Na^{2+} :

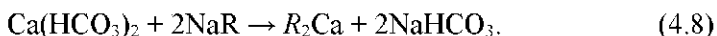




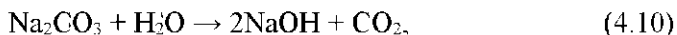
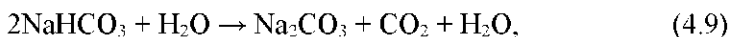
где R – матрица с фиксированными зарядами без обменного иона, считающаяся одновалентной.

Остаточная жесткость фильтрата при Na-катионировании может быть получена при прямоточной (параллельно-точной) регенерации фильтра на уровне 50 мкг-экв·дм³ в условиях одноступенчатой обработки и 5-10 мкг-экв·дм³ – в условиях двухступенчатой. В подавляющем большинстве случаев использование технологии противоточной регенерации катионита позволяет обеспечить остаточную жесткость фильтрата в пределах 5 мкг-экв·дм³ уже при одноступенчатой обработке.

Анионный состав Na-катионированной воды остается неизменным, поэтому карбонатная жесткость исходной воды переходит в гидрокарбонат натрия, что можно пояснить реакцией:



Это соединение, попадая с подпиточной водой в котел, превращается в итоге в гидроксид натрия по реакциям:



который может инициировать щелочную коррозию.

Неизменность величины щелочности при Na-катионировании является основным недостатком этого процесса, поэтому он может иметь самостоятельное значение только при подготовке воды для подпитки теплосети и добавочной воды для котлов низкого и среднего давлений при сравнительно низкой щелочности исходной воды. Второй недостаток рассматриваемой технологии определяется увеличением солесодержания фильтрата при выражении его в массовых единицах, что связано с эквивалентными массами ионов Na^+ (23 г·г-экв⁻¹), Ca^{2+} (20 г·г-экв⁻¹) и Mg^{2+} (12 г·г-экв⁻¹). Напомним, что ионный обмен характеризуется эквивалентностью, поэтому из воды удаляются ионы с меньшей эквивалентной массой (Ca^{2+} , Mg^{2+}), а их место занимает ион натрия с большей эквивалентной массой. В качестве третьего недостатка Na-катионирования можно указать на образование высокоминерализованных стоков, содержащих хлориды кальция, магния и натрия.

Процесс умягчения при Na-катионировании заканчивается при наступлении проскока жесткости (рис. 4.12), после чего истощенный катионит в фильтре надо регенерировать, т.е. восстанавливать его способность к обмену ионами. Регенерацию истощенного катионита проводят, фильтруя через его слой 8–12% раствор NaCl. Вследствие относительно большой концентрации ионов Na^+ в регенерационном растворе происходит замена ими поглощенных ранее катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} по реакциям:

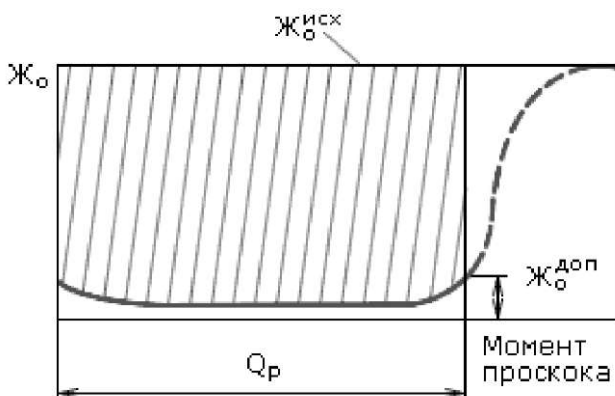
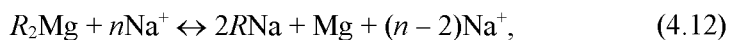
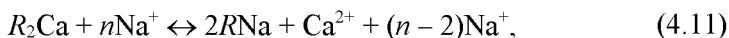


Рис. 4.12. Выходная кривая Na-катионитного фильтра



где n – избыток NaCl против его стехиометрического расхода.

Несмотря на то, что процесс обмена ионов, в том числе и при регенерации ионита, характеризуется эквивалентностью, для качественной регенерации ионитов расход реагента выбирается с определенным избытком (n). При подаче раствора соли в фильтр лучше всего будет отрегенирована входная (лобовая) зона слоя катионита, контактирующая со свежим раствором. По мере прохождения раствора в глубину слоя катионита условия регенерации будут ухудшаться, вследствие повышения концентрации в регенерационном растворе ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , вытесненных из предшествующих слоев катионита, и одновре-

менном обеднении регенеранта ионами Na^+ . Аналогичное эффект проявляется и при загрязнении регенерационного раствора технической NaCl ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Эффект прироста обменной емкости с увеличением расхода соли при прямой регенерации показан на рис. 4.13, из которого следует, что эффект прироста обменной емкости с увеличением удельного расхода более $300 \text{ г} \cdot \text{г-экв}^{-1}$ заметно снижается. Поясним, что 300 г NaCl на 1 г-экв вытесняемых ионов жесткости при эквивалентной массе NaCl равной $58,5 \text{ г}$ соответствует $300/58,5 = 5,13 \text{ г-экв}$ избытка соли, т.е. $n = 5,13 \text{ г-экв/г-экв}$. На практике расход соли на регенерацию принимают в пределах $120\text{--}140 \text{ г/г-экв}$ по экономическим и экологическим соображениям, поэтому рабочая обменная емкость (E_p) не достигает значения полной. Ограничение расхода соли позволяет уменьшить ее количество в сточных регенерационных водах, так как непосредственно на вытеснение из катионита 1 г-экв поглощенных ионов расходуется 1 г-экв ионов натрия. Таким образом, в сточных водах будет содержаться для рассматриваемых условий ($n = 2,4 \text{ г-экв} \cdot \text{г-экв}^{-1} = 140 \text{ г} \cdot \text{г-экв}^{-1}$) на каждый вытесненный 1 г-экв ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} – $1,4 \text{ г-экв}$ ионов Na^+ и $2,4 \text{ г-экв}$ ионов Cl^- .



Рис. 4.13. Влияние расхода соли на эффект регенерации катионита

Для обеспечения эффективной регенерации необходимо соблюсти такие условия ее проведения, чтобы время контакта ионита с регенерационным раствором требуемой концентрации оказалось не менее минимально допустимого, которое для случая регенерации

катионита солевым раствором составляет 20 мин., катионитов растворами кислот и анионитов растворами щелочей – по 15 мин.

При регенерации натрий-катионитных фильтров скорость фильтрации регенерационного раствора стремятся ограничивать пределами $4\text{--}6\text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$ при высоте слоя катионита $1,5\text{--}2,0\text{ м}$. Скорость ниже $4,0\text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$ не используется из соображений обеспечения условий для отвода обмениваемых ионов из пограничного слоя вокруг зерен ионита, а также, исходя из необходимости сохранить возможность для равномерного распределения регенерационного раствора по всему сечению фильтра.

Регенерацию ионита в фильтрах можно проводить несколькими способами, которые отличаются друг от друга направлениями потоков обрабатываемой воды и регенерационного раствора. При совпадении направлений потока воды и регенерационного раствора, подаваемых обычно сверху – вниз, регенерацию называют параллельно-точной (прямоточной), такая регенерация создаст невыгодные условия для процесса умягчения из-за распределения ионов Na^+ и ионов жесткости в слое отрегенированного материала (рис. 4.14 а). На выходе из слоя катионита умягчаемая вода, в которой резко снижена концентрация ионов жесткости, проходит через участки слабо отрегенированного катионита и поэтому не может глубоко умягчаться. Кроме того, такое обстоятельство может привести к переходу некоторой части ионов жесткости из катионита в воду. При противоточной регенерации регенерационный раствор подается в направлении, противоположном подаче потока обрабатываемой воды, при этом наиболее полно регенерируются выходные (по воде) слои катионита (рис. 4.14 б). Это позволяет не только сохранить постоянство значения остаточной концентрации ионов жесткости в фильтрате, но и получить фильтрат более высокого качества при одновременном снижении избытка реагента и, следовательно, меньших объемах стоков и сбрасываемых с ними солей. Грамотно реализованная технология противоточной регенерации ионитов позволяет обеспечить повышение качества фильтрата при использовании единственной ступени очистки воды, сокращении потребления реагентов и количества стоков.

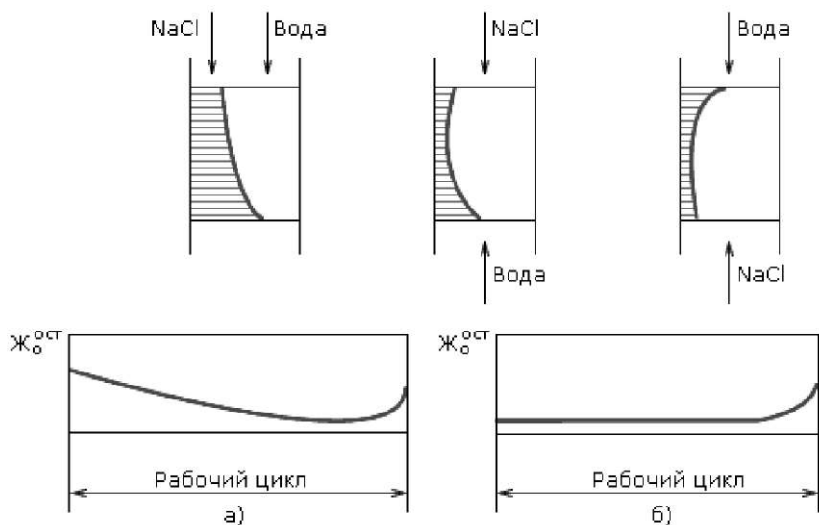
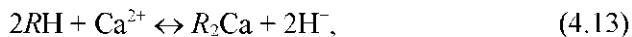


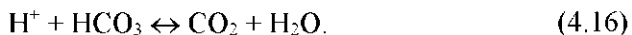
Рис. 4.14. Характер изменения остаточных концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в слое катионита и остаточная жесткость фильтрата при прямоточной (а) и противоточной (б) регенерациях

Для сокращения расхода реагентов с использованием параллельно-точной технологии регенерации применяют двухступенчатую схему Na-катионирования, т.е. последовательное включение двух фильтров. Фильтр 1 ст. регенерируется с относительно небольшим избытком NaCl ($n = 1,8-2,4$), поэтому остаточная жесткость фильтрата получается высокой, на уровне $0,1 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$. Фильтр 2 ст. регенерируется с $6,5-7,5$ -кратным избытком соли, поэтому остаточная жесткость воды снижается с $50-100$ до $5-10 \text{ мкг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$. Техничко-экономические расчеты показали, что, несмотря на увеличение количества фильтров в двухступенчатой схеме, последняя имеет преимущества перед одноступенчатой схемой за счет снижения расхода NaCl при равноценном качестве умягченной воды.

Н-катионирование. Обработка воды методом Н-катионирования предназначается для удаления всех катионов из воды с заменой их на ионы водорода. Вода за Н-катионитными фильтрами содержит избыток ионов водорода и вследствие этого имеет кислую реакцию, поэтому эта технология применяется совместно с другим процессом ионирования – анионированием. Обмен катионов при Н-катионировании протекает согласно реакциям:



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



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

$$C_{H^+} = (S_{aH} - C_{HCO_3^-})_{\text{исх}} = (C_{SO_4^{2-}} + C_{Cl^-})_{\text{исх}}, \quad (4.17)$$

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

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

В работе Н-катионитного фильтра можно выделить два основных периода (рис. 4.15):

1. Полное поглощение всех катионов (абсцисса Oa). Фильтрат имеет кислотность, равную $(C_{Cl^-} + C_{SO_4^{2-}})_{\text{исх}}$. В точке a наблюдается проскок иона Na^+ .

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

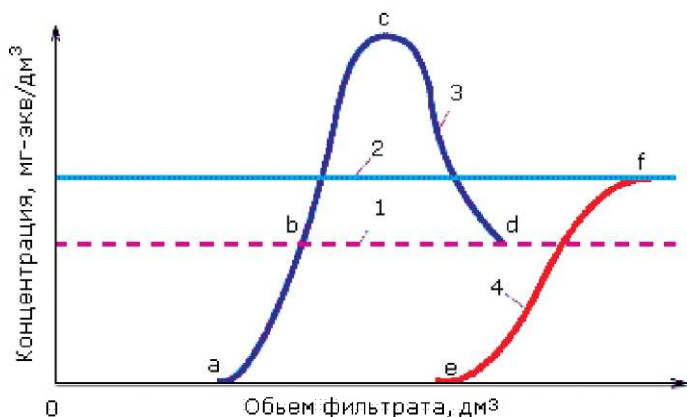


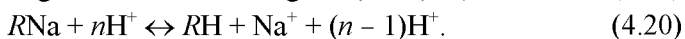
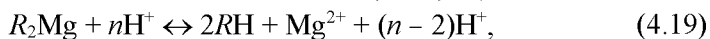
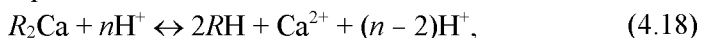
Рис. 4.15. Изменение качества Н-катионированной воды:

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

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

Работа фильтра до проскока ионов Na^+ или ионов жесткости зависит от технологической схемы его использования, соответственно изменяется его рабочая обменная емкость при работе до проскока ионов Na^+ или жесткости.

Для регенерации истощенного Н-катионита по технико-экономическим соображениям в условиях России используется обычно H_2SO_4 концентрацией 0,5–5% (на некоторых установках применяются HCl и HNO_3). Процесс регенерации характеризуется следующими реакциями:



Ограничение концентрации раствора H_2SO_4 связано с возможностью выделения на зернах регенерируемого катионита трудно растворимого $CaSO_4$, т.е. его загипсовывания. Следующим мероприятием для борьбы с загипсовыванием катионита является ограничение времени контакта регенерационного раствора с катионитом, что реализуется на практике увеличением скорости фильтрации раствора H_2SO_4 .

На рисунке 4.16. показана схема конструкции противоточного фильтра, относящегося к первому поколению аппаратов подобного типа, а на рис 4.17 – его усовершенствованный вариант, который позволяет минимизировать риски повреждения среднего ДРУ под воздействием знакопеременных нагрузок расширяющегося и сжимающегося слоя ионита в процессе эксплуатации.

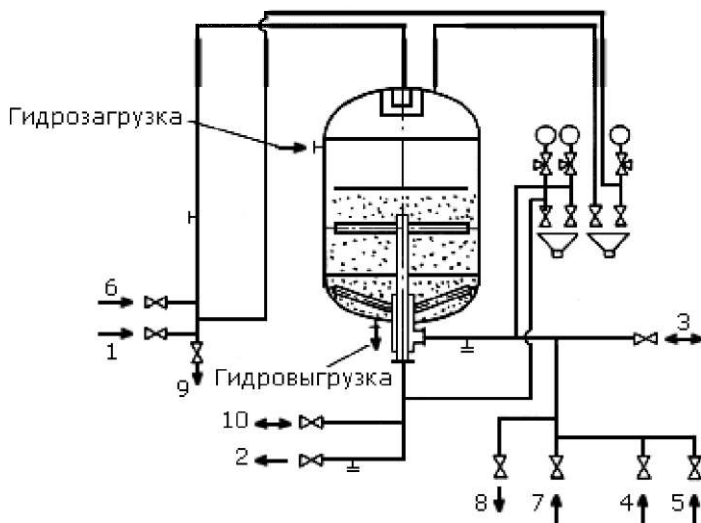


Рис. 4.16. Схема двухпоточно-противоточного ионитного фильтра ФИПр-2П:

- 1 – подвод исходной воды; 2 – отвод обработанной воды или отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды; 3 – подвод исходной воды или отвод отработанной 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

Схема двухпоточно-противоточного фильтра приведена на рис. 4.16. Среднее ДРУ заглублено в ФИПр-2П на 0,6 и 1,0 м соответственно для фильтров, загруженных анионитом или катионитом. Конструкция двухпоточно-противоточного фильтра позво-

ляет 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 работе фильтра в режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации 40% раствора реагента пропускается через верхний слой ионита, 60% – через нижний. При режиме двухпоточного фильтрования и однопоточной регенерации весь регенерационный раствор проходит через оба слоя ионита сверху – вниз.

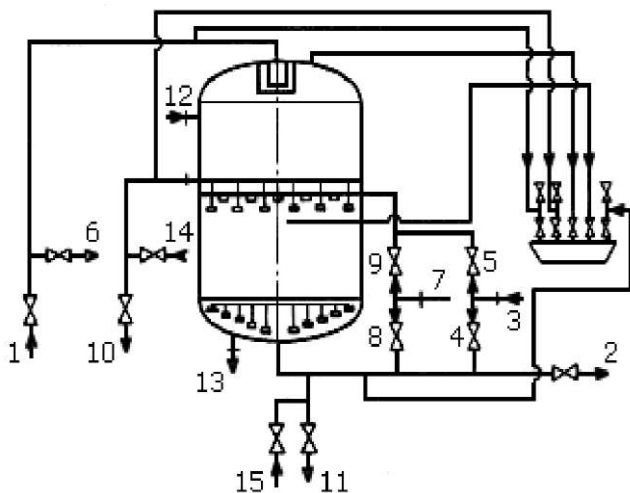


Рис. 4.17. Схема противоточного ионитного фильтра ФИПр:

- 1 – подвод исходной воды; 2 – отвод обработанной воды;
- 3 – подвод промывочной воды общий; 4 – подвод промывочной воды в нижнее ДРУ; 5 – подвод промывочной воды в блокирующее ДРУ;
- 6 – отвод промывочной воды; 7 – подвод регенерационного раствора в нижнее ДРУ; 8 – подвод регенерационного раствора в блокирующее ДРУ;
- 9 – отвод регенерационного раствора; 10, 11 – дренаж; 12 – гидрозатворка; 13 – гидровыгрузка; 14 – подвод воды для взрыхления в среднее ДРУ; 15 – подвод воды для взрыхления в нижнее ДРУ

Конструкция фильтра, разработанного специалистами ВНИАМ и ВТИ и изготавливаемого на ТКЗ (рис. 4.17), предусматривает кроме верхнего и нижнего распределительных устройств (РУ), также среднее и блокирующее ДРУ, расположенные соответственно на глубине 0,3 м и у входной поверхности слоя ионита. Среднее ДРУ предназначено для равномерного сбора отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды, подаваемых через нижнее (80%) и блокирующее РУ (20%). Блокирующее ДРУ служит для подвода раствора реагента или отмывочной воды, используемых одновременно для регенерации и зажатия блокирующего слоя ионита. Взрыхлению подвергается только блокирующий слой ионита, а через 10–20 фильтроциклов взрыхляется весь слой.

Значения оптимального удельного расхода серной кислоты в зависимости от содержания в исходной воде Cl^- и SO_4^{2-} ионов, определяющих величину противоионного эффекта, показаны на рис. 4.18 применительно к Н-катионитным фильтрам 1 ст. при параллельном токе и противотоке. Помимо экономии серной кислоты, при противотоке снижается содержание ее в сбросных регенерационных водах, что облегчает нейтрализацию сбросов.

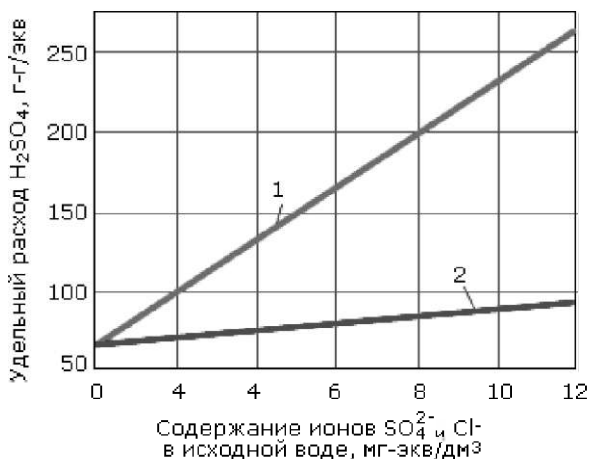


Рис. 4.18. Удельный расход серной кислоты на регенерацию Н-фильтров 1 ступени:
1 – параллельный ток; 2 – противоток

Теоретические представления о динамике ионного обмена в совокупности с обработкой экспериментальных данных позволили обобщить влияние различных факторов на время наступления проскока заданных концентраций примесей в ионитных фильтрах для простейшего случая удаления единственного вида ионов. Расчетное уравнение для выходной кривой ионирования на катионите КУ-2-8 имеет вид:

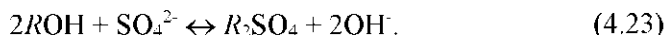
$$\tau = \frac{h_{\text{сл}}}{w \cdot \beta} - \frac{(-\ln \varphi - 1)}{0,92 \cdot w^{0,5} \cdot d_3^{1,5} \cdot \beta^{0,5}}, \quad (4.21)$$

где τ – время фильтрования до заданной величины проскока, ч; w – скорость фильтрования, м·ч⁻¹; d – диаметр зерна катионита, мм; $h_{\text{сл}}$ – высота слоя катионита, м; $\varphi = C_{\text{ф}}/C_0$; $\beta = C_0/q_0$; C_0 и $C_{\text{ф}}$ – концентрации иона соответственно исходная и в фильтрате; q_0 – концентрация иона, сорбированного единицей объема катионита.

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

Для практических целей при проведении технологических расчетов ионного обмена с целью определения показателей рабочей обменной емкости в конкретных условиях эксплуатации предпочтительным вариантом является использование номограмм, предоставляемых изготовителями ионитов, или соответствующими расчетными программами на них (номограммах) основанными. Это единственный способ, позволяющий учитывать всю совокупность параметров, влияющих на значение рабочей обменной емкости.

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



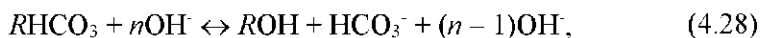
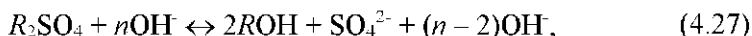
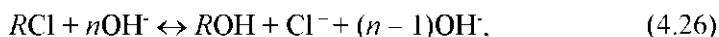
Высокое значение рН в зоне обмена на анионите способствует диссоциации слабых кислот H_2CO_3 и H_2SiO_3 и переводу их в ионизированное состояние, поэтому они также могут участвовать в реакциях анионного обмена, но лишь при использовании сильноосновных анионитов:



С учетом значений обменных емкостей слабоосновных ($E_{АЛ}$) и сильноосновных анионитов ($E_{АВ}$), когда $E_{АЛ} \geq E_{АВ}$, а также способности только последних сорбировать анионы слабых кислот, схемы химического обессоливания обычно включают две ступени анионирования: на первой в фильтры загружается слабоосновный анионит, удаляющий ионы SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^- ; на второй ступени в фильтры загружается сильноосновный анионит, предназначенный, главным образом, для обескремнивания воды и удаления анионов угольной кислоты и ее производных.

Согласно ряду селективности в анионитном фильтре 1 ст. первыми проскакивают в фильтрат ионы Cl^- , поэтому время выхода на регенерацию этого фильтра сопоставляют с концентрацией хлоридов; отключение анионитных фильтров 2 ст. на регенерацию проводят на основании контроля фильтрата по кремнекислоте.

Регенерация анионитных фильтров производится 2-4%-ным раствором NaOH, при этом происходят следующие реакции:



Избыток щелочи (n) от поглощенных ими анионов сильных кислот в условиях прямоточной регенерации достаточен в размере 10-20 % от стехиометрического количества (если отсутствуют органические загрязнения), т.е. 44-48 г·г-экв⁻¹. Для регенерации сильноосновных анионитов, насыщенных анионами кремниевой кислоты, требуется значительно более существенный избыток NaOH ($n = 3-8$), обеспечивающий в условиях прямоточной регенерации последующее кремнесодержание фильтрата в пределах 0,1 мг·дм⁻³ (рис. 4.19). Для снижения удельного расхода ще-

лочи регенерацию параллельно-точных анионитных фильтров 2 и 1 ступеней проводят последовательно, либо используют противоточную или ступенчатопротивоточную технологию. В общем случае при противоточной регенерации остаточное содержание кремневки в фильтрате за сильноосновным анионитом находится в пределах $0,02-0,025 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

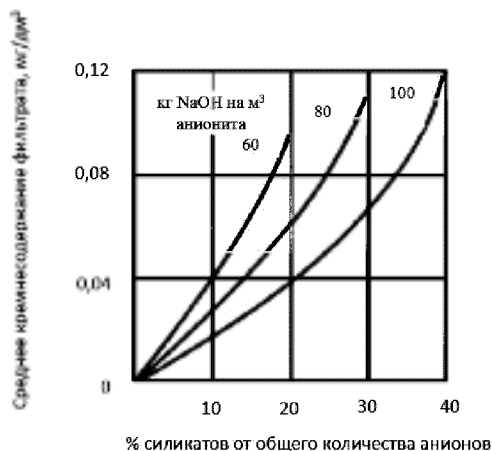


Рис. 4.19. Среднее кремне содержание фильтрата сильноосновного анионита в зависимости от доли силикатов в ионной нагрузке и расходе щелочи на прямоточную регенерацию м³ анионита

При проектировании установок химического обессоливания учитывают, что наличие в Н-катионированной воде свободной углекислоты, более сильной, чем кремниевая, уменьшает кремнеемкость анионита и вызывает более ранний проскок ионов HSiO_3^- в фильтрат. Поэтому перед поступлением Н-катионированной воды на слой сильноосновного анионита из нее необходимо возможно более полно удалить CO_2 , для чего в схему включается декарбонизатор. Еще сильнее снижает кремнеемкость анионита наличие в Н-катионированной воде ионов Na^+ , так как помимо истощения анионита анионами, уравнивающими эти катионы, увеличивается концентрация в фильтрате противоионов (OH^-), что резко ухудшает глубину обескремнивания воды. С учетом приведенных фактов схемы обессоливания создаются, как правило, в виде двухступенчатых, содержащих основное оборудование, приведенное на рис. 4.20.

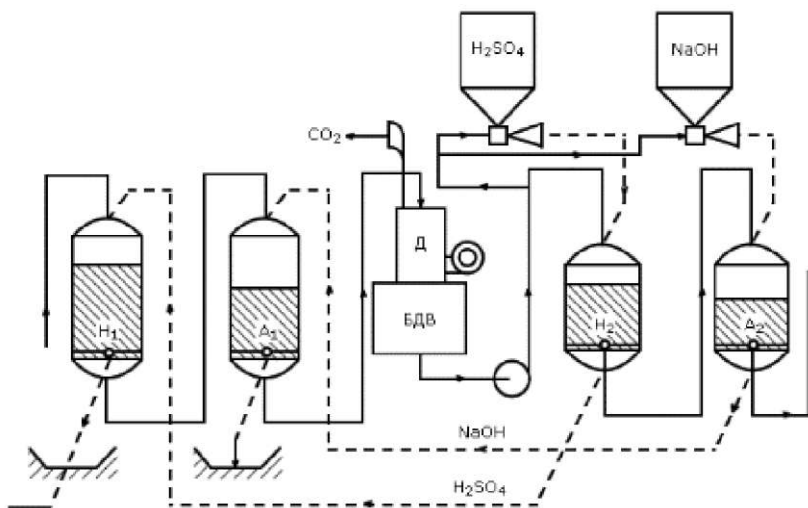


Рис. 4.20. Принципиальная схема двухступенчатого химического обессоливания:

H_1 и H_2 – катионитные фильтры 1-ой и 2-ой ступеней; A_1 и A_2 – анионитные фильтры 1-ой и 2-ой ступеней с загрузкой соответственно слабоосновными и сильноосновными анионитами, Д – декарбонизатор,

БДВ – бак декарбонизованной (частично обессоленной) воды;

H_2SO_4 – кислота для регенерации Н-катионитных фильтров;

NaOH – щелочь для регенерации OH-анионитных фильтров

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

Для очистки добавочной воды для прямоточных котлов и ядерных реакторов применяются трехступенчатые схемы химического обессоливания, в которых в качестве третьей ступени используются фильтры смешанного действия (ФСД). Загрузка ФСД состоит из смеси (от 2 ÷ 1 до 1 ÷ 2) сильнокислотного катионита а Н-форме и сильноосновного анионита в OH-форме. Переходящие в раствор в процессах ионного обмена на чередующихся зернах катионита и анионита ионы H^+ и OH^- образуют воду, выводя из зоны ионного обмена противоионы, способствуя этим углублению степени обессоливания воды до остаточной удельной электропроводимости менее $0,2 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Недостаток этой технологии заключается в необходимости тщательно перемешивать и разделять (при регенерации) составные части смешанной загрузки.

4.4. Оборудование ионитной части водоподготовительных установок

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

- 1) ФИПа I – фильтры ионитные параллельно-точные первой ступени;
- 2) ФИПа II – фильтры ионитные параллельно-точные второй ступени;
- 3) ФИПр – фильтры ионитные противоточные; ФИПр-2П – фильтры ионитные двухпоточно-противоточные;
- 4) ФИПр-А-О(У) – фильтры ионитные для противоточной регенерации по технологии UPCORE для процессов обессоливания (О) и умягчения (У);
- 5) ФИСДНр – фильтры ионитные смешанного действия с наружной (выносной) регенерацией;
- 6) ФИСДВр – фильтры ионитные смешанного действия с внутренней регенерацией;
- 7) ФР – фильтры регенераторы для ФИСД с наружной регенерацией.

В условных обозначениях типоразмеров фильтров первое число после буквенных обозначений указывает на диаметр фильтра в метрах (1,0, 1,4, 2,0, 2,6, 3,0, 3,4), второе – на условное давление в МПа (0,6 или 1,0). Конкретное технологическое предназначение фильтра (катионитный или анионитный) определяется типом загруженного в фильтр ионита. Различия в конструкциях фильтров 1 и 2 ступеней связаны с расчетными скоростями фильтрования, составляющими соответственно 10–25 и 40–50 м·ч⁻¹. На рисунке 4.21 представлена конструкция фильтра типа ФИПа I. Фильтр состоит из цилиндрического корпуса с эллиптическими верхним и нижним днищами, верхнего и нижнего дренажно-распределительных устройств, трубопроводов с арматурой и контрольно-измерительных приборов, расположенных по фронту фильтра. Нижнее распределительное устройство, служащее для удержания ионита, отвода фильтрата и распределения взрыхляющей воды, монтируется на бетонной подушке, размещается в виде «копирующего дна» или представляет собой распределительную

тарелку («ложное днище»). Верхнее распределительное устройство служит для равномерного распределения исходной воды и регенерационных потоков по сечению фильтра, а также для отвода взрыхляющей воды. Система трубопроводов и арматуры, подключенных к фильтру, обеспечивает проведение всех необходимых технологических операций при его эксплуатации. Нижние распределительные устройства выполняются на основе:

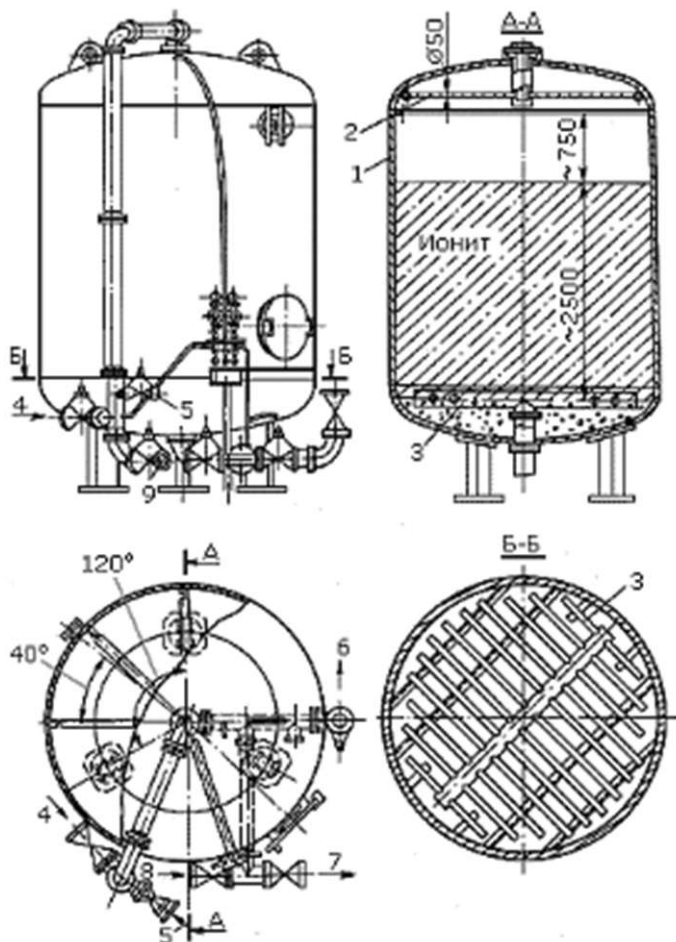


Рис. 4.21. Конструкция фильтра типа ФИпа-1:

- 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

а) щелевых колпачков производственного предприятия «ТЭКО-ФИЛЬТР» (рис. 4.22, 4.23);

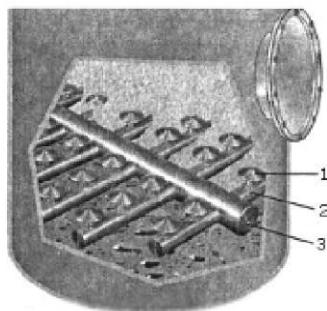


Рис. 4.22. Фрагмент нижнего дренажно-распределительного устройства с щелевыми колпачками:

1 – щелевой колпачок типа ФЭЛ;
2 – отвод, 3 – сборный коллектор

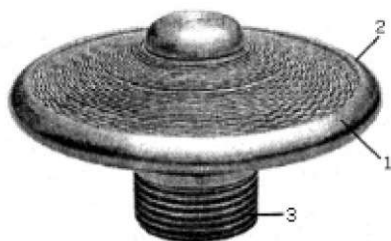


Рис. 4.23. Щелевой колпачок из нержавеющей стали:

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

б) щелевых колпачков KSH (см. главу 3);

в) щелевых дренажных устройств ТКЗ желобкового типа (рис. 4.24).

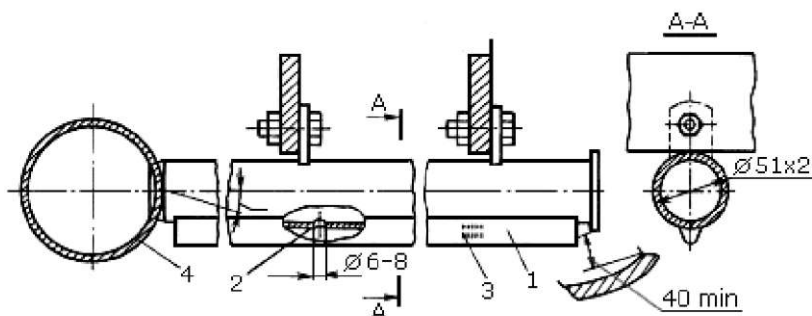


Рис. 4.24. Нижнее дренажно-распределительное устройство желобкового типа:

1 – желобок из тонколистовой стали; 2 – отверстие в трубе-отводе;
3 – щели; 4 – коллектор

Последнее состоит из коллектора, к которому присоединены сборно-распределительные трубы-отводы с заглушенными внешними концами, имеющие по всей длине отверстия диаметром 5–8 мм, обеспечивающие дренажу повышенное сопротивление. Отверстия перекрыты по всей длине трубы общим щелевым же-

лобком с шириной щелей 0,25 мм. Распределительные устройства, расположенные в слое ионитов в фильтрах типа ФИПр, ФИПр-2П, ФИСДВр, представляют собой горизонтальный коллектор с отводами, оснащенными фильтровальными колпачками.

В фильтрах смешанного действия невозможно провести регенерацию смешанного слоя ионитов без его предварительного разделения на слой катионита и слой анионита. Это разделение, а, следовательно, и регенерацию можно провести двумя способами, причем каждый из них предопределяет необходимую конструкцию фильтра. Согласно первому способу с проведением наружной (выносной) регенерации (рис. 4.25) ионитовая смешанная шихта потоком воды перегружается из рабочего ФИСДНр в первый фильтр-регенератор, в котором производится разделение смеси на катионит и анионит гидравлическим путем с учетом разности плотности ионитов ($\gamma_{кт} > \gamma_{ан}$).

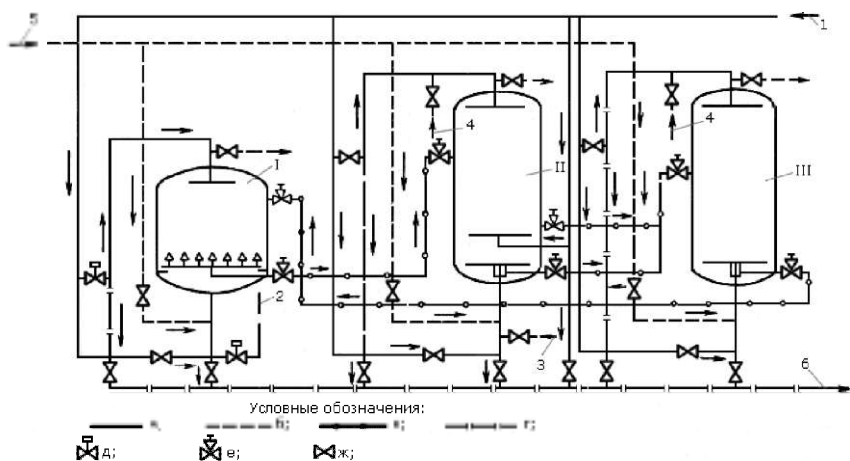


Рис. 4.25. Принципиальная схема установки фильтров смешанного действия с наружной регенерацией:

- I – фильтр смешанного действия; II – первый фильтр-регенератор;
 III – второй фильтр-регенератор; 1 – подвод турбинного конденсата на обработку; 2 – отвод очищенного конденсата; 3 – подвод регенерационного раствора H_2SO_4 ; 4 – подвод регенерационного раствора $NaOH$;
 5 – подвод сжатого воздуха; 6 – сброс на нейтрализацию стоков; а – конденсат;
 б – воздух; в – гидроперегрузка ионитных материалов; г – дренаж;
 д – задвижка с приводом; е – клапан шланговый; жс – задвижка или вентиль

Затем анионит гидроперегрузкой направляется во второй фильтр-регенератор. После раздельной регенерации катионит и анионит транспортируются в рабочий ФСД, перемешиваются сжатым воздухом и дополнительно отмываются до почти нейтральной реакции, что позволяет включить фильтр в работу. При таком способе регенерации рабочий ФИСДНр может эксплуатироваться при скоростях фильтрования до $100 \text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$ в системах очистки турбинных конденсатов. Организация наружной регенерации исключает попадание регенерационных растворов кислоты и щелочи в обработанный конденсат. На каждые две конденсатоочистки (БОУ) предусматривается один узел регенерации ионитов.

В схемах ВПУ, имеющих производительность существенно меньшую по сравнению с БОУ, применяется другой способ – внутренней регенерация смешанного слоя. Для осуществления этого способа ФСД должен быть оборудован средней дренажной системой (рис. 4.26).

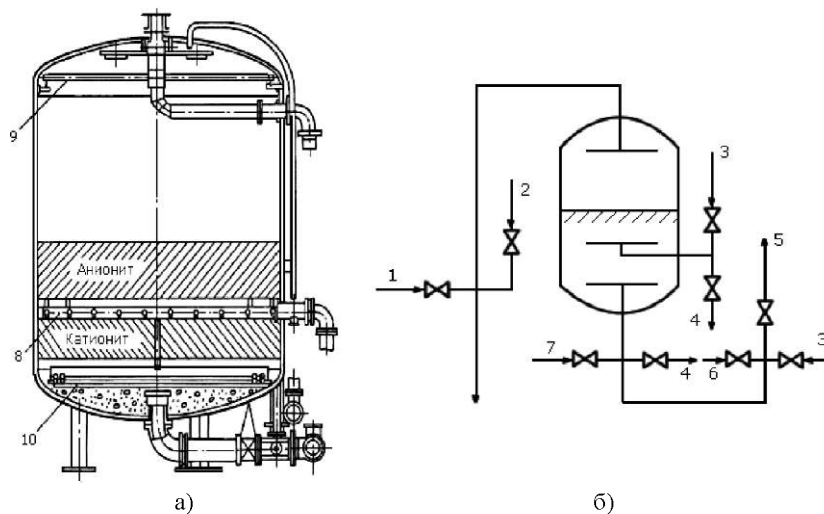


Рис. 4.26. Конструкция (а) и принципиальная схема (б) фильтра смешанного действия с внутренней регенерацией:

- 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

Разделение смеси ионитов осуществляется в самом фильтре, причем после разделения анионит располагается в верхнем слое, а катионит в нижнем, строго под средней дренажной системой. Регенерация производится подачей 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. В ФИСДВр во избежание поломки средней дренажной системы не допускается скорость фильтрования свыше $50 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$.

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.

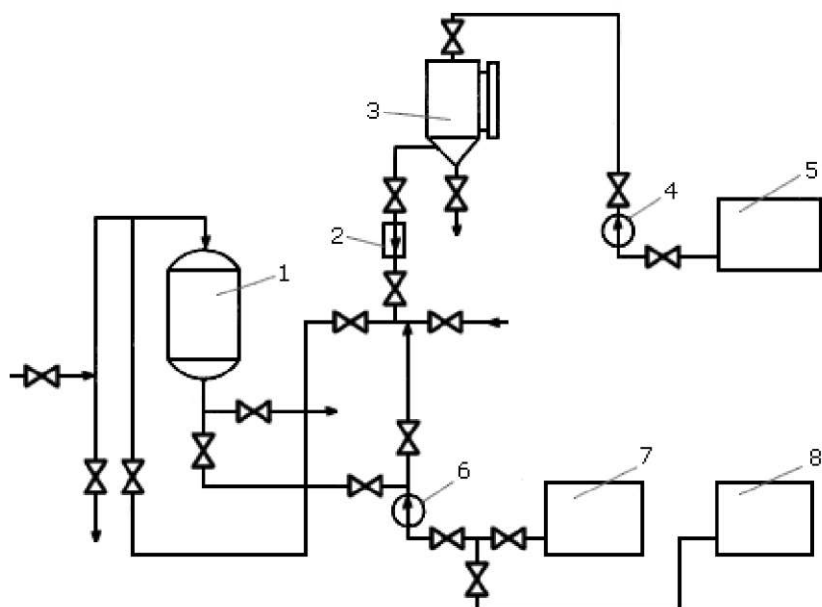


Рис. 4.27. Схема регенерации ионитного фильтра с насосами-дозаторами крепкого реагента:

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

Для хранения товарных кислот и щелочей устанавливаются не менее чем две емкости для каждого реагента с учетом наличия на ВПУ их месячного запаса и возможности разгрузки железнодорожной цистерны. Из складских баков реагенты насосом (или сжатым воздухом) перегружаются в баки-мерники, откуда с помощью насосов-дозаторов или эжекторов подаются на регенерацию (рис. 4.27). 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 $pH = 6,5-8,5$, характерных для природных источников воды.

На натрий-катионных установках большой производительности обычно применяется «мокрое» хранение соли (рис. 4.28). В приведенной схеме техническая соль в количестве, рассчитанном на 2-3-х месячную потребность (200-300 т), из вагонов загружается в железобетонные баки-хранилища (ячейки) и заливается водой. До проведения регенераций насыщенный 26%-ый отстойный раствор соли насосом прокачивается через осветлительный фильтр для очистки раствора от взвешенных примесей и поступает в мерные расходные баки, из которых раствор соли забирается водяными эжекторами, разбавляется в них до 8-12%-ой концентрации и подается в регенерируемый фильтр.

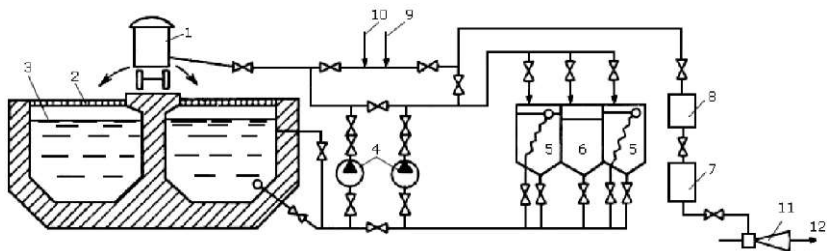


Рис. 4.28. Схема мокрого хранения соли с приготовлением регенерационного раствора водяными эжекторами:

- 1 – железнодорожный вагон; 2 – решетка; 3 – ячейка мокрого хранения соли;
- 4 – насос; 5 – отстойная ячейка; 6 – ячейка для сбора шлама и пены;
- 7 – мерник; 8 – осветлительный фильтр; 9 – техническая вода; 10 – горячая вода;
- 11 – эжектор; 12 – к Na-катионитному фильтру

4.5. Технологические схемы ионитных установок

Выбор схем приготовления добавочной и подпиточной воды определяется качеством исходной воды и требуемым качеством обработанной воды, а также условиями экономичности, надежности и минимального сброса примесей, образующихся при эксплуатации ВПУ, в водоемы.

Набор из применяемых схем приведен на рис. 4.29. Схемы 1–7 применяются для умягчения воды применительно к котлам низкого и среднего давлений, а некоторые из них, в частности, с Na- и H_{гол}-фильтрами используются для подпитки тепловых сетей закрытого и открытого типов.

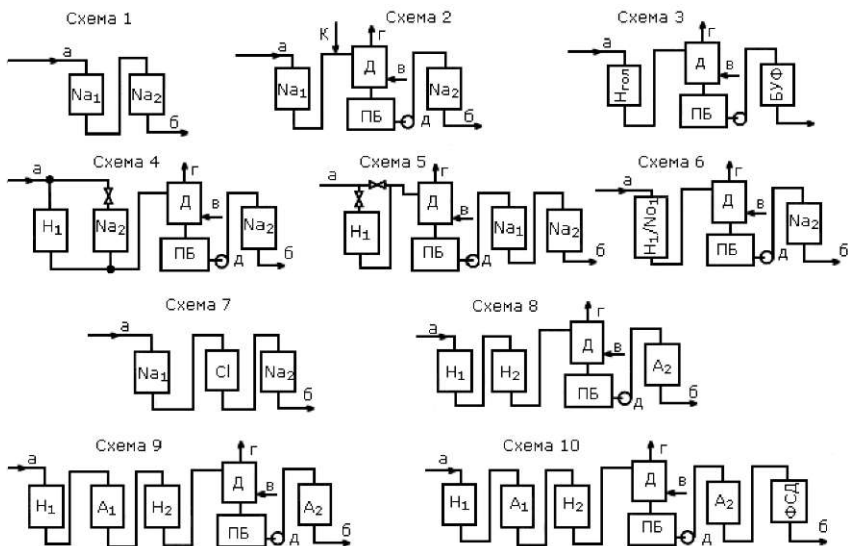


Рис. 4.29. Основные принципиальные схемы ионитных установок приготовления добавочной воды для котлов

и подпиточной воды для теплосети:

Na₁ и Na₂ – Na-катионитные фильтры 1 и 2 ступеней; H_{гол} – H-катионитный фильтр с «голодной» регенерацией; БУФ – буферный нерегенерируемый фильтр;

H₁ и H₂ – H-катионитные фильтры 1 и 2 ступеней; CI – анионитный фильтр

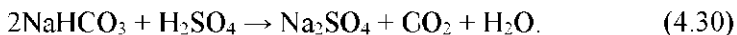
в CI-форме; ФСД – фильтр смешанного действия; Д – декарбонизатор;

ПБ – промежуточный бак; а – подвод осветленной воды; б – выход фильтрата;

в – воздух в декарбонизатор; г – выход углекислого газа из декарбонизатора;

д – промежуточный насос

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



Выделяющаяся углекислота отделяется в декарбонизаторе перед подачей воды на *Na*-катионитный фильтр 2 ступени.

H-катионирование с «голодной» регенерацией реализуются при удельном расходе серной кислоты, близком к 1 г-экв на 1 г-экв сорбированных катионитом ионов, что исключает появление кислых регенерационных стоков. Эта технология может быть осуществлена на катионитах со слабокислотными (карбоксильными) функциональными группами. В качестве дешевого аналога по применению для слабокислотных катионитов раньше использовался сульфуголь. Регенерация сильнокислых катионитов, истощенных ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , требует больших удельных расходов кислоты в результате высокой селективности к двухвалентным катионам, поэтому в данной технологии они не могут быть использованы.

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



Образованная из ионов H^+ и HCO_3^- угольная кислота является слабой, поэтому препятствует созданию в зоне обмена очень низких значений pH и тем самым поддерживает работоспособность слабокислотных групп катионита в рабочем ионизированном состоянии до тех пор, пока в обрабатываемой воде присутствуют ионы HCO_3^- . Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , входящие в состав некарбонатной жесткости, слабокислотными группами не сорбируются, так как образование в фильтрате сильных кислот препятствует диссоциации слабокислотных функциональных групп. К моменту, когда ионы водорода в катионите будут израсходованы

полностью, в фильтрате фиксируются вторичная гидрокарбонатная щелочность в пределах 0,4–0,7 мг-экв·дм⁻³, затем щелочность и жесткость фильтрата начинают повышаться и фильтр выводится на регенерацию. Таким образом, в процессе Н-катионирования с «голодной» регенерацией происходит частичное умягчение и существенное снижение щелочности воды. Вода, прошедшая через Н-катионит с «голодной» регенерацией, обычно используется для подпитки теплосети (или является исходной для последующего обессоливания) и характеризуется остаточным значением карбонатной жесткости (щелочности) в пределах 0,4–1,0 мг-экв·дм⁻³ при неизменившемся значении некарбонатной жесткости.

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



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

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

Параллельное H-Na-катионирование (схема 4) может применяться при условии, что в исходной воде $J_k > 0,5 \cdot J_0$ и суммарной концентрации анионов сильных кислот менее $7 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$. В этой схеме часть потока воды подается на H-катионитный фильтр, а другая часть – на Na-катионитный. Кислый фильтрат H-фильтра и щелочная Na-катионированная вода смешиваются, при этом происходит частичное разрушение щелочности (до заданного значения $\text{Щ}_{\text{ост}} = 0,3\text{--}0,5 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$) с выделением CO_2 . Для удаления CO_2 вода пропускается через декарбонизатор и затем доумягчается на Na-катионитном фильтре 2 ступени. Необходимую долю воды x , пропускаемую через H-фильтр, подсчитывают, исходя из баланса в точке смешения:

$$(1 - x) \cdot C_{\text{HCO}_3^-} - x \cdot (C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{Cl}^-}) = \text{Щ}_{\text{ост}}, \quad (4.33)$$

откуда:

$$x = \frac{C_{\text{HCO}_3^-} - \text{Щ}_{\text{ост}}}{C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{Cl}^-}}, \quad (4.34)$$

Тогда часть воды, пропускаемой через Na-катионитный фильтр, будет равна $1 - x$.

При последовательном H-Na-катионировании (схема 5) через H-катионитный фильтр пропускается часть воды (x), а остальная часть подмешивается к кислому фильтрату, обеспечивая нейтрализацию его с образованием CO_2 . Этот газ удаляется в декарбонизаторе, а вода для полного умягчения подается на Na-катионитный фильтр.

Особенностью работы H-фильтра в этой схеме является то, что он отключается не по проскоку жесткости, а выводится на регенерацию при повышении щелочности до $0,7\text{--}1,0 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$, что позволяет более полно использовать обменную емкость H-катионита. Рассмотренная схема применялась раньше для умягчения и снижения щелочности исходной воды с содержанием выше $1000 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ при $J_k > 0,5 \cdot J_0$. В настоящее время утратила актуальность в связи с распространением технологий мембранного разделения (обратный осмос и нанофильтрация).

Основным недостатком схем 4 и 5 является необходимость перераспределения потоков воды во время фильтроцикла в связи с изменением кислотности фильтрата H-катионитного фильтра.

Схема совместного *H-Na*-катионирования (схема 6) применяется в тех случаях, когда сумма анионов сильных кислот в обрабатываемой воде не превышает 3,5–5,0 мг-экв·дм⁻³ и когда щелочность умягченной воды ($Щ_{\text{ост}} = 1,0\text{--}1,3$ мг-экв·дм⁻³) является допустимой. При совместном *H-Na*-катионировании катионит вначале регенерирует кислотой, а затем, после отмывки раствором NaCl, что обеспечивает достижение отмеченных показателей и отсутствие сброса кислых вод.

Схема *Na-Cl*-ионирования (схема 7) основана на пропуске воды вначале через Na-фильтр, а затем через анионитный фильтр, содержащий сильноосновной анионит в Cl-форме. Регенерация фильтров производится 8–12%-ным раствором NaCl, который вначале контактирует с анионитом, а затем с катионитом. Удельный расход соли на регенерацию выбирается из расчета около 75 кг·м⁻³ анионита. Остаточная щелочность фильтрата в этой схеме колеблется в широких пределах (0,1–1,0 мг-экв·дм⁻³).

Для подготовки *химически обессоленной воды* производится последовательное комбинирование процессов *H*-катионирования и *ОН*-анионирования. По степени удаления ионизированных примесей из воды различают *частичное* (схема 8), *глубокое* (схема 9) и *полное* химическое обессоливание, отличающиеся количеством ступеней очистки и соответственно качеством обессоленной воды. Отметим, что расположение декарбонизатора за *H*₂-фильтром в схемах 9 и 10 не является однозначным. Его место на рисунке в схемах 9 и 10 обеспечивает наиболее глубокое удаление углекислоты из кислой воды, но требует установки кислотостойких насосов. Перенос места расположения декарбонизатора за *A*₁-фильтр упрощает антикоррозионную защиту внутренней поверхности декарбонизатора, но при этом увеличивается ионная нагрузка на сильноосновной анионит в фильтрах *A*₂ и *ФСД*.

Отключение *A*₁-фильтров на регенерацию производится по проскоку ионов Cl, а 2 ступени – по проскоку кремнекислоты. При работе по схеме 9 в глубоко обессоленную воду могут попадать кремнекислота и продукты регенерации при неполной отмывке фильтров вторых ступеней. Эта схема применима для подготовки добавочной воды барабанных котлов высокого и сверхвысокого давлений.

Наиболее качественная подготовка воды достигается по схеме 10, в которой в качестве третьей ступени очистки используется ФСД, что обеспечивает остаточную концентрацию натрия не более $5 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ и кремнекислоты менее $10 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Трехступенчатая схема химического обессоливания применяется для подготовки добавочной воды прамоточных котлов и ядерных реакторов.

В практике эксплуатации существуют две схемы соединения фильтров в установках химического обессоливания: секционная (параллельное включение) и блочная (цепочки).

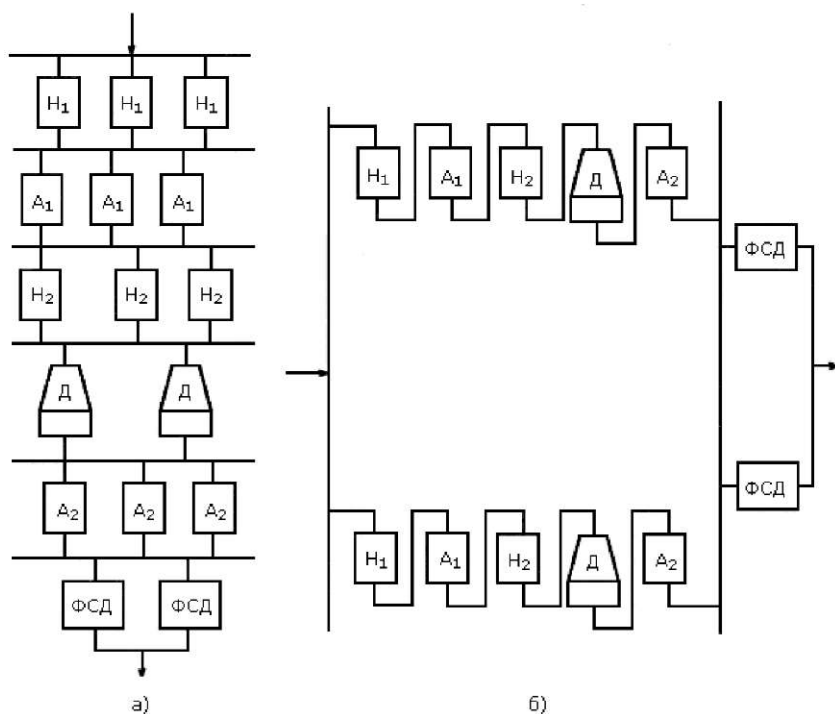


Рис. 4.30. Схемы соединения ионитных фильтров в обессоливающих установках:
а – секционная; *б* – блочная

При секционном включении (рис. 4.30 а) фильтры одного назначения (например, Н-катионитные фильтры 1 ступени) включаются параллельно (одна секция), а их фильтрат подается

через общий коллектор на следующую группу фильтров, также соединенных параллельно (вторая секция), и т.д. При блочном включении (рис. 4.30 б) схема разбивается на отдельные цепочки, каждая из которых содержит по одному набору фильтров (например, Н₁-А₁-Д-Н₂-А₂), необходимых для очистки воды и соединенных последовательно. Обработанная вода последних фильтров цепочек объединяется в коллекторе и подается на ФСД, направляясь далее в сборный бак.

Таких блоков в схеме ВПУ должно быть несколько с учетом того, что часть их находится в работе, один – регенерации и еще один – в резерве. Преимущество блочной схемы включения фильтров перед секционной состоит в упрощении контроля за качеством обработанной воды и при проведении регенерации. При расчете схемы можно подобрать режимы, при которых рабочий цикл у всех фильтров цепочки будет заканчиваться практически одновременно, поэтому сигнал на отключение цепочки для ее регенерации достаточно получить с одного фильтра.

При секционной схеме каждая группа фильтров должна насчитывать не менее трех с учетом их регенерации и вывода одного из фильтров в ремонт. Рабочий цикл фильтров не должен быть менее 8 ч по условиям удобства эксплуатации.

4.6. Эксплуатация ионитных фильтров

Эксплуатация ионитных фильтров заключается в проведении следующих операций, составляющих полный рабочий цикл фильтра:

- 1) взрыхление;
- 2) регенерация (пропуск регенерационного раствора);
- 3) отмывка;
- 4) рабочий фильтроцикл.

Операция «взрыхление» необходима для удаления накопившихся при обработке воды в слое ионита взвешенных веществ и образовавшейся за счет разрушения ионитной мелочи, наличие которых приводят к увеличению перепада давления в слое ионита. Кроме того, взрыхление, проводящееся восходящим потоком воды, разуплотняет слой, облегчая доступ к зернам ионита регенерационного раствора. При взрыхлении слой ионита должен расширяться на 30–40%, но его рабочая фракция не должна выно-

ситься из фильтра. Обычно взрыхление проводят отмывочной водой от предыдущей регенерации в течение 20 мин с интенсивностью $2,5-3,0 \text{ дм}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$ сечения фильтра.

Регенерацию каждого фильтра проводят раствором определенной концентрации соответствующего реагента. Скорость пропуска регенерационного раствора зависит от технологического предназначения фильтра. Так, при регенерации Na-катионитного фильтра регенерационный раствор NaCl концентрацией 8–12% пропускают со скоростью $4-6 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$, такую же скорость поддерживают при пропуске раствора NaOH концентрацией 2–4% через анионитные фильтры. При регенерации H-катионитных фильтров раствор H_2SO_4 концентрацией 1,0–1,5% подается со скоростью не менее $10 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$ во избежание «загипсовывания» катионита. Для экономии реагентов обычно последние порции регенерационных растворов отводятся в бак для повторного использования при последующей регенерации.

В схемах полного обессоливания регенерационный раствор NaOH вначале пропускают через сильноосновной, а затем через слабоосновной аниониты, что позволяет создать требуемый избыток щелочи для A_2 -фильтров и значительно экономить реагент. При этом, однако, требуется соблюдение необходимых условий для предотвращения накопления кремнезема в фильтре со слабоосновным анионитом и его залпового сброса на сильноосновной анионит при включении фильтров в работу. Растворы реагентов приготавливают обычно на собственном фильтрате для каждой группы фильтров. В зависимости от расхода реагента и его концентрации в растворе длительность его подачи составляет 15–30 мин.

После прекращения подачи регенерационного раствора начинают отмывку слоя ионита от продуктов регенерации и остатков регенерационного раствора. Отмывка проводится обычно в два этапа:

- 1) по линии регенерации при отключении от нее крепкого реагента с одновременной ее промывкой;
- 2) исходной для данного фильтра водой.

Последние порции отмывочной воды собирают в баке для последующего использования при проведении взрыхления или приготовления регенерационного раствора, экономя, тем самым,

воду собственных нужд. Отмывка Na-катионитных фильтров прекращается при достижении заданной величины жесткости, H-катионитных фильтров 1 ступени - до кислотности, превышающую среднюю за рабочий цикл на $0,1 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$, как при достижении заданной величины жесткости анионитных фильтров 1 ступени до достижения заданной щелочности фильтрата и содержания в нем хлоридов не более $1-2 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, а 2 ступени - до солесодержания отмывочной воды менее $2-3 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ или кремне-содержания менее $20 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Более точные значения технологических параметров для процессов взрыхления, регенерации и отмывки определяются при наладке оборудования ВПУ, затем они выносятся в режимную карту, по которой ведется эксплуатация оборудования.

После окончания отмывки ионитные фильтры могут включаться в работу или останавливаться в резерв. При работе фильтров в схемах обессоливания скорости фильтрования поддерживаются в H₂-фильтрах и ФИСДВр в пределах $35-40 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$, а в А₁-фильтрах с загрузкой анионитом АН-31 - $16-17 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$, во всех остальных фильтрах - $18-20 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$. Окончание рабочего цикла фильтров контролируется по ухудшению качества фильтрата до заданного предела. Отключение H₁-фильтров производится по снижению кислотности фильтрата не более чем на $0,2-0,3 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ по сравнению с кислотностью в течение первых часов работы фильтра. H₂-фильтры обычно отключаются по количеству пропущенной воды. Анионитные фильтры 1 ступени отключаются при снижении щелочности фильтрата до $0,02 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$, а 2 ступени - при проскоке кремнекислоты до заданного значения.

Качественная эксплуатация оборудования ВПУ и БОУ возможна при выполнении ряда требований по его компоновке. Оборудование, требующее постоянного обслуживания (фильтры, насосы, мерники, мешалки, склады реагентов и т.п.), располагается в теплых помещениях, а крупногабаритное оборудование (осветители и баки различных назначений) размещают вне здания. Примеры компоновок ВПУ приведены на рис. 4.31 и рис. 4.32. Оборудование БОУ размещается в машинном зале, при этом фильтры компонуются на двух ярусах (рис. 4.33), что позволяет более полно использовать объем помещения с учетом требований к взаимному размещению оборудования.

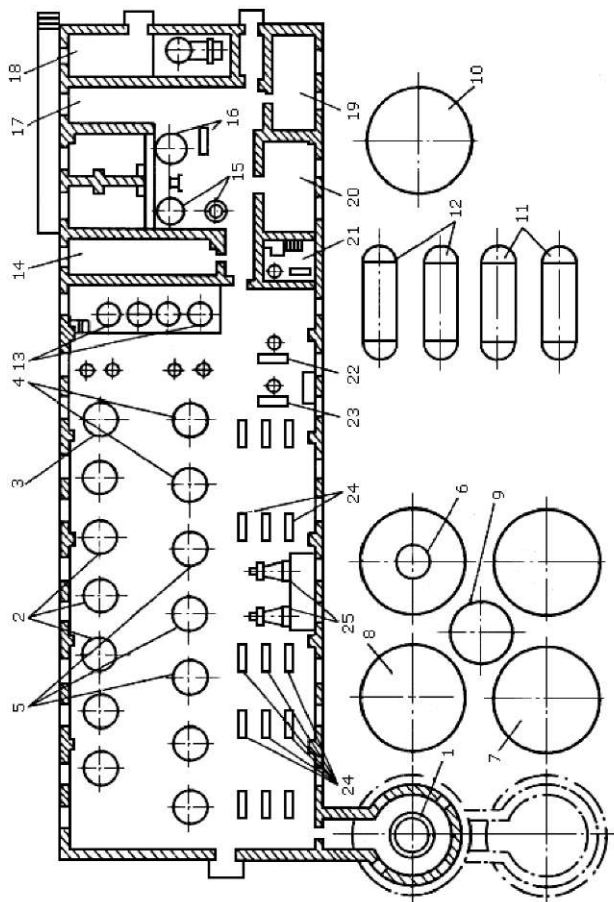
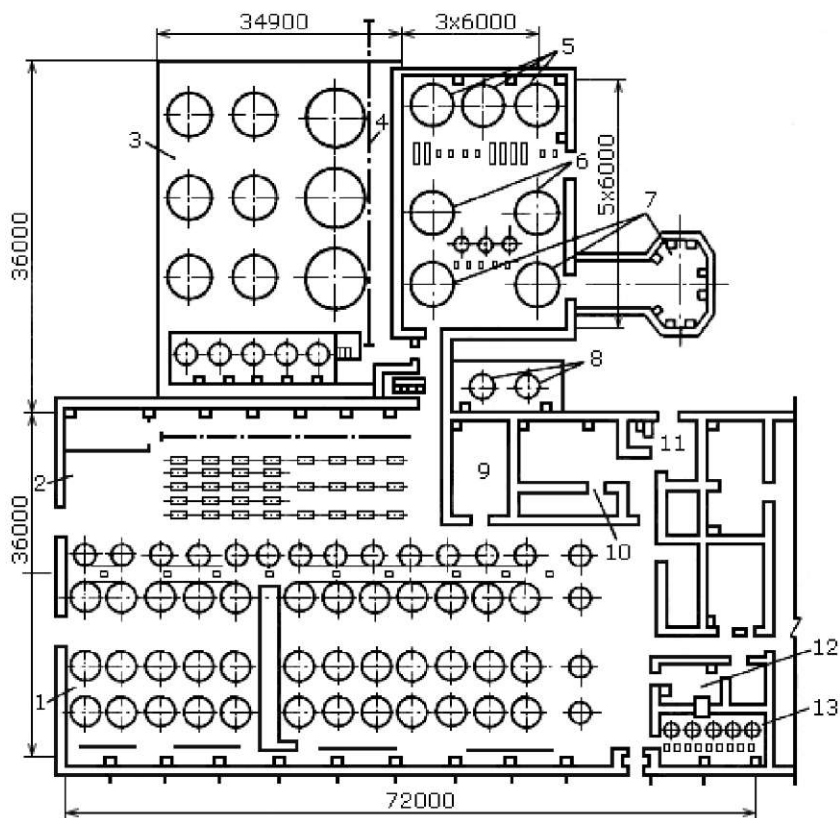


Рис. 4.31. Компоновка ВПУ производительностью 100 м³·ч⁻¹:

1 – осветлитель; 2 – механические фильтры; 3, 4, 5 – ионитные фильтры; 6 – декарбонизатор; 7, 8, 9, 10 – промежуточные баки обессоливающей установки; 11, 12 – баки хранения кислоты и щелочи; 13 – мерные баки; 14 – служебные помещения; 15, 16 – мешалки извести и коагулянтными насосами; 17 – склад фильтрующего материала;

18 – склад извести со вспомогательным оборудованием; 19 – бытовка; 20 – ремонтный пункт; 21 – аммиачный узел;

22 – воздуходувка; 23 – вакуум-насос; 24 – насосы обессоливающей установки; 25 – вентиляторы с калорифером



**Рис. 4.32. Компоновка ВПУ производительностью $500 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$
с блочным включением фильтров
(склад реагентов в отдельно стоящем здании):**

- 1 – фильтровальный узел; 2 – насосная; 3 – наружное баковое хозяйство;
- 4 – эстакада трубопроводов; 5 – мешалка известкового молока;
- 6 – баки-нейтрализаторы; 7 – осветлители; 8 – декарбонизаторы;
- 9 – электролит; 10 – электролизерная; 11 – углекислотная;
- 12 – помещение КИП'а; 13 – реагентный узел

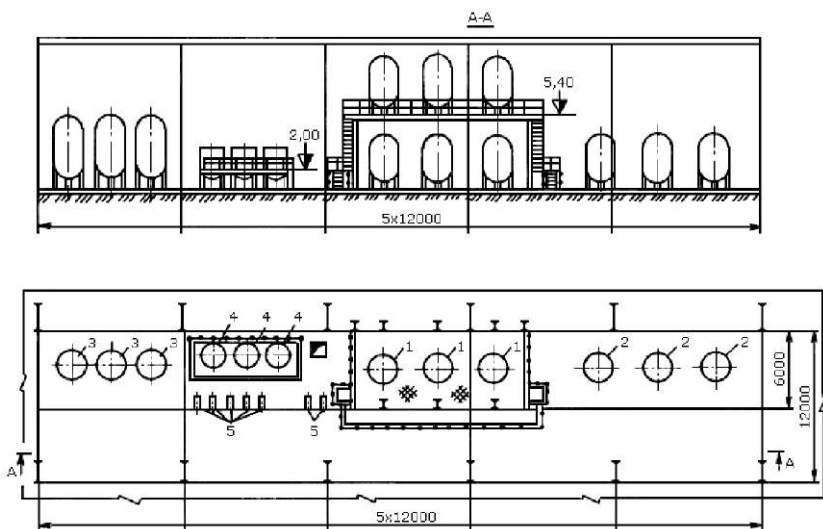


Рис. 4.33. Компоновка БОУ:

- 1 – сульфугольные механические фильтры; 2 – рабочие ФСД;
 3 – фильтры-регенераторы; 4 – мерники реагентов; 5 – насосы-дозаторы реагентов

4.7. Расчеты ионообменной технологии

Пример 4.2. Для количественной оценки расхода реагентов, воды собственных нужд и ознакомления с методикой выбора оборудования ВПУ приведем пример расчета обессоливающей установки с параллельным включением фильтров по схеме М-Н₁-А₁-Д-Н₂-А₂, производительностью 160 м³·ч⁻¹, работающем на коагулированной поверхностной воде.

Отметим предварительно, что в расчет сознательно не включен весь необходимый справочный материал, чтобы избежать механического пересчета при выполнении учебных заданий, а также познакомить студентов со справочной и специальной литературой. Условные обозначения в расчетных формулах являются общепринятыми или встречались ранее в тексте, поэтому их полная расшифровка не приводится.

Расчет ВПУ начинают с составления таблицы, показывающей изменение показателей качества воды по ступеням обработки (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Пример изменения качества воды по ступеням обработки

Показатель	Коагули- рованная вода	Качество воды после обозначенного фильтра					
		М	Н ₁	А ₁	Д	Н ₂	А ₂
Ж _с , мл-экв·дм ⁻³	2,30	2,30	0,02	0,02	0,02	-	-
Na ⁺ , мг-экв·дм ⁻³	0,15	0,15	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01
HCO ₃ ⁻ , мг-экв·дм ⁻³	1,35	1,35	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻ , мл-экв·дм ⁻³	0,78	0,78	0,78	-	-	-	-
Cl ₂ , мг-экв·дм ⁻³	0,32	0,32	0,32	0,03	0,03	0,03	-
CO ₂ , мг·дм ⁻³	2,2	2,2	61,6	61,6	4,0	4,0	-
SiO ₃ ²⁻ , мг·дм ⁻³	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	0,05
ГДП, мг·дм ⁻³	7,0	1,0	-	-	-	-	-

При составлении в табл. 4.4 проверяют данные анализа обрабатываемой воды по уравнению электронейтральности методом расчета погрешности:

$$\Delta = \frac{\sum k_T - \sum A_{II}}{\sum k_T + A_H} \cdot 100\% = \frac{2,45 - 2,45}{4,90} \cdot 100\% = 0\%. \quad (4.35)$$

Концентрация CO₂ мг·дм⁻³ на входе в декарбонизатор для схем предочистки без известкования определяется по соотношению:

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{вх}} = C_{\text{CO}_2}^{\text{исх}} + 44 \cdot C_{\text{HCO}_3^-} = 2,2 + 44 \cdot 1,35 = 61,6 \text{ мг·дм}^{-3}. \quad (4.36)$$

Расчет схемы водоподготовки начинают с оборудования, установленного в хвостовой части схемы (в данном случае с фильтром А₂), с тем, чтобы учесть дополнительную нагрузку на предшествующие фильтры (ступень очистки) по обработке воды, используемой на собственные нужды. Методика и результаты расчета двухступенчатой схемы химического обессоливания приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Пример технологического расчета фильтров

Показатель	Формула	A_3	H_2	A_1	H_1	M
Расчетная производительность, $\text{м}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$Q_{\text{оов}} = Q_A + Q_{\text{ср}}^{\text{сн}}$	160	$160 - 3,0 = 163,0$	$163 - 0,4 = 163,4$	$163,4 - 2,5 = 165,9$	$165,9 + 9,7 = 175,6$
Требуемая площадь фильтров, м^2	$F = Q_{\text{ср}}^{\text{сн}}$	$160/20 = 8,0$	$163,4/17 = 9,61$	$163,4/17 = 9,61$	$165,9/20 = 8,3$	$175,6/10 = 17,6$
Число фильтров в работе, шт.	$n \text{ и } n_p$	2 1	2 · 1	2 · 1	2 1	3 · 1
Площадь одного фильтра, м^2	$f = F/n$	$8,0/2 = 4,0$	$4,07/2 = 2,04$	$9,61/2 = 4,80$	$8,3/2 = 4,15$	$17,6/3 = 5,86$
Характеристика стандартного фильтра, $\text{м}^2/\text{м}^2$	$D/f; h_{\text{сн}}$	$2,6/5,3; 1,7$	$2,0/3,14; 1,5$	$2,6/5,3; 2,0$	$2,6/5,3; 2,0$	$3,0/7,1; 1,0$
Эффективная скорость фильтрации, $\text{м} \cdot \text{г}^{-1}$	$\omega_{\text{л}} = \frac{Q_{\text{ср}}}{f \cdot n}$	$\frac{160}{5,3 \cdot 2} = 15,1$	$\frac{160}{3,4 \cdot 2} = 26,0$	$\frac{163,4}{5,3 \cdot 2} = 15,4$	$\frac{165,9}{5,3 \cdot 2} = 15,7$	$\frac{175,6}{7,1 \cdot 3} = 8,2$
Тип используемого материала	-	AB-17	KY-2-8	АП-31	KY-2-8	Антрацит
Рабочая емкость материала, г-экв $\cdot \text{м}^{-3}$	E_p	100	400	800	600	$1,5 \text{ кг}/\text{м}^3$
Продолжительность фильтроцикла, ч	$T + \tau = \frac{f \cdot h_{\text{сн}} \cdot E_p \cdot n}{Q_{\text{ср}} \cdot C}$	$\frac{5,3 \cdot 1,7 \cdot 100 \cdot 2}{160 \cdot \left(\frac{4}{44} - \frac{3,8}{76} \right)} = 79,9$	$\frac{3,14 \cdot 1,5 \cdot 400 \cdot 2}{163 \cdot (0,1 + 0,02)} = 192,6$	$\frac{5,3 \cdot 2,0 \cdot 800 \cdot 2}{163,4 \cdot (0,78 \cdot 0,32)} = 94,3$	$\frac{5,3 \cdot 2,0 \cdot 600 \cdot 2}{165,3 \cdot (2,3 - 0,15)} = 31,4$	$\frac{7,1 \cdot 1,0 \cdot 1,5 \cdot 3}{175,6 \cdot 0,007} = 26,0$
Случайное число регенерации весу фильтров, рег-сут $^{-1}$	$m = 24 \cdot n \cdot (T - t)$	$(24 \cdot 2) \cdot 79,9 = 0,60$	$(24 \cdot 2) \cdot 192,6 = 0,24$	$(24 \cdot 2) \cdot 94,3 = 0,51$	$(24 \cdot 2) \cdot 31,4 = 1,52$	$(24 \cdot 3) \cdot 26,0 = 2,77$

Продолжение табл. 4.7

Показатель	Формула	A ₂	П ₂	A ₁	П ₁	М
Удельный расход реагента, кг·м ⁻³	b	100	60	50	60	-
Расход 100%-ного реагента на 1 регенерацию, кг	$s^{100} = f \cdot h_{ст} \cdot b$	$5,3 \cdot 17 \cdot 100 = 901$	$3,14 \cdot 1,5 \cdot 60 - 282,6$	$5,3 \cdot 2,0 \cdot 50 = 530$	$5,3 \cdot 20 \cdot 60 = 636$	-
Суточный расход 100%-ного реагента, кг·сут ⁻¹	$s_{сут}^{100} = s^{100} \cdot n$	$901 \cdot 0,60 = 540,6$	$282,6 \cdot 0,24 = 67,8$	$530 \cdot 0,51 = 270,3$	$636 \cdot 1,52 = 966,7$	-
Удельный расход воды на взрыхление, лм ³ ·см ⁻² ·с ⁻¹	i	2,8	3,0	2,8	3,0	12,0
Время взрыхления фильтра, мин	$t_{взр}$	20	20	20	20	20
Расход взрыхляющей воды, м ³ ·рег ⁻¹	$V_{взр}^* = \frac{f \cdot i \cdot t_{взр} \cdot 60}{10^3}$	$\frac{5,3 \cdot 2,8 \cdot 20 \cdot 60}{1000} = 17,8$	$\frac{3,14 \cdot 3,0 \cdot 20 \cdot 60}{1000} = 11,3$	$\frac{5,3 \cdot 2,8 \cdot 20 \cdot 60}{1000} = 17,8$	$\frac{5,3 \cdot 2,8 \cdot 20 \cdot 60}{1000} = 17,8$	$\frac{7,1 \cdot 12,0 \cdot 20 \cdot 60}{1000} = 102,2$
Концентрация регенерационного раствора, ‰	$C_{р-р}$	4	3	4	1	-
Расход воды на приотопление раствора, м ³ ·рег ⁻¹	$V_{р-р}^* = \frac{\sigma^{100} \cdot 100}{C_{р-р} \cdot 10^3}$	$\frac{901 \cdot 100}{4 \cdot 10^3} = 22,5$	$\frac{282,6 \cdot 100}{3 \cdot 10^3} = 9,4$	$\frac{530 \cdot 100}{4 \cdot 10^3} = 13,3$	$\frac{636 \cdot 100}{1 \cdot 10^3} = 63,6$	-
Удельный расход воды на отмывку, м ⁴ ·м ⁻³	a	9	5	8	5	1
Расход воды на отмывку, м ³ ·рег ⁻¹	$V_{отм}^* = f \cdot h_{от} \cdot a$	$5,3 \cdot 1,7 \cdot 9 = 81,1$	$3,14 \cdot 1,5 \cdot 5 - 23,6$	$5,3 \cdot 2,0 \cdot 8 = 84,8$	$5,3 \cdot 2,0 \cdot 5 = 53,0$	$7,1 \cdot 1,1 = 7,1$

Окончание табл. 4.7

Показатель	Формула	A ₂	Π ₂	A ₁	Π ₁	M
Суммарный расход воды на регенерацию, м ³ ·рег ⁻¹	$V_{\Sigma} - V_{\text{всп}} + V_{\text{рр}} - V_{\text{отмк}}$	17,8 + 22,5 + 81,1 – – 121,4	11,3 + 9,4 + 23,6 – 44,3	17,8 + 13,3 + 84,8 – – 115,9	19,1 + 63,6 + 53 – – 135,7	102,2 + 7,1 – – 108,3
Часовой расход на собственные нужды, м ³ ·ч ⁻¹	$Q_{\text{ст}} - (V_{\Sigma} \cdot \eta) / 24$	(121,4 + 60) / 24 – – 3,0	(44,3 + 0,24) / 24 – – 0,4	(115,9 + 0,51) / 24 – – 2,5	(153,7 + 1,52) / 24 – – 9,7	(109,3 + 2,77) / 24 – 12,6
Скорость пропуска регенерационного раствора, м·ч ⁻¹	$W_{\text{рр}}$	5	10	5	10	-
Время пропуска регенерационного раствора, мин	$\tau_{\text{рр}} = \frac{V_{\text{рр}} \cdot 60}{f \cdot \phi_{\text{рр}}}$	$\frac{22,5 \cdot 60}{5,3 \cdot 5} = 60,9$	$\frac{9,4 \cdot 60}{3,14 \cdot 10} = 18,0$	$\frac{13,3 \cdot 60}{5,3 \cdot 5} = 30,1$	$\frac{63,6 \cdot 60}{5,3 \cdot 10} = 72$	-
Скорость отмывки, м·ч ⁻¹	$W_{\text{отмк}}$	5	10	5	10	8
Время отмывки, мин	$\tau_{\text{отмк}} = \frac{V_{\text{отмк}} \cdot 60}{f \cdot \phi_{\text{отмк}}}$	$\frac{81,1 \cdot 60}{5,3 \cdot 5} = 183,6$	$\frac{23,6 \cdot 60}{3,14 \cdot 10} = 45,1$	$\frac{84,8 \cdot 60}{5,3 \cdot 5} = 192$	$\frac{53,0 \cdot 60}{5,3 \cdot 10} = 60,0$	$\frac{7,1 \cdot 60}{7,1 \cdot 8} = 7,5$
Суммарное время регенерации, мин	$t = t_{\text{всп}} + t_{\text{рр}} + t_{\text{отмк}}$	20 + 50,9 – 183,6 = 254,5	20 + 18,0 – 45,1 = 83,1	20 + 30,1 + 192 = 242 ,1	120 – 72 – 60 = 15 2	20 – 7,5 = 27,5

Часовой расход воды до осветлителей:

$$Q_{\text{осв}} = Q_{\text{м}} + q^{\text{с.и}}_{\text{м}} = 175,6 + 12,6 = 188,2, \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Пример 4.3. Рассчитать и выбрать третью ступень обессоливания для установки производительности $160 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ с использованием формул, приведенных в примере 4.2.

1. Требуемая площадь фильтрования при $w = 40 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$:

$$f = Q/w = 160/40 = 4,0, \text{ м}^2.$$

2. Выбираем стандартный фильтр ФИСДВр-2,0-0,6 ($f = 3,14 \text{ м}^2$; $h_{\text{сл}} = 1,6 \text{ м}$; загруженный катионитом КУ-2-8 и анионитом АВ-17 объемами $2,5 \text{ м}^3$ каждого).

3. Число фильтров в работе:

$$n + n_{\text{р}} = 2 + 1 = 3 \text{ шт.}$$

4. Действительная скорость фильтрования:

$$w_{\text{д}} = 160/(3,14 \cdot 2) = 25,5 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

5. Длительность фильтроцикла ФСД с учетом регенерируемости смешанной шихты после пропуска 10^4 м^3 на 1 м^3 смеси ионов:

$$T + t = 10^4 \cdot V_{\text{см}} \cdot (n/Q) = 10^4 \cdot (2,5 + 2,5) \cdot (2/160) = 625 \text{ ч.}$$

6. Суточное число регенераций фильтров:

$$m = 24 \cdot (2/625) = 0,08 \text{ рег/сут.}$$

7. Расход 100%-ной серной кислоты на регенерацию ($b_{\text{к}} = 70 \text{ кг/м}^3$):

$$s_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,5 \cdot 70 = 175 \text{ кг.}$$

8. Расход 100%-ного едкого натра на регенерацию ($b_{\text{ш}} = 100 \text{ кг/м}^3$):

$$s_{\text{NaOH}} = 2,5 \cdot 100 = 250 \text{ кг.}$$

9. Расход воды на разделение смешанной шихты ($w_{\text{разд}} = 10 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$, $t_{\text{разд}} = 25 \text{ мин}$):

$$V_{\text{разд}} = w_{\text{разд}} \cdot f \cdot (t_{\text{разд}}/60) = 2 \cdot 3,14 \cdot (25/60) = 13,2 \text{ м}^3.$$

10. Расход воды на установление встречных потоков воды до начала регенерации ($w_{\text{в.п.}} = 5 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$, $t_{\text{в.п.}} = 10 \text{ мин}$):

$$V_{\text{в.п.}} = 2 \cdot w_{\text{в.п.}} \cdot f \cdot (t_{\text{в.п.}}/60) = 2 \cdot 5 \cdot 3,14 \cdot (10/60) = 5,2 \text{ м}^3.$$

11. Расход воды на приготовление 3%-ной H_2SO_4 ($\rho = 1,019 \text{ кг/м}^3$):

$$\begin{aligned} V_{H_2SO_4} &= s_{H_2SO_4} \cdot (100/(\rho \cdot C \cdot 10^3)) = \\ &= 175 \cdot (100/(1,019 \cdot 3 \cdot 10^3)) = 5,7 \text{ м}^3. \end{aligned}$$

12. Расход воды на приготовление 4%-ного $NaOH$ ($\rho = 1,043$):

$$\begin{aligned} V_{NaOH} &= s_{NaOH} \cdot (100/(\rho \cdot C \cdot 10^3)) = \\ &= 250 \cdot (100/(1,043 \cdot 4 \cdot 10^3)) = 6,0 \text{ м}^3. \end{aligned}$$

13. Расход воды на раздельную одновременную отмывку катионита и анионита встречными потоками ($w_{p.o.} = 5 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$, $t_{p.o.} = 60 \text{ мин}$):

$$V_{p.o.} = 2 \cdot 5 \cdot 3,14 \cdot (60/60) = 31,4 \text{ м}^3.$$

14. Расход воды на доотмывку смешанной шихты после перемешивания ее сжатым воздухом:

$$V_{до} = V_{см.ш} \cdot a_{H_2O} = (2,5 + 2,5) \cdot 5 = 25,0 \text{ м}^3.$$

15. Суммарный расход воды на собственные нужды ФСД:

$$\begin{aligned} V_{\Sigma} &= V_{раздел} + V_{в.п} + V_{H_2SO_4} + V_{NaOH} + V_{p.o.} + V_{до} = \\ &= 13,2 + 5,2 + 5,7 + 6,0 + 31,4 + 25,0 = 86,5 \text{ м}^3. \end{aligned}$$

Пример 4.4. Рассчитать по эксплуатационным данным рабочую обменную емкость (E_p) сульфогля в натрий-катионитном фильтре.

Расчетная формула:

$$E_p = \frac{(J_{вх} - J_{вых}) \cdot Q}{V_{cy}},$$

где $J_{вх}$, $J_{вых}$ – средние жесткости воды на входе и выходе из фильтра, мг-экв·дм⁻³; Q – количество воды, обработанной за рабочий цикл, м³; V_{cy} – объем сульфогля, загруженного в На-катионитный фильтр, м³.

Исходные данные:

$J_{вх} = 2,4 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$; $J_{вых} = 0,1 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$; $Q = 2000 \text{ м}^3$,
 $V_{cy} = 18 \text{ м}^3$.

Рабочая объемная емкость:

$$E_p = \frac{(2,4 - 0,1) \cdot 2000}{18} = 230 \text{ г-экв} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Пример 4.5. Рассчитать количество поваренной соли, (σ_{NaCl}), необходимое для регенерации Na-катионитного фильтра по данным примера 4,4, при удельном расходе NaCl $q = 140 \text{ г} \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

Расчетная формула:

$$s_{\text{NaCl}} = V_{\text{cy}} \cdot E_p \cdot q = (Ж_{\text{вх}} - Ж_{\text{вых}}) \cdot Q \cdot q.$$

Подставив известные величины получим

$$s_{\text{NaCl}} = 20 \cdot 230 \cdot 140 = 644000 = 644 \text{ кг}.$$

Пример 4.6. Рассчитать по эксплуатационным данным расход известного молока, подаваемого в бак-нейтрализатор обессоливающей установки.

Расчетная формула:

$$V_{\text{изв}} = \frac{Q \cdot K}{C_{\text{изв}}},$$

где Q – объем воды в баке-нейтрализаторе, м^3 ; K – кислотность воды в баке-нейтрализаторе, $\text{мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{изв}}$ – крепость известкового молока в мешалке, $\text{мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Исходные данные:

$$Q = 300 \text{ м}^3; K = 50 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}; C_{\text{изв}} = 2000 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

$$V_{\text{изв}} = \frac{300 \cdot 50}{2000} = 7,5 \text{ м}^3.$$

4.8. Малосточные схемы ионитных водоподготовок

Производство электрической и тепловой энергии на современных ТЭС сопровождается большим потреблением природной и сбросом сточных вод. Сокращение количества сточных вод ВПУ и снижение их минерализации обеспечивается путем совершенствования водоподготовительных технологий, а также утилизацией образующихся сточных вод и содержащихся в них реагентов.

К числу малосточных ионитных водоподготовительных технологий по сравнению с традиционными используемыми в схемах ВПУ, относятся:

1) применение противоточных и двухпоточно-противоточных фильтров;

2) применение комбинированных схем химического обессоливания с начальным частичным обессоливанием воды мембранными методами;

3) использование при регенерации Н-катионитных фильтров в обессоливающих установках растворов NaCl и H_2SO_4 с промежуточной отмывкой для увеличения рабочей емкости катионита, снижения удельного расхода кислоты и разделения сточных регенерационных вод на «жесткие» и «мягкие».

4) сочетание в фильтрах слабо – и сильно диссоциирующих ионитов и другие.

Среди методов утилизации сточных вод и содержащихся в них реагентов основными являются:

1) удаление солей жесткости из регенерационных растворов в виде трудно растворимых CaSO_4 , CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при известковании с добавлением в осветители сбросных регенерационных растворов анионитных фильтров, растворов соды или едкого натра;

2) выделение части ионов Ca^{2+} из отработанных регенерационных растворов умягчительных фильтров при регенерации последних NaSO_4 и H_2SO_4 ;

3) повторное использование регенерационных растворов по методу развитой регенерации;

4) использование электродиализных установок для повышения концентрации «мягких» регенерационных растворов перед их повторным использованием и другие.

На рисунке 4.34 в качестве примера представлена схема малосточного умягчения с повторным использованием умягченных регенерационных вод в качестве исходной воды, обрабатываемых в осветителе известью и коагулянтom. Двухпоточно-противоточный фильтр в этой схеме регенерируется NaSO_4 . Регенерационные растворы собираются в два бака.

Маломинерализованные регенерационные воды (взрыхляющие, отмывочные) собираются в бак (7), где осредняются, а затем направляются в осветитель (1) для совместной обработки с исходной водой.

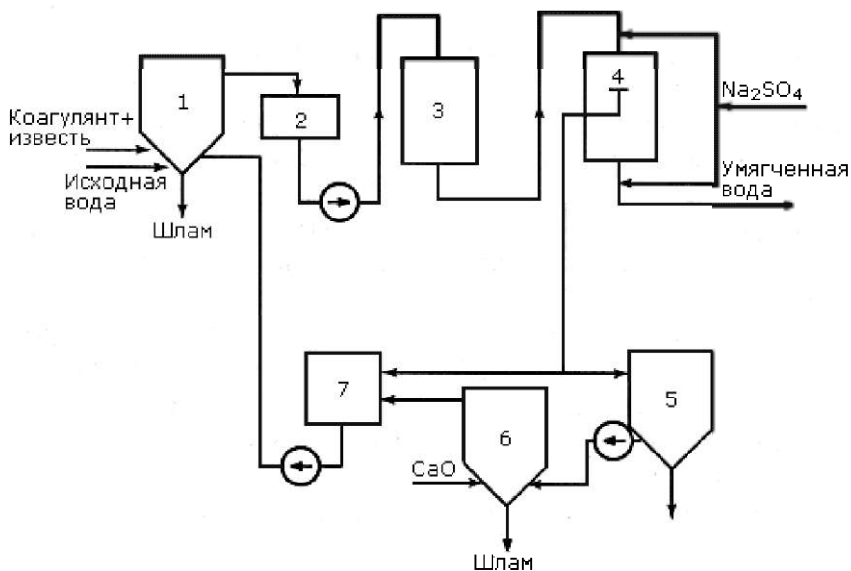


Рис. 4.34. Схема малосточного умягчения с известкованием и натрий-катионированием:

- 1 – осветитель; 2 – бак известкованной воды; 3 – осветительный фильтр;
 4 – двухпоточно-противоточный Na-катионитный фильтр;
 5 – бак концентрированных регенерационных вод; 6 – бак-кристаллизатор;
 7 – бак умягченных регенерационных вод

Концентрированные регенерационные воды в количестве, равном объему исходного регенерационного раствора, собираются в бак (5), затем направляются в осветитель (6), где частично умягчаются за счет выделения сульфата кальция и гидроксида магния.

По схеме (рис. 4.35), разработанной В. В. Солодянниковым в Самарэнерго, отработавшие стоки катионитных фильтров (1) направляются в отстойник (10), где происходит самопроизвольное осаждение сульфата кальция. Затем раствор поступает в отстойник (11), куда подаются щелочные стоки анионитных фильтров (4) и (5) обессоливающей установки, и происходит осаждение гидроксида магния. При необходимости в бак (11) может быть подана свежая щелочь. После отделения основной массы солей раствор смешивают в смесителе (13) с отработавшими растворами Н-катионитных фильтров (2) и (3) обессоливающей уста-

новки и используют в процессах регенерации катионитных фильтров подпитки теплосети (1). При необходимости в раствор дозируют нужное количество серной кислоты.

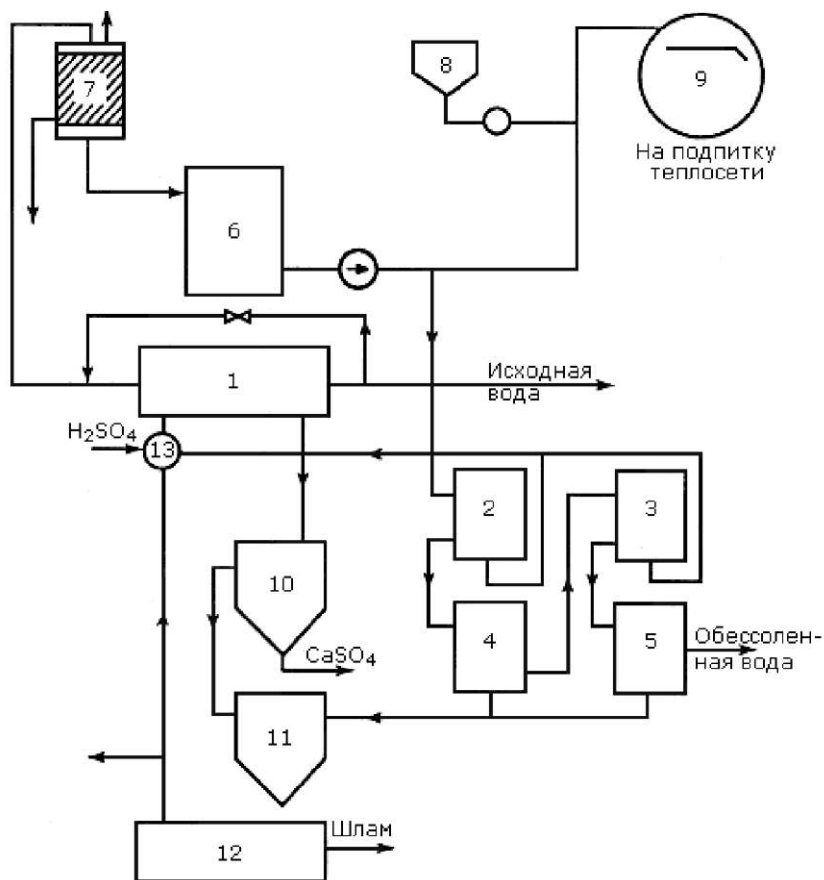


Рис. 4.35. Технологическая схема умягчения подпиточной воды для открытой теплосети с утилизацией сточных вод обессоливающей установки:

- 1 – Н-катионитные фильтры с «голодной» регенерацией и буферные фильтры;
- 2, 3 – Н-катионитные фильтры 1 и 2 ступеней; 4, 5 – анионитные фильтры 1 и 2 ступеней; 6 – бак; 7 – декарбонизатор; 8 – узел для дозирования силиката натрия; 9 – деаэрактор; 10, 11 – отстойники типа осветлителя;
- 12 – шламаотстойник; 13 – смеситель

Сульфат кальция и гидроксид магния выделяют из раствора раздельно в аппаратах-кристаллизаторах, в которых раствор подается снизу вверх и проходит через слой образовавшегося осадка, который служит затравкой и ускоряет процесс кристаллизации. Осадок отводится на шламоуплотнительную станцию или на шламоотвал (12). Фильтрат после отжима шлама подается снова в баки (10) и (11) или на смеситель (13). Шлам после отжима представляет собой товарные продукты – гипс и магнезит.

Один из приемов создания малосточных ВПУ при одновременном повышении экономичности и экологичности рабочего цикла ТЭС связан с применением устройств для конденсации водяных паров, используемых в качестве исходной воды, из уходящих дымовых газов котлов, работающих на природном газе. Таким устройством является контактный водяной экономайзер со втростенным декарбонизатором, в котором благодаря глубокому охлаждению газов в рабочей насадке при подаче на нее воды с температурой 20–30°C происходит конденсация водяных паров, содержащихся в уходящих газах, использование выделяющегося при этом тепла для нагрева воды до 40–60°C. По оценке выход воды при эксплуатации реальных энергетических котлов с контактными экономайзерами составляет около 3,5 т на 1 т расходуемого условного топлива (газа). Кроме экономии реагентов и затрат тепла при обработке получаемой воды для добавки в основной цикл или подпитки теплоты применением установок для конденсации водяных паров из уходящих дымовых газов позволяет повысить коэффициент использования газового топлива на 10–20%, снизить потерю тепла с уходящими газами, а также уменьшить влажность выбросов, закисление почв в зоне воздействия дымовых газов и тепловое загрязнение окружающей среды.

4.9. Технологии противоточной регенерации ионитов

Технологии очистки воды методами ионного обмена с использованием синтетических ионитов на основе полимеров применяются уже около 70 лет. Ионообменные методы обработки обеспечивают необходимые параметры качества воды при ее умягчении и деминерализации.

Особую значимость имеют процессы регенерации ионитов, периодически осуществляемые при эксплуатации. Эффективность регенерации определяется расходами потребляемых химических реагентов и воды на собственные нужды, количеством образующихся сточных вод и затратами на их утилизацию, длительностью процедуры регенерации (которая практически равнозначна технологическому простоя оборудования).

С середины 50-х годов прошлого века в практику водоподготовки развитых западных стран активно внедрялись технологии противоточной регенерации ионообменных смол.

Преимущество противоточной регенерации заключается в том, что слой наиболее полно отрегенерированного ионита находится в зоне вывода обработанной воды из фильтра. Когда во время рабочего цикла обрабатываемая вода проходит через ионообменную смолу, то она последовательно контактирует со слоями загрузки со все более увеличивающейся полнотой (степенью) регенерации. Благодаря этому повышается качество обработки воды, максимизируется рабочая обменная емкость смолы, снижается проскок удаляемых ионов через слой загрузки. Регенерация в условиях противотока занимает, как правило, меньше времени, позволяет сократить объем образующихся стоков, и, самое главное, по сравнению с технологией параллельноточной (прямоточной) регенерации любая из противоточных технологий при ее грамотной реализации гарантирует потребителю:

- сокращение удельных расходов реагентов на регенерацию ионоитов;
- повышение качества обработанной воды при минимизации числа ступеней очистки и, соответственно, количества единиц установленного основного оборудования (фильтров)
- снижение потребления воды на собственные нужды.

В подавляющем большинстве случаев при солесодержании исходной воды до $15 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ применение одноступенчатого противотока (Na-катионирования или цепочки H-OH) позволяет гарантировать в обработанной воде остаточную жесткость менее $5 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ или электропроводимость на уровне менее

2 мкСм·см⁻¹ в сочетании с приемлемым удельным расходом реагентов, взятым от стехиометрии: 120–140% для NaCl, 120–140% для HCl, 150–190% для H₂SO₄, 120–160% для NaOH.

Последние двадцать пять лет в России и странах СНГ характеризуются революционными сдвигами в сознании потребителей, получившими свое выражение на практике в переходе к внедрению современных процессов водоподготовки: мембранные методы разделения (микро-, ультра-, нанофильтрация, обратный осмос) в сочетании с технологиями противоточного ионирования и/или электродеионизацией обретают все большее число сторонников среди специалистов служб эксплуатации отечественных водоподготовительных установок (ВПУ).

Первым этапом в модернизации ВПУ стал переход от применения схем с прямоточной (параллельно-точной) регенерацией ионитов к противоточным.

Этому в немалой степени способствовали как активная маркетинговая деятельность по распространению (популяризации) мирового опыта по применению противоточных технологий зарубежными производителями ионообменных смол («Dow Chemical», «Bayer», «Rohm & Haas», «Purolite»), так и переход экономики стран бывшего СССР на рыночные рельсы, заставившие производителей емкостного оборудования («Таганрогский Красный котельщик», Подольский «ЗИО МАР», Тамбовский «Комсомолец», Бердичевский «Прогресс» и др.) расширять привычную номенклатуру изделий и осваивать выпуск фильтров, предназначенных для проведения противоточной регенерации ионитов в зажатом слое.

В процессах водоподготовки в энергетике наиболее широкое распространение получили технологии с периодическим режимом работы (непрерывные процессы практически не представлены).

По оценкам зарубежных производителей ионообменных смол, более пяти тысяч ВПУ работают по всему миру, используя технологии противоточной регенерации (из них порядка четырех тысяч – по технологии SCHWEBEBETT, около семисот – по UPCORE и порядка шестисот приходится на долю всех остальных технологий вместе взятых). Нередко на страницах научно-

технических изданий, а также на семинарах и конференциях возникают дискуссии о возможностях или преимуществах той или иной противоточной технологии. Как правило, каждая из сторон, участвующих в обсуждении, стремится доказать, что оптимальной является именно та технология, которая была данной стороной разработана (или применяется). Отдельные публикации, касающиеся сравнения работы различных технологий, хотя и являлись достаточно объективными, но, либо носили характер частных случаев для конкретных условий эксплуатации, либо ограничивались констатацией самых общих положений, воздерживаясь от глубокого анализа, и потому не могли претендовать на универсальность оценок.

Рассмотрим наиболее широко применяемые противоточные технологии, проанализировав предпосылки их возникновения и направлений развития за последние полвека, определив условия и задачи, для которых возможно осуществить оптимальный выбор.

В общем случае между собой противоточные технологии различаются по эксплуатационно-экономическим показателям:

1) степени сложности обслуживания при эксплуатации (особенно в случае реализации ручного управления без автоматизации);

2) ширине интервала значений рабочей нагрузки (от 0 до максимально допустимой), в котором обеспечена работоспособность схемы;

3) значению коэффициента использования полезного объема фильтра (доля объема загрузки активной смолы от общего объема фильтра);

4) степени жесткости требований, предъявляемых к качеству предочистки воды, направляемой на ионитную часть (например, по толерантности к присутствию взвешенных твердых веществ в обрабатываемой воде);

5) уровню потребления воды на собственные нужды;

6) возможности корректировки объема загрузок при изменении характеристик источника водоснабжения или метода предочистки;

7) стоимости основного и вспомогательного оборудования (фильтров, насосов и пр.).

В конечном итоге противоточные технологии различаются по объему капитальных затрат при создании установки и уровню затрат при ее эксплуатации.

При сравнении с прямоточной (параллельно-точной) технологией регенерации любой противоток (при условии грамотной реализации!) позволяет обеспечить:

- сокращение потребления (удельных расходов) реагентов на регенерацию;
- повышение качества обработанной воды;
- снижение потребления воды на собственные нужды (за исключением схем с гидравлической блокировкой – см. ниже).

В отечественных источниках встречаются публикации, в которых приводятся данные о достигаемых на одноступенчатой схеме значениях электропроводимости на уровне 6–35 мкСм·см⁻¹. Подобные результаты с высокой степенью вероятности свидетельствуют о непреднамеренных ошибках, допущенных уважаемыми специалистами при реализации конкретной технологии противоточной регенерации.

Далее будем рассматривать противоточные схемы для целей деминерализации, приняв за основу их построения цепочку, состоящую из двух фильтров (Н-ОН).

Обратимся к истории возникновения и развития технологий противоточной периодической регенерации ионитов в области водоподготовки.

Ключевым фактором, которым определяется успех при реализации любого противотока, является обеспечение сохранности слоя ионита в зажатом состоянии без внутрислойного (продольного или осевого) перемешивания, как в режиме рабочего цикла, так и при проведении регенерации*.

Параллельноточная (прямоточная) регенерация

Классическим примером реализации процесса деминерализации (или умягчения) воды посредством ионного обмена является упрощенная схема, показанная на рис. 4.36, когда обрабаты-

* Строго говоря, в зажатом состоянии (без внутрислойного перемешивания) необходимо сохранять не всю загрузку ионита, а только так называемую «полировочную зону» (или «защитный слой») – прослойку смолы высотой до 0,5 м, расположенную на выходе воды из рабочей зоны фильтра и находящуюся в высоко-отрегенерированном состоянии

ваемая вода проходит в направлении сверху-вниз последовательно через фильтры, загруженные катионитом (как правило – сильно-нокислотным в Н-форме) и анионитом (например, сильноосновным в ОН-форме).

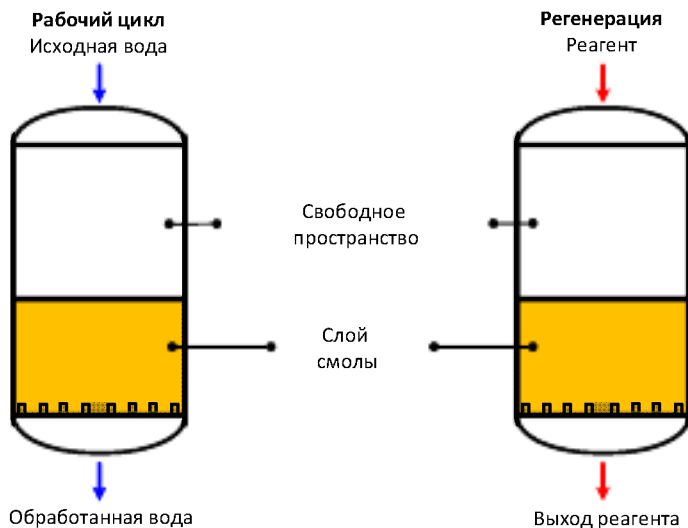


Рис. 4.36. Принципиальная схема ионного обмена с параллельно-точной регенерацией

При этом объем загрузки активной смолы составляет не более чем 60% (а часто – около 50%) от внутреннего объема фильтра. При проведении регенерации реагенты подаются тоже в направлении сверху-вниз, т. е. направление подачи реагентов совпадает с направлением, в котором подавалась обрабатываемая вода. Отсюда и пошло обозначение технологии регенерации как прямоточная (или параллельно-точная).

Отметим, что прямоток подкупает своей простотой, возможностью изменения рабочей нагрузки в широком диапазоне значений, свободой в чередовании технологических остановов с возобновлением рабочего цикла, возможностью удаления из слоя ионита загрязнений, накопленных во время работы, и фрагментов зерен смолы, образовавшихся при ее разрушении в процессе эксплуатации, благодаря операции взрыхления слоя ионита, осу-

ществляемой в каждом цикле, предотвращении каналообразования в слое загрузки и, наконец, исключительной простотой конструкции фильтров.

Противоточная регенерация с гидравлической блокировкой

Преимущества противотока перед прямоточной регенерацией уже отмечались выше. Однако, для его реализации необходимо было решить техническую задачу по обеспечению «зажатого» состояния слоя ионита при проведении регенерации и постараться сохранить при этом все достоинства, присущие прямоточной технологии.

Первыми противоточными технологиями, появившимися на рубеже 50–60-х годов прошлого века, были технологии, в которых зажатие слоя ионита при проведении регенерации осуществлялось за счет подачи дополнительного потока воды, направленного сверху-вниз, навстречу потоку реагента. Такие технологии получили название «противоточных технологий с гидравлической блокировкой (зажатием) слоя».

Схема конструкции фильтра с гидравлической блокировкой слоя ионита изображена на рис. 4.37.

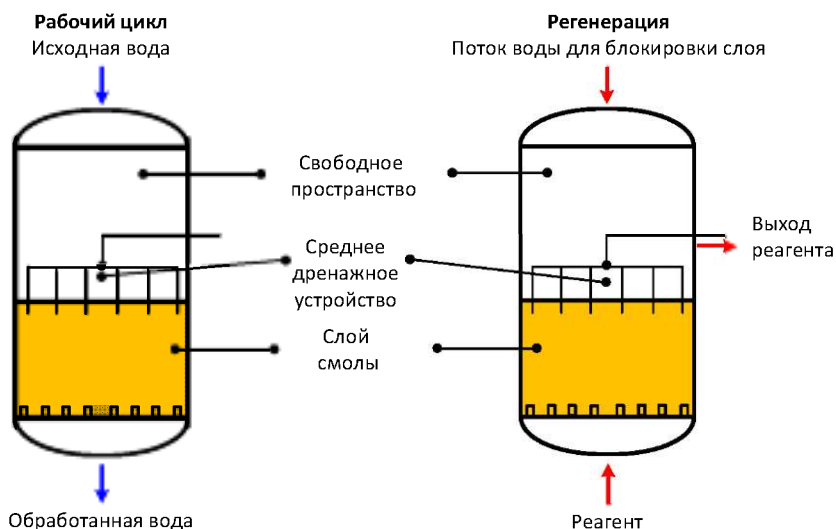


Рис. 4.37. Схема конструкции фильтра с гидравлической блокировкой слоя ионита

В рабочем цикле обрабатываемая вода подается в направлении сверху–вниз через распределительное устройство, расположенное в верхней части фильтра (на схеме не показано), проходит через слой ионита и через нижнее распределительное устройство выводится из фильтра. Слой ионита заполняет до 60% от объема внутренней (цилиндрической) части фильтра. Среднее дренажное устройство либо заглублено в слой ионита своими распределительными элементами, либо размещается целиком в верхнем слое ионитной загрузки.

При регенерации поток реагента подается в направлении снизу-вверх. При этом, чтобы обеспечить зажатое состояние слоя, через верхнее распределительное устройство в направлении сверху-вниз, навстречу потоку реагента, подается дополнительный (блокирующий) поток воды. Оба потока выводятся из фильтра через среднее распределительное устройство.

Очевидно, что расход воды в блокирующем потоке должен существенно превышать расход потока с реагентом (иначе при регенерации слой ионита разуплотнится и будет перемешиваться). Этим обстоятельством определяется значительное потребление воды на собственные нужды при реализации рассматриваемой технологии.

В то же время, данная схема предоставляет потребителю возможность проведения взрыхляющей промывки: либо всего слоя загрузки (с обязательной последующей двойной регенерацией), либо только верхних слоев ионита (при подаче воды на взрыхление через среднее распределительное устройство, которое заглублено в слой ионита).

Кстати, наиболее широко известная и апробированная из отечественных противоточных технологий, предложенная потребителям в конце 80-х – начале 90-х годов прошлого века совместно ВНИАМ и ВТИ, относится по своему техническому уровню именно к данному (первому) поколению технологий противоточной регенерации ионитов.

Противоточная регенерация с пневматической блокировкой

Следующим этапом в развитии противотока стало применение технологии «с воздушной (пневматической) блокировкой слоя», которое позволило в значительной степени снизить по-

ребление воды на собственные нужды по сравнению с технологиями с «гидравлической блокировкой».

Конструкции фильтров, последовательность и тип операций при проведении рабочего цикла и регенерации в технологиях с «воздушной блокировкой» полностью идентичны соответствующим решениям, применявшимся в схемах с «гидравлической блокировкой». Отличие состоит лишь в том, что с целью сокращения потребления воды на собственные нужды, блокировка слоя ионита при проведении регенерации осуществляется не водой, а подаваемым под давлением с большим расходом потоком воздуха.

Недостатками технологий с «воздушной блокировкой» (так же, как и с «гидравлической») являются низкое значение коэффициента использования полезного объема фильтра, сложность регулирования технологических параметров и управления технологическими потоками в процессе регенерации (особенно при ручном режиме), а несомненными достоинствами – возможность проведения взрыхляющих промывок без перегрузки ионита в дополнительную емкость, а также возможность остановки и возобновления работы установки в любой момент рабочего цикла.

Технология *ECONEX**

Еще одним типом противотока, реализуемого в фильтрах, конструкция которых изображена на рис. 4.38, является технология *ECONEX* с перемещаемым слоем инертного материала.

Особенность конструкции по сравнению со стандартным прямоточным фильтром, состоит в том, что помимо нижнего распределительного устройства аппарат оснащают еще и верхним.

Отличительной чертой этой технологии является наличие в фильтре над слоем активного ионита плавающей инертной загрузки, которая обеспечивает зажатое состояние слоя ионита при проведении регенерации.

* Здесь и далее по тексту используются оригинальные (зарегистрированные) названия соответствующих технологий, т.к. в условиях, когда ряд из них находится под охраной действующих патентов, применение терминов типа: «противоток с зажатым слоем с регенерацией в нисходящем потоке» или «противоток с зажатым слоем с регенерацией в восходящем потоке» – некорректно с правовой точки зрения

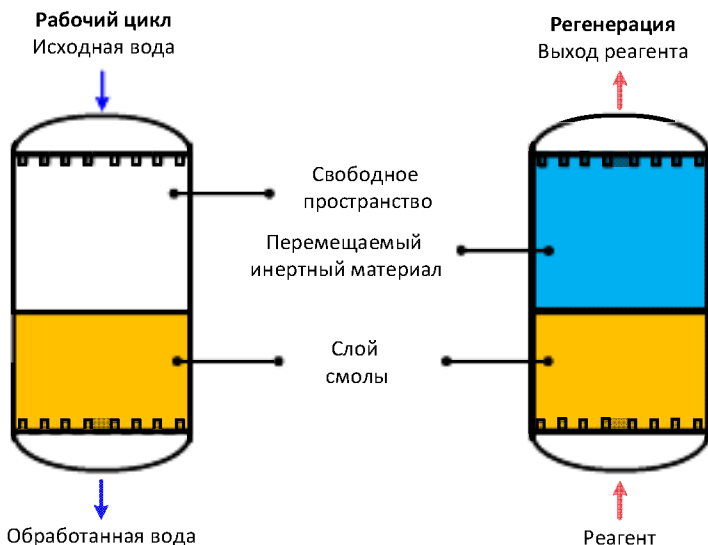


Рис. 4.38. Принципиальная схема реализации технологии *ECONEX*

Рабочий цикл проводится в направлении сверху–вниз, а регенерация – снизу-вверх. В случае необходимости проведения взрыхляющей промывки слой инерта удаляется из рабочего фильтра в дополнительную емкость, а после ее (промывки) завершения возвращается в рабочий фильтр для проведения регенерации (как минимум – двойной).

Возможность проведения взрыхляющей промывки ионита непосредственно в рабочем фильтре является несомненным достоинством рассматриваемой технологии, существенно повышающим ее толерантность к присутствию взвешенных твердых веществ в обрабатываемой воде.

К недостаткам можно отнести: низкое значение коэффициента использования полезного объема фильтра (т.е. значительный объем фильтра заполнен инертном); включение в технологическую схему дополнительной емкости для гидроперегрузки инерта; сложность автоматизации процесса работы установки, ввиду необходимости тщательного контроля за отсутствием остатков перегружаемой твердой фазы (инерта) в запорно-регулирующей арматуре при гидроперегрузках; ассоциированные с ними дополнительные расходы воды на собственные нужды и реагентов на проведение двойных регенераций.

По причине перечисленных недостатков данная технология не получила широкого распространения.

Специалисты – технологи продолжили поиск решений нацеленных, в первую очередь, на достижение максимальной степени утилизации внутреннего (полезного) объема фильтра.

Технология *SCHWEBEBETT*

Революционным прорывом в противоточных технологиях стала технология *SCHWEBEBETT*, разработанная и предложенная к внедрению компанией «Bayer» в 60–70-е годы прошлого века.

Специалистами компании «Bayer» впервые было предложено заполнить активной смолой практически весь объем фильтра. В его верхней части (непосредственно между ионитом и верхним распределительным устройством) размещался относительно узкий (до 300 мм высотой) слой плавающего инерта и обеспечивалась небольшая зона свободного пространства между смолой и инертном (необходимая для «дыхания» смолы при переходе из одной рабочей формы в другую). Технология *SCHWEBEBETT* предусматривала проведение регенерации в направлении сверху-вниз, а рабочего цикла – в направлении снизу-вверх.

Схема конструкции фильтров с обозначением направления рабочих потоков представлена на рис. 4.39.

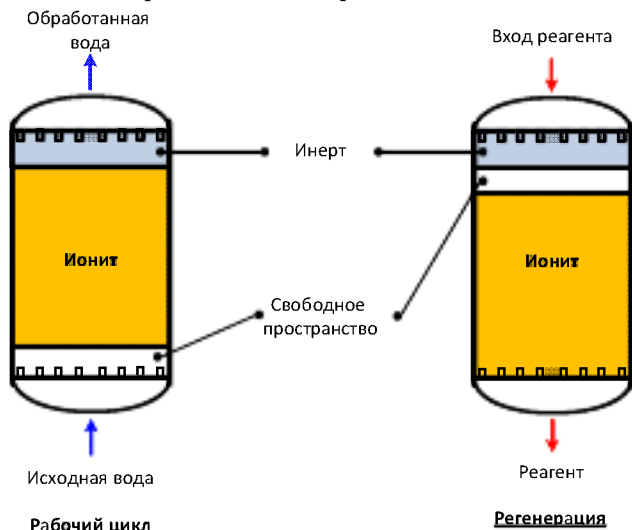


Рис. 4.39. Принципиальная схема реализации технологии *SCHWEBEBETT*

Начиная с 70-х годов прошлого века, по всему миру было создано порядка 4000 ВПУ для деминерализации (с технологической цепочкой, основанной на схеме Н-ОН) и умягчения воды, на которых применяется технология *SCHWEBEBETT*.

Простота проведения регенерации в соответствии с рассматриваемой технологией не вызывает сомнений, но, как оказалось, неприятные сюрпризы могли подстергать потребителя в режиме рабочего цикла фильтра.

Во-первых, чтобы исключить (или по возможности минимизировать) вероятность транспортировки катионитной мелочи (возникающей при разрушении зерен смолы в процессе эксплуатации) в фильтр с анионитом, инсерт подбирался таким образом, чтобы воспрепятствовать выносу из фильтра практически любых дисперсий (взвесей).

Во-вторых, вследствие явления гидроклассификации, наиболее крупные (и тяжелые) зерна ионита сосредотачиваются в донной части фильтра, а наиболее мелкие (и, соответственно, легкие) – в его верхней части. В результате, в рабочем цикле при подаче исходной воды, содержащей взвеси, в направлении снизу-вверх, взвешенные вещества оказываются распределенными по всей высоте слоя ионита.

Совокупность изложенных выше факторов приводит к тому, что взвеси практически не вымываются из фильтра, их количество возрастает от цикла к циклу, приводя к росту гидравлического сопротивления фильтра и ухудшению качества регенерации ионита.

Чтобы решить эту проблему потребителю необходимо:

– либо наладить работу предочистки (например, осветлителей и фильтров) таким образом, чтобы практически исключить присутствие взвесей в воде, поступающей на стадию ионирования (что в наших условиях до последнего времени или являлось недостижимой мечтой, или требовало резкого увеличения капитальных и/или эксплуатационных затрат на предочистку);

– либо периодически очищать ионит от взвесей посредством его перегрузки в дополнительную емкость, проведением взрыхляющей промывки, загрузкой в технологический фильтр и осуществлением двойной регенерации (что, очевидно также приводит к дополнительным затратам реагентов и воды на собственные нужды).

Именно опыт эксплуатации *SCHWEBEBETT* породил тезис о предъявлении противоточными технологиями значительно более жестких требований к качеству предочистки по сравнению с прямотоком.

Третьим фактором, осложняющим жизнь потребителя, является необходимость поддержания слоя ионита в зажатом состоянии на протяжении всего рабочего цикла. Этим обстоятельством диктуется требование соблюдения определенного минимального значения расходной характеристики потока обрабатываемой воды и запрет на произвольные остановки и пуски фильтра в работу.

Технологии *LIFTBETT*, *RINSEBETT* и *MULTISTEP*

Специалисты компании *Bayer* весьма быстро осознали недостатки присущие технологии *SCHWEBEBETT*, поэтому в период с конца 60-х до начала 80-х годов прошлого века ими были предприняты попытки по ее совершенствованию, результатом которых явились технические решения для противоточной регенерации, запатентованные под названиями *LIFTBETT*, *RINSEBETT*, а также *MULTISTEP* (оговоримся, что последняя разработка предназначалась, главным образом, для финишной очистки деминерализованной воды). На рисунке 4.43 представлены особенности конструктива фильтров, предназначенных для реализации указанных выше разработок компании *Bayer*.

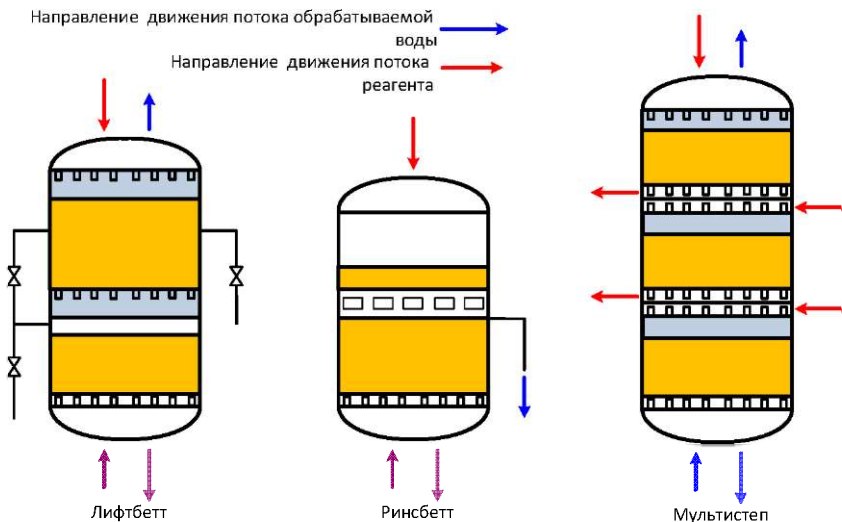


Рис. 4.40. Особенности конструктива фильтров, предназначенных для реализации разработок компании *Bayer*

Фильтр, применяемый для технологии LIFTBETT, представляет собой двухкамерную конструкцию, в которой верхняя камера практически полностью заполнена активной смолой, а нижняя – не более чем на 50% от полезного объема. В верхних частях обих камер располагается плавающий инерт.

Обрабатываемая вода поступает в направлении снизу-вверх, проходя сначала через нижнюю, а затем – через верхнюю камеры. Регенерация осуществляется в обратном направлении, т. е. реагент проходит в направлении сверху-вниз сначала через верхнюю камеру, а затем – через нижнюю. Благодаря тому, что объем загрузки ионита в нижней камере фильтра не превышает 50%, в данной камере можно проводить взрыхляющую промывку слоя смолы.

Обвязка фильтра предусматривает возможность перегрузки ионитов из верхней камеры в нижнюю (для удаления взвесей и мелочи из слоя смолы путем осуществления взрыхляющей промывки материала, находящегося в нижней камере).

Помимо двухкамерной конструкции фильтра (которая приводит к ощутимому – до 30 % – удорожанию стоимости его изготовления по оценкам специалистов ТКЗ «Красный Котельщик»), вторым недостатком является необходимость установки арматуры на соединительных трубопроводах между камерами – задача обеспечения надежной и бесперебойной работы этой арматуры в присутствии транспортируемой твердой фазы оказывалась весьма непростой в условиях промышленной эксплуатации.

Технология LIFTBETT по сравнению со SCHWEBEBETT позволяла отказаться от жестких требований к качеству очистки, однако требовала существенно больших капитальных затрат на реализацию, серьезно уступала в значении коэффициента полезного использования объема фильтра, в простоте конструкции и эксплуатации.

Технология RINSEBETT предназначена, по мнению разработчиков, для реализации в фильтрах диаметром до 2 м. Эти фильтры должны быть оснащены помимо среднего распределителя еще и перфорированной пластиной, которая размещается над ним, но при этом находится под слоем ионита толщиной 0,25–0,3 м.

Перфорированная пластина вкупе с размещенным выше слоем смолы призвана решить задачу по обеспечению неподвижности слоя при проведении рабочего цикла, когда обрабатываемая вода подается в фильтр в направлении снизу-вверх. Регенерация проводится в направлении сверху-вниз.

Несмотря на то, что эта технология обеспечивает возможность проведения взрыхления слоя ионита непосредственно в фильтре (преодолевая тем самым, один из недостатков присущих *SCHWEBEBETT*), она не получила широкого распространения из-за своей сложности: как конструктивной, так и эксплуатационной. Кроме того, *RINSEBETT* уступал технологии *SCHWEBEBETT* по значению коэффициента использования полезного объема фильтра.

Технологии *AMBERPACK* и *Advanced AMBERPACK*

Компанией *Rohm & Haas* также была предпринята попытка усовершенствовать технологию *SCHWEBEBETT*, результатом которой явилась технология *AMBERPACK*. Конструкции фильтров, предназначенных для реализации этой технологии, практически ничем не отличаются от фильтров, применяемых для *SCHWEBEBETT* (правда, в 90-е годы прошлого века *Rohm & Haas* провозгласила возможность отказа от плавающего инерта, в случае, если для загрузки применяются монодисперсные смолы), но в состав установки обязательно включалась дополнительная емкость, которая служила для осуществления выносной отмывки ионита от взвесей. В оригинальной, запатентованной технологии, предполагалось, что в процессе работы будет осуществляться отбор смолы из верхней части фильтра в емкость для отмывки, а отмытая смола будет возвращаться в нижнюю часть рабочего фильтра. На практике же специалисты *Rohm & Haas* рекомендовали своим потребителям прибегать к процедуре выносной промывки слоя смолы «по мере необходимости», т.е. в случае возрастания гидравлического сопротивления фильтра – в точном соответствии с регламентом, разработанным для технологии *SCHWEBEBETT*.

Фильтр по технологии *AMBERPACK* (рис. 4.41) представляет собой однокамерный или многокамерный аппарат системами верхнего и нижнего распределения и сбора, которые представляют собой распределительные тарелки с колпачковыми элементами, или из коллектора с хордовыми отводами. Очистка воды осуществляется в восходящем потоке, регенерация – в нисходя-

шем. Ионит заполняет объем фильтра практически полностью, оставляя малое свободное пространство. Для промывки ионита с возможностью перемешивания параллельно с рабочими фильтрами устанавливается открытая емкость для выносной промывки, куда с периодичностью в несколько недель перегружается нижний слой ионита в объеме, соответствующем высоте 400 мм.

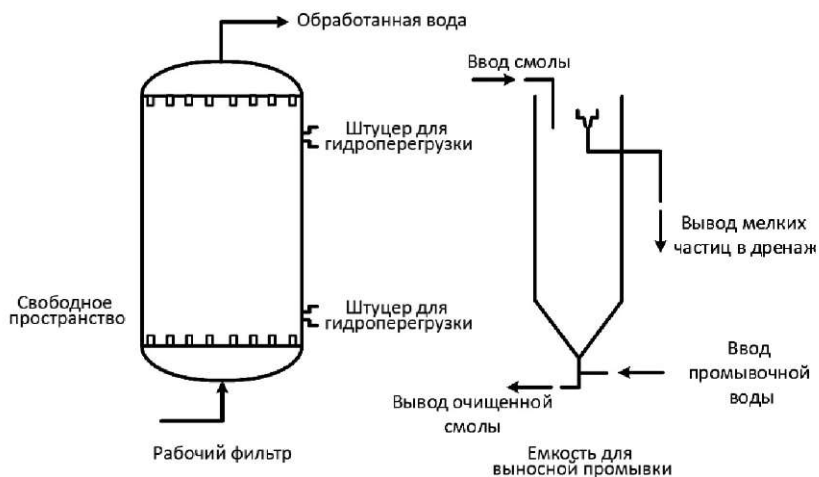


Рис. 4.41. Схема 'AMBERPACK'

После регенерации нисходящим потоком и нормальной вытесняющей отмывки окончательная отмывка ионита в рабочем фильтре осуществляется восходящим потоком с его рециркуляцией, что позволяет экономить отмывочную воду. Отсутствие в фильтре свободного объема определяет отсутствие разбавления регенерационного раствора, что повышает эффективность регенерации и уменьшает объем сточных вод. В технологии 'AMBERPACK' используются монодисперсные иониты марки «Амберджет», что обеспечивает улучшение кинетики обмена, отсутствие блокирования щелей в дренажах ионитной мелочью и улучшение условий регенерации и отмывки.

Надо отметить, что агрессивный маркетинг, использованный компанией 'Rohm & Haas' для продвижения технологии (а, по сути, торговой марки) 'AMBERPACK', принес свои плоды – так в

публикациях даже отечественные авторы, описывая современные противоточные технологии, упоминают *AMBERPACK* и *UPCORE*, но при этом незаслуженно обходят молчанием *SCHWEBEBETT*, являющуюся подлинным прототипом всех современных технологий противоточной регенерации с зажатым слосом ионита.

Вместе с тем необходимо отметить достижения специалистов *Rohm & Haas*, относящееся к первой декаде текущего века, по разработке технического решения, получившего название Advanced *AMBERPACK*. Данное запатентованное решение на самом деле касается конструктивных особенностей аппарата (фильтра) и не имеет практически никакого отношения к технологии, т.к. воспроизводит все технологические операции и режимы, присущие стандартному варианту *AMBERPACK*, но при этом позволяет существенно снизить как потребление реагентов, так и воды на собственные нужды. Очевидное повышение технологической эффективности (например, на Красноярской ТЭЦ-3) достигается благодаря реализации принципа проведения рабочего цикла и регенерации ионитов в условиях «режима идеального вытеснения». А условия для «режима идеального вытеснения», в свою очередь, обеспечиваются применением фильтров специальной конструкции. «Изюминкой» этих фильтров является использование в качестве распредустройств так называемых «устройств фрактального распределения». Особенность этих устройств состоит в том, что распределяемая жидкость подается к каждому из колпачковых распределителей по индивидуальному каналу, длина и геометрия которых (а, следовательно, и гидравлическое сопротивление) – одинаковы.

В результате в поперечном сечении фильтра формируется практически идеально плоский фронт движущейся жидкой среды. С учетом того обстоятельства, что в конструкции внутреннего объема фильтра исключена возможность образования мертвых зон и областей локальных турбулентностей, обеспечивается возможность проведения всех процессов в режиме идеального вытеснения.

К сожалению, подобные технические решения имеют ограничения по диаметру фильтров (до 1,5 м), для которых ими можно воспользоваться в связи с высокой стоимостью устройств фрактального распределения и ограничений, обусловленных законами гидродинамики.

Технология UFD

В 1978 г. компания *Degremont* запатентовала и предложила потребителям противоточную технологию под названием UFD. По технологии UFD рабочий цикл проводится в направлении сверху-вниз, а регенерация – снизу-вверх. Схема типового фильтра, применяемого для реализации UFD показана на рис. 4.42.

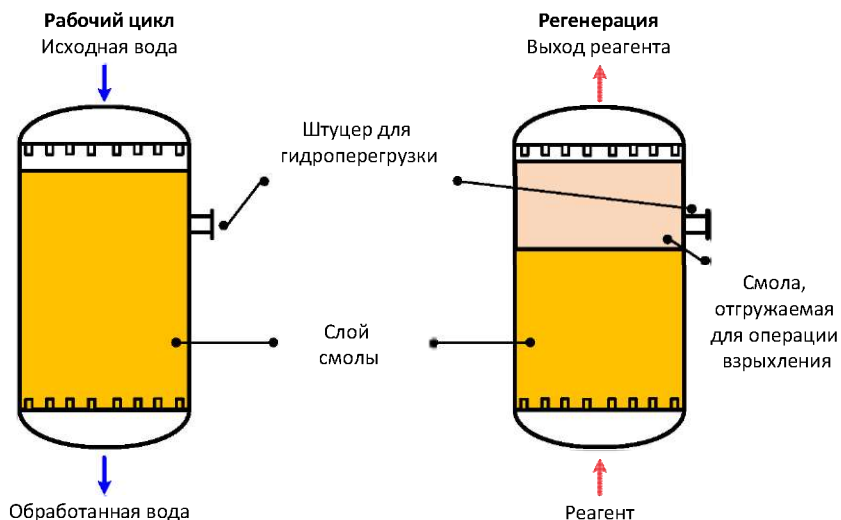


Рис. 4.42. Схема типового фильтра, применяемого для реализации технологии UFD

Согласно оригинальному патенту, весь внутренний объем фильтра заполняется активной смолой. Инерт является необязательной опцией и, если применяется, то предназначается исключительно для защиты верхнего распределителя от ионитной мелочи (функция, преследующая ту же цель, что и использование инерта в технологии *SCHWEBEBETT*). Благодаря такой загрузке фильтра слой ионита всегда находится в зажатом состоянии – как при проведении рабочего цикла, так и при регенерации; обеспечивается возможность варьирования рабочих скоростей потоков в очень широком диапазоне и свобода чередования технологических остановов с возобновлением рабочего цикла. Конструктивное решение фильтра отличается простотой: отметим наличие верхнего и ниж-

него распределительных устройств, а также установку в верхней части фильтра штуцера для гидрперегрузки ионита таким образом, чтобы обеспечить возможность удаления 30–50% ионита во внешнюю емкость для проведения промывки взрыхлением. Оставшийся в фильтре ионит также подвергается взрыхлению.

Очевидно, что технология *UFD* позволяет эффективно удалять накопившиеся за время проведения рабочего цикла взвешенные вещества и ионитную мелочь, преодолевая тем самым одну из проблем, свойственных описанным выше противоточным технологиям. Но, ликвидируя один недостаток, *UFD* порождает другой, более существенный, а именно – необходимость проведения двойной регенерации после каждой операции взрыхления, которым сводятся «на нет» технологические преимущества противотока, основанные на экономии реагентов.

Технология *UPCORE*

Технология *UPCORE* являлась зарегистрированной торговой маркой компании *Dow Chemical*. Но при этом представляет собой систему инженерных приемов и «ноу-хау», разработанных специалистами европейского отделения *Dow Liquid Separations* (ныне входит в состав компании *DuPont*), благодаря которым *UPCORE* целиком и полностью соответствует определению «оригинальная технология».

Первоначально голландская компания *Esmil B.V.* получила серию патентов в период с 1974 по 1978 гг., которыми регламентировалась последовательность технологических приемов, реализуемых при проведении рабочего цикла ионирования в направлении сверху-вниз, а регенерации ионита – в направлении снизу-вверх.

Dow Chemical приобрела у *Esmil B.V.* исключительную лицензию на эти патенты и разработала на их основе технологию, известную на сегодняшний день во всем мире под названием *UPCORE*.

Схема конструкции фильтра приведена на рис. 4.43.

На первый взгляд *UPCORE* идентична технологии *SCHWEBEBETT*: также практически весь объем фильтра заполнен активной смолой, над которой находится слой плавающего инерта. Но за кажущимся внешним сходством скрываются принципиальные отличия.

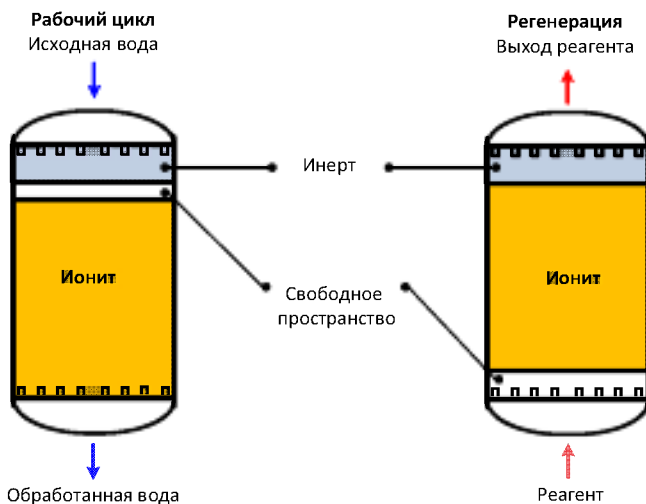


Рис. 4.43. Схема реализации технологии *UPCORE*

Во-первых, рабочий цикл проводится в направлении сверху-вниз, а регенерация – снизу-вверх. Во-вторых, инерт, применяемый для *UPCORE*, коренным образом отличается по своим характеристикам от инерта, используемого для *SCHWEBEBETT*. Задача, возлагаемая на инерт в *UPCORE* – задерживать в фильтре только целые, неразрушенные, зерна смолы, обеспечивая возможность свободного перемещения высокодисперсных взвесей и фрагментов зерен. А в *SCHWEBEBETT* – одной из целей применения инерта было стремление воспрепятствовать попаданию в технологический тракт любых дисперсных примесей.

Простота и удобство эксплуатации, свойственные прямой технологии (относительно невысокая стоимость конструкции фильтра, возможность изменения рабочей нагрузки в широком диапазоне значений, неограниченная степень свободы в чередовании технологических остановов с возобновлением рабочего цикла), также являются и «визитной карточкой» *UPCORE*, благодаря абсолютной идентичности характера рабочего цикла в обоих случаях.

Взвешенные вещества, поступающие в фильтр с обрабатываемой водой, аккумулируются главным образом на поверхности слоя загрузки (и частично – в верхних слоях), откуда они весьма эффективно удаляются при проведении операции по зажатии слоя на стадии регенерации.

Исключительно важным достоинством рассматриваемой технологии является возможность удаления из слоя смолы накопленных взвесей непосредственно в рабочем фильтре (т.е. без гидроперегрузки ионита).

Эффективность процесса очистки слоя ионита от взвесей может быть существенно повышена за счет барботажа воздуха. Впервые этот прием предложил использовать R. Sievers (*Dow Liquid Separations*) на одной из установок для получения деминерализованной воды по технологии *UPCORE* на предприятии *DUNAFERR* в Венгрии в 1994 г.

С.Л. Громовым в условиях Киевской ТЭЦ-5 в 1996 г., когда концентрация взвесей в воде, поступающей на противоточный фильтр в схеме умягчения по *UPCORE*, составляла около $15 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, был предложен и реализован оригинальный метод барботажа воздуха через слой зажатого катионита перед подачей реагента для регенерации, который позволил добиваться снижения значения перепада давления на фильтре с 6 атм (в конце рабочего цикла) до 1 атм (после завершения регенерации), не прибегая ни к гидроперегрузке материала, ни к двойной регенерации, без ощутимого увеличения трудоемкости и длительности процедуры регенерации.

Здесь надо отметить, что концентрационная характеристика, так часто используемая у нас для оценки количества взвешенных веществ, не является объективной, если требуется определить степень применимости той или иной технологии противоточного ионирования в конкретных условиях эксплуатации.

В самом деле, при длительном фильтроцикле количество взвесей, поступающих в ионитный фильтр с обрабатываемой водой даже, если их текущая концентрация и незначительна, может оказаться существенно большим в абсолютном выражении, чем в условиях короткого фильтроцикла (пусть даже и при более высокой исходной концентрации дисперсий).

Первым обратил внимание на некорректность использования значения концентрации взвешенных веществ в обрабатываемой воде при рассмотрении вопроса о применимости противоточных технологий A. Medete (*Dow Liquid Separations*).

Им же на Международной конференции по ионному обмену в Кэмбридже в 1998 г. был предложен подход, основанный

на определении показателей допустимой нагрузки по взвесям (для всех используемых в промышленности типов противотока), выраженной в $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$ поверхности ионитного фильтра (по аналогии с нагрузкой по взвесям для осветлительных фильтров).

Указанный подход был использован для разработки методов, повышающих эффективность очистки зажатого слоя ионита от накопленных за рабочий цикл взвесей, а так же для ранжирования технологий противоточной регенерации по степени их толерантности к присутствию взвесей в обрабатываемой воде.

Опираясь на большой объем фактических данных о работе промышленных ВПУ, А. Medete показал, что технологии с различными вариантами блокировок слоя и *UPCORE* не испытывают проблем при нагрузке по взвесям до $0,5 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ за цикл, в то время как у *SCHWABELET* и ее аналогов возникают осложнения при превышении нагрузкой по взвесям значения $0,2 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ за цикл.

При этом было подчеркнуто, что если в *UPCORE* применяются методы очистки слоя, то допустимая нагрузка по взвесям может быть увеличена в 2–3 раза по сравнению со значением $0,5 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$, приведенным выше.

Безусловно, одной из главных причин, предопределивших успех *UPCORE* и ее модификаций у потребителей в странах Восточной Европы и СНГ, стало (помимо простоты и идеальной пригодности для реконструкции «в противоток» существующих параллельно-точных схем) сохранение технологией работоспособности при минимальных эксплуатационных издержках в условиях присутствия значительного количества взвесей в обрабатываемой воде.

В качестве иллюстрации к изложенному приведем два примера работы противоточных технологий в МОСЭНЕРГО: на ТЭЦ-12 (*UPCORE*) и ГЭС-1 (*AMBERPACK*). Источником водоснабжения в обоих случаях служит Москва-река. Количество взвесей, поступающих на ионитовую часть примерно одинаково: преимущества известкования с коагуляцией, используемого на ТЭЦ-12 для предподготовки, можно считать компенсируемые на ГЭС-1 сочетанием коагуляции с более совершенной, чем на ТЭЦ-12, системой осветлительного фильтрования (применение двухкамерных фильтров с многослойными фильтрующими загрузками).

ми) и возможностью подпитываться водой из Московского городского водопровода. Однако, если на ГЭС-1 персонал вынужден ежемесячно проводить операции выносной отмывки смол (и катионитов и анионитов), то на ТЭЦ-12 к подобного рода операциям не прибегали ни разу с момента ввода установки в промышленную эксплуатацию в 1999 г.!

У технологии *UPCORE* есть элементы внешнего сходства и с упомянутой выше *UFD* (и когда *UPCORE* стала пользоваться чрезвычайной популярностью у потребителей по всему миру, *Degremont* даже предпринимал попытки доказать, что *UPCORE* – это плагиат, но потерпел фиаско – во-первых, потому, что по первым двум патентам, имеющим отношение к *UPCORE*, заявки были поданы раньше, чем *Degremont* подал заявку на патентование *UFD*, во-вторых, из-за того, что между этими технологиями имеются весьма существенные отличия).

Как уже было указано выше для *UFD* характерно отсутствие зоны свободного пространства. В то же время в технологии *UPCORE* наличие зоны свободного пространства не только обеспечивает возможность «дыхания» смолы при переходе из одной формы в другую, но и препятствует образованию каналов в слое ионитной загрузки, а также способствует удалению высокодисперсных взвесей из слоя ионита.

Вторым весьма существенным различием между *UFD* и *UPCORE* является подход к выбору инерта. Выше отмечалось, что применение инерта является опцией для технологии *UFD* и, даже если инерт используется, то он призван выполнять те же функции, что и инерт в технологии *SCHWIBELITT* – полностью блокировать все взвеси, поступившие в фильтр с обрабатываемой водой или образовавшиеся вследствие разрушения зерен ионита. В *UPCORE* же, инерт подобран таким образом, чтобы воспрепят-

* В целом ВПУ ГЭС-1 представляет собой установку соответствующую современному уровню инженерных решений в области ионного обмена. Оборудование полностью автоматизировано, обвязка фильтров и коллекторы выполнены из полимерных материалов, задействованные средства КИПиА аналогичны используемым на зарубежных и передовых отечественных ВПУ. Единственной «ложкой дегтя» является необходимость осуществления выносных отмывок ионитов, проводимых в ручном режиме и ассоциированных с существенными эксплуатационными затратами.

ствовать возможности выноса из фильтра только целых зерен смолы, а фрагменты (мелочь) и высокодисперсные взвеси имеют возможность практически свободно перемещаться сквозь слой инерта как в прямом, так и в обратном направлении.

По технологии *UPCORE* в мире работает на сегодняшний день более 700 установок деминерализации и умягчения. При этом условия, в которых они эксплуатируются, характеризуются чрезвычайно широким диапазоном рабочих параметров исходной воды, поступающей на ионирование:

- солесодержание, мг-экв·дм⁻³ – 1–15;
- содержание органики (по перманганатной окисляемости), мг·дм⁻³ – до 120;
- содержание кремниевой кислоты (по диоксиду кремния), мг·дм⁻³ – до 130;
- содержание взвесей, мг·дм⁻³ – 0,1–15.

Эксплуатируемые противоточные фильтры, оснащенные распределительными устройствами как в виде лучевых систем, так и колпачковых распределительных тарелок (ложных днищ), имеют диаметры от 0,5 м до 4 м, высоту слоя загрузки от 1 м до 4 м и обеспечивают производительность единичного фильтра в рабочем режиме от 5 м³·ч⁻¹ до 600 м³·ч⁻¹.

Для регенерации ионитов по технологии *UPCORE* в зависимости от конкретной области применения с успехом используются растворы соли, щелочи, серной, соляной и азотной кислот.

Гарантированная компанией *Dow Chemical* остаточная электропроводимость воды, обработанной на одной ступени Н-ОН на ВПУ, где применяется технология *UPCORE*, составляет не более 2 мкСм·см⁻¹ (а на практике электропроводимость обессоленной воды обычно лежит в пределах 0,2–1 мкСм·см⁻¹ – например, на ТЭЦ-12 МОСЭНЕРГО – 0,3–0,7 мкСм·см⁻¹).

Данная технология свободна от недостатков присущих большинству других противоточных технологий, исключительно проста и надежна в эксплуатации, позволяет минимизировать объем капитальных затрат при создании (особенно при реконструкции действующих) ВПУ и уровень эксплуатационных расходов.

UPCORE стала наиболее широко применяемой технологией противоточной регенерации в мире за последние 40 лет. Компании-конкуренты *Dow Chemical* по достоинству оценили преимущества

и привлекательность *UPCORE* для потребителей и, дождавшись истечения срока действия патентов *Esmit B.V.* на Западе, принялись заявлять о существовании в их арсенале технологий-клонов (например, *REVERSE AMBERPACK*, *REL-UP* и т.д.) или рассуждать о существовании двух разных типов противотока с зажатым слоем: с регенерацией в восходящем потоке (подразумевая, но не называя при этом, *UPCORE*) и с регенерацией в нисходящем потоке (подразумеывая, но замалчивая при этом, *SCHWEBEBETT*).

Развитие технологий противоточной регенерации ионитов, анализ их возможностей, эксплуатационные показатели

Действительно, старые патенты, относящиеся к *UPCORE* и действовавшие в Западной Европе, утратили свою силу в период 1997-1998 г.г.

Однако, в 1998 г. *Dow Chemical* подала заявку и получила в странах Восточной Европы и СНГ новый патент, в котором были изложены технические решения, обеспечивающие возможность зажатия слоя ионита единственным потоком несущей жидкой среды, направленным снизу-вверх. Патентование способов реализации ключевой стадии – операции зажатия слоя перед проведением регенерации – позволило *Dow Chemical* практически сохранить за собой авторские права на технологию *UPCORE* на указанной выше территории на очередные 20 лет.

Проанализировав хронологию появления на рынке и процессы совершенствования потребительских качеств технологий промышленного противоточного ионирования, можно заключить, что на сегодня именно *UPCORE* и ее модификации выступают в роли последних достижений в рассматриваемой области. Наглядной иллюстрацией справедливости этого утверждения служит анализ выданных за последние 35 лет патентов, затрагивающих способы регенерации ионитов. Практически все они, так или иначе, базируются на подходах, реализованных в технологии *UPCORE*. Рассмотрим только те из них, которые, по крайней мере, были апробированы в условиях действующих ВПУ.

И.А. Малаховым и Э.Г. Амосовой с соавторами предложено при реализации технологии *UPCORE* для эффективного удаления взвесей из слоя смолы дооснащать установку дополнительной емкостью для проведения взрыхляющей промывки ионита, пери-

одически отбираемого из рабочего фильтра. С позиций формальной логики подобное предложение абсолютно корректно. Однако, несмотря на то, что данный способ был успешно реализован на нескольких ВПУ для котельных, на наш взгляд, он не может приносить ощутимых дивидендов по сравнению с другими известными методами удаления взвесей, но приводит к удорожанию установки по статье вспомогательного оборудования и усложнению эксплуатации ВПУ (аналогично тому, как оригинальный вариант *AMBERPACK* усложняет эксплуатацию *SCHWEBEBETT*).

Задачу по предотвращению негативного воздействия взвесей, попадающих в противоточный фильтр с обрабатываемой водой, попытались решить И.С. Балаев и Н.С. Демина. Предложенное ими размещение слоя сополимера между активной смолой и инертном призвано сыграть роль дополнительного фильтрующего слоя, защищающего ионит от взвесей. Но, во-первых, но достигасмому эффекту защитное действие слоя сополимера не идет ни в какое сравнение с методами по удалению взвесей, во-вторых, загрязнения, накопившееся в слое сополимера за фильтроцикл, все равно необходимо удалять, а, в-третьих, при работе ВПУ в режиме умягчения применение промежуточного слоя сополимера приносит больше вреда, чем пользы – так как уменьшение высоты слоя загрузки ионита приводит к снижению времени контакта смолы с реагентом (солью) при проведении регенерации, а, следовательно, неизбежно влечет за собой увеличение расхода соли на регенерацию и дополнительный сброс высокоминерализованных стоков.

С.Л. Громовым и А.А. Пантелесвым с соавторами было предложено решение, позволяющее повысить эффективность процесса зажатия слоя смолы перед проведением регенерации. Этим обеспечивается либо снижение энергозатрат (а, следовательно, и эксплуатационных расходов) при проведении операции по зажатию слоя смолы, либо (при тех же энергозатратах) достижение большей степени зажатия слоя, результатом чего являются повышение качества регенерации ионита и увеличение рабочего фильтроцикла существующей ВПУ.

Подводя итог сказанному, обратимся к табл. 4.6, в которой приводятся основные недостатки наиболее распространенных технологий противоточного ионирования на базе критериев, перечисленных (и пронумерованных) в начале раздела.

Даже беглого взгляда на приведенную табл. 4.8 достаточно, чтобы убедиться в предпочтительности использования технологии *UPCORE* и ее модификаций на ВПУ в общем случае.

Однако, прежде чем «ставить крест» на перспективах применения остальных противоточных технологий, необходимо вспомнить базовое правило, что любая задача по оптимизации всегда должна решаться применительно к конкретным условиям.

Таблица 4.8

Достоинства и недостатки технологий противоточного ионирования

Название технологии	Критерии, относящиеся к:	
	достоинствам	недостаткам
С гидравлической блокировкой	2, 4	1, 3, 5, 6, 7
С пневматической блокировкой	2, 4, 5	1, 3, 6, 7
С перегружаемым инертном	2, 4, 6	1, 3, 7
<i>SCHWEBEBETT</i> и аналоги*	1, 3, 5	2, 4, 6, 7
<i>UPCORE</i> и ее вариации	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	

* – *AMBERPACK, PUROPACK* и т.п.

Методы противоточного ионирования применяются на ВПУ для решения, по крайней мере двух задач: умягчения и деминерализации.

Применение технологии *SCHWEBEBETT* для целей умягчения воды может оказываться предпочтительным, по сравнению с *UPCORE*, в тех случаях, когда:

- вода, подаваемая на умягчение, практически свободна от взвешенных веществ;
- производительность установки постоянна;
- отсутствует необходимость в технологических остановах.

Благодаря тому, что регенерация по *SCHWEBEBETT* проводится в направлении сверху-вниз, и нет необходимости в зажатии слоя, уплотненного под собственным весом, появляется возможность снизить линейную скорость подачи концентрированного (8–12%) солевого раствора (например, до значения $5 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$).

Снижение скорости подачи солевого потока позволяет минимизировать потребление соли (доводя его до уровня 120% от стехиометрии), обеспечивая при этом необходимое время контакта реагента с катионитом, и одновременно сокращая потребление воды на отмывку и объем образующихся солевых стоков.

В силу особенностей проведения регенерации по *UPCORE* (в направлении снизу-вверх) возможность для подобного снижения расхода потока реагента отсутствует (т.к. при низкой линейной скорости несущего потока слой ионита разуплотнится и будет перемещаться). Поэтому, если требуется минимизировать удельный расход соли на регенерацию при применении технологии *UPCORE* для целей умягчения при реконструкции существующей прямоточной схемы, часто приходится прибегать к наращиванию цилиндрической части обечайки фильтра и увеличению высоты слоя загрузки катионита (а это – и дополнительные капитальные затраты, и возрастание потребления воды на отмывку).

Рассматривая дсминсрализацию, также необходимо отметить «технологические ниши», в которых применение *SCHWEBEBETT* может считаться целесообразным.

Прежде всего, речь идет об установках малой производительности (до 10–15 м³·ч⁻¹), характеризующихся постоянством значения рабочей нагрузки по обессоленной воде.

Современные комплексные технологии водоподготовки сочетают мембранные методы разделения с ионным обменом и/или электродеионизацией.

Использование мембранных технологий (микро-, ультра-, нанофильтрации и обратного осмоса) перед ионным обменом гарантирует практически полное отсутствие взвесей в воде, поступающей на ионитные фильтры.

Поэтому, в тех случаях, когда не требуется получать обессоленную воду с остаточной электропроводимостью менее 0,1 мкСм·см⁻¹, применение отдельного Н-ОН ионирования по *SCHWEBEBETT* (если производительность установки постоянна и отсутствует необходимость в технологических остановках), казалось бы, является технологически и экономически оправданным даже по сравнению с ФСД.

Однако, если обратиться к опыту работы старейшей из эксплуатируемых на территории бывшего СССР установок ионообменного обессоливания по технологии *SCHWEBE BETT* (АО «Сибур» в г. Кстово – с 1987 г.), то обнаружится весьма существенный недостаток, обусловленный проникновением катионитной мелочи в анионитный фильтр: десятикратный рост электропроводности фильтрата в течение 5 лет (от значения $0,5 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ до $5 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$) и обусловленная этим обстоятельством необходимость полной замены ионитов с соответствующей периодичностью. Будет уместным отметить, что по опыту эксплуатации *UPCORE* на ТЭЦ-12 «Мосэнерго» показатели электропроводности фильтрата оставались стабильными (в пределах $0,3\text{--}0,7 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$) более 12 лет (с 1998 г. по 2010 г.) безо всяких замен ионитов.

Кроме того, если заходит речь о больших промышленных ВПУ с производительностью в десятки и сотни $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ деминерализованной воды, для которых основополагающим является критерий технологической устойчивости системы, выбор *UPCORE* (или ее рациональных модификаций) в качестве метода ионирования является наиболее предпочтительным, так как позволяет гарантировать работоспособность ВПУ практически в любых условиях эксплуатации с минимальными затратами*.

Рассматривая проблемы применения противотока, нельзя обойти молчанием и вопросы выбора используемых технологических схем, оборудования и ионитов.

Тот факт, что именно технологией определяется возможность достижения положительного эффекта от внедрения противотока, является непреложным. Однако, применяемые схемы, оборудование и смолы вносят свою существенную лепту в показатели экономической эффективности работы ВПУ, равно как и конструкции фильтров, которые должны быть оптимизированы (или, по крайней мере, адаптированы) в соответствии с особенностями конкретной противоточной технологии.

* Под технологической устойчивостью подразумевается способность ВПУ стабильно обеспечивать регламентные рабочие характеристики по количеству и качеству обессоленной воды даже в том случае, когда отдельные компоненты ВПУ (степени очистки) временно выводятся из эксплуатации.

Нельзя не упомянуть и о проблеме выбора ионитов вообще и рекомендуемых к применению в противоточных технологиях в частности.

Если работоспособность противоточной технологии, по большому счету, не зависит от выбора ионита, то показатели эффективности (качество достигаемых результатов, капитальные затраты и издержки при эксплуатации) – зависят непосредственно. Логично, что в большинстве случаев разработчики рекомендуют использовать загрузки монодисперсных ионитов в технологиях противоточной регенерации.

Такое завидное единодушие является, с одной стороны, следствием очевидных технологических преимуществ монодисперсных смол перед полидисперсными аналогами, а, с другой, тем обстоятельством, что внедрение противотока продиктовано стремлением не только экономить эксплуатационные расходы, но и снизить капитальные затраты, за счет максимальной степени интенсификации реализуемых процессов.

А, как известно, именно в условиях интенсивной эксплуатации (при высоких линейных скоростях обработки, частых регенерациях и т.п.) выгоды от применения монодисперсных ионитов становятся наиболее значимыми.

С другой стороны, из изложенного можно сделать вывод, что в условиях традиционных схем ионирования, основанных на параллельно-точной регенерации с рабочими скоростями фильтрации, не превышающими $12 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$, необходим скрупулезный технико-экономический анализ обоснованности применения загрузки монодисперсных ионитов.

Очевидно, что добиться максимальной эффективности при применении любой противоточной технологии можно только за счет комплексного подхода, в котором корректность выбора технологии должна обязательно сочетаться с оптимальными режимными параметрами работы установки, с конструктивными характеристиками основного и вспомогательного оборудования, с грамотным выбором типа и качественных показателей применяемых ионитов и, наконец, при скрупулезном соблюдении положений технологического регламента.

Пренебрежение даже одним единственным из перечисленных выше критериев может серьезнейшим образом сказываться на эффективности (экономичности) эксплуатации ВПУ, что будет служить дополнительным фактором, подталкивающим потребителей к выбору электродионизации в качестве альтернативы ионному обмену в процессах деминерализации.

В заключение отметим, что при грамотной реализации противоточных технологий с зажатым слоем ионита потребление воды на собственные нужды обычно находится в пределах 3–8%.

4.10. Технология *UPCORE*

Как уже отмечалось достоинства технологий противоточной регенерации ионообменных смол заключаются главным образом в достижении стабильно высокого качества обессоленной/умягченной воды при минимальных удельных расходах реагентов на регенерацию.

Указанные обстоятельства предопределяют стремление применять противоточную технологию при проектировании новых или реконструкции действующих водоподготовительных установок (ВПУ).

Европейский филиал американской компании *Dow Chemical* в 90-х гг. прошлого века предложил отечественным потребителям использовать свою технологию противоточного ионирования под товарным знаком *UPCORE* (*UP.CO.RE.*, далее – *UPCORE*).

4.10.1. Общая характеристика

Технология противоточной регенерации ионообменных смол *UPCORE* стала популярной у отечественных потребителей, благодаря, с одной стороны, своей надежности, высоким эксплуатационным показателям и возможности функционирования в пределах очень широкого диапазона изменения рабочей нагрузки (вплоть до останова и возобновления работы установки без ущерба для качества обработанной воды), а с другой –

ввиду исключительной простоты, минимизации капитальных затрат на создание новых или реконструкцию существующих отечественных проточных (параллельно-точных) схем ВПУ в противоточные и максимальной степени толерантности *UPCORE* к недостаткам предподготовки по сравнению с другими известными противоточными технологиями.

Типовой технологический модуль обессоливающей ВПУ состоит из двух фильтров: первый загружен сильнокислотным катионитом, а во втором – используется послынная загрузка – слабоосновной/сильноосновной анионит (при этом фильтр не содержит никаких средних распределительных устройств!). Альтернативный вариант – модуль, включающий три фильтра: первый – с сильнокислотным катионитом, второй – со слабоосновным, а третий – с сильноосновным анионитами.

Разумеется, в состав модулей обессоливания могут включаться декарбонизаторы, устанавливаемые либо перед анионитным фильтром с послынной загрузкой, либо перед фильтром с сильноосновным анионитом.

Подобные модули («цепочки»), работающие по технологии *UPCORE*, позволяют получать обессоленную воду с электропроводностью менее 1 мкСм/см (гарантия – не более 2 мкСм/см, при условии, что солесодержание исходной воды находится в пределах 15 мг-экв/дм³) без применения ФСД и при этом обеспечить сокращение удельного расхода реагентов почти в два раза наряду с двукратным увеличением производительности установки по обессоленной воде по сравнению со стандартной проточной ВПУ, состоящей, по крайней мере, из четырех фильтров (с теми же габаритами, что и для *UPCORE*), смонтированных по схеме двухступенчатого обессоливания.

Обработка исходной воды по технологии *UPCORE* происходит аналогично соответствующей стадии обычной проточной ионообменной технологии.

К основным особенностям технологии *UPCORE* можно отнести высокое значение коэффициента использования объема аппарата (активной смолой заполнено 80-90% объема фильтра), наличие верхнего и нижнего распределительных (дренажных)

устройств, узкой зоны свободного пространства (до 100 мм высотой) и слоя плавающего инерта, а также направление потока жидкости снизу-вверх при проведении регенерации.

Общее время регенерации составляет, как правило, менее двух часов.

Так же следует отметить, что затраты воды на собственные нужды по технологии *UPCORE* оказываются на 20–25% ниже, чем аналогичный показатель для прямоточной (параллельноточной) регенерации в тех же условиях эксплуатации.

К изложенному выше остается добавить, что в рассматриваемой технологии заложен потенциал, позволяющий отказаться от введения ограничений на предельно допустимую концентрацию взвесей в исходной воде, подаваемой на ионообменную ВПУ. Удаление накопленных взвесей из слоя ионита может быть обеспечено в том числе благодаря возможности применения барботажа сжатого воздуха для генерирования локальных турбулентностей, интенсифицирующих процесс очистки в технологии *UPCORE*, при одновременном сохранении слоя смолы в зажатом состоянии.

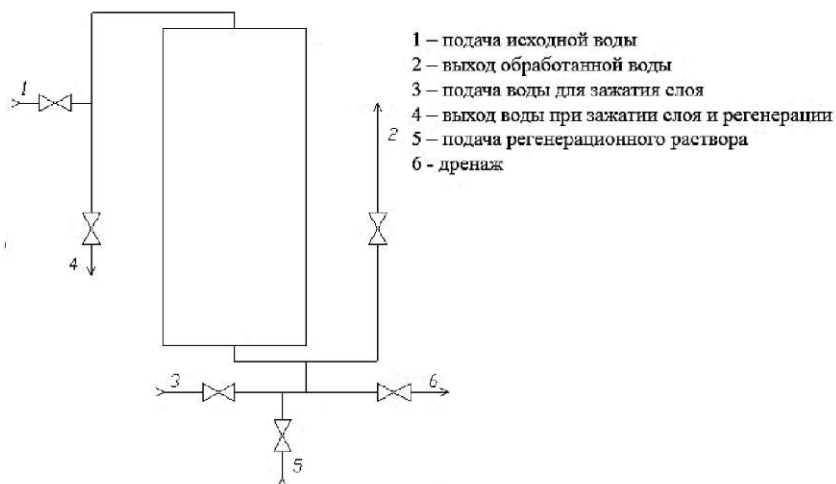
Как показала практика, при использовании данного присама, *UPCORE* эффективно работала в условиях, когда концентрация взвесей в обрабатываемой воде доходила до 15 мг/л, а значение удельной нагрузки взвесей, рассчитанное по площади поперечного сечения фильтра, превышало 2,5 кг/м².

Отметим, однако, что последнее обстоятельство не может рассматриваться в качестве аргумента, оправдывающего низкокачественную предочистку перед ионитными фильтрами с противоточной регенерацией.

Поэтому микро-/ультрафильтрация – это идеальное решение в качестве предочистки для любой противоточной ионообменной технологии, позволяющее минимизировать содержание взвешенных веществ в обрабатываемой воде.

4.10.2. Работа фильтров, регенерируемых по технологии UPCORE

Принципиальная схема работы такого фильтра, регенерируемого по технологии *UPCORE*, изображена на рис. 4.44.



РАБОЧИЙ ЦИКЛ

ЦИКЛ РЕГЕНЕРАЦИИ

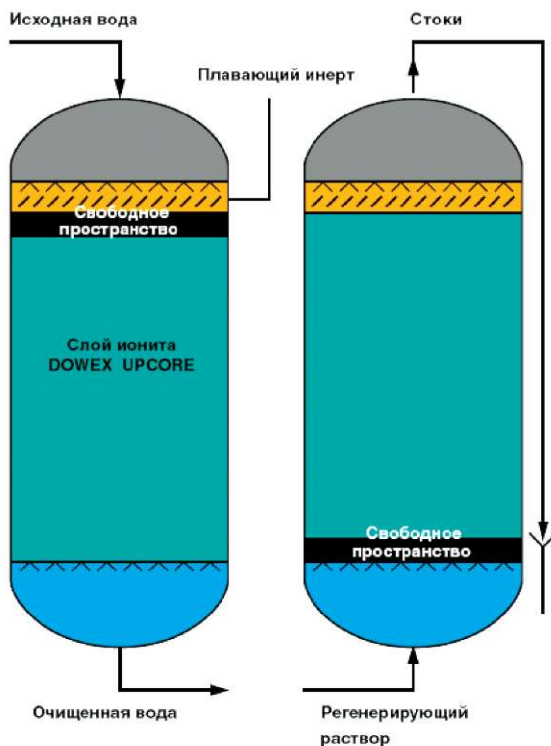


Рис. 4.44. Принципиальная схема обвязки и работы противоточного фильтра по технологии *UPCORE*

Фильтр оборудован верхним и нижним дренажно-распределительными устройствами (ВРУ и НРУ), между которыми располагается слой активной смолы и находящийся между ним и ВРУ плавающий инерт. Он свободно пропускает взвешенные твердые частицы и ионитную мелочь, но задерживает целые зерна ионита, защищая от них распределительные элементы ВРУ. Благодаря этому UPCORE сохраняет работоспособность в случае присутствии взвешенных веществ в обрабатываемой воде в таком количестве, при котором альтернативные технологии противоточной регенерации оказываются неспособными без использования операций по выгрузке слоя ионита в дополнительную емкость для проведения промывки в условиях взрыхления.

Так как объем смолы в процессе работы и регенерации изменяется, то в фильтре организована зона свободного пространства между слоем ионита и плавающим инертном. Слой инерта способен свободно пропускать обрабатываемый, уплотняющий или регенерационный потоки, взвешенные твердые частицы и ионитную мелочь, но задерживает целые зерна ионита нормальных размеров. Этим обеспечивается работоспособность технологии *UPCORE* даже в присутствии взвешенных веществ в обрабатываемой воде.

В ходе рабочего цикла обрабатываемая вода поступает в фильтр сверху, проходя последовательно через ВРУ, инерт, свободное пространство, слой активного ионита, НРУ, а затем выводится из фильтра.

При проведении регенерации необходимо обеспечить решение двух задач: собственно химической регенерации ионита и удаления из его слоя взвешенных твердых частиц и ионитной мелочи, накопленных за рабочий цикл.

Для проведения регенерации необходимо обеспечить зажатие слоя ионита. Для реализации этой задачи поток воды направляют вверх от НРУ к ВРУ. Зажатие слоя ионита обеспечивается его поршнеобразным подъемом к плавающему инерту (без внутрислойного перемешивания) и фиксацией всего объема внутренней загрузки на ВРУ (рис. 4.45).

ЗАЖАТИЕ (Операция 1)

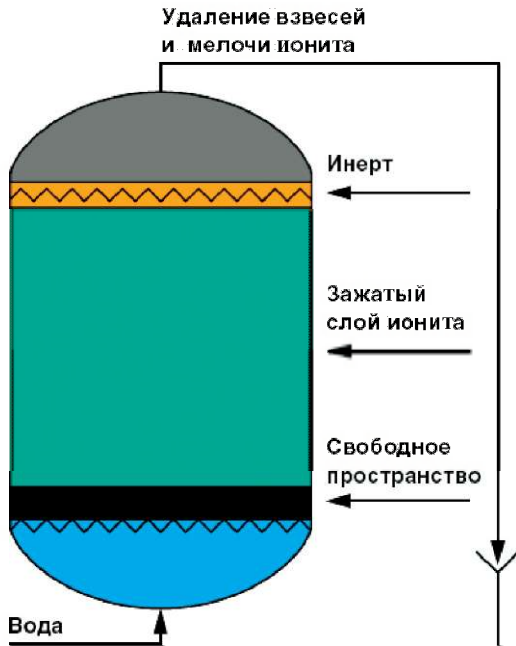


Рис. 4.45. Схема состояния фильтра по завершении операции по зажатю слоя по технологии *UPCORE*

При этом одновременно обеспечивается вынос из слоя ионита и из фильтра взвесей и ионитной мелочи, накопившихся за время рабочего цикла. Затем расход несущего потока воды понижают до значения, соответствующего условиям проведения химической регенерации ионита, и подают целевой реагент с требуемыми параметрами (концентрацией и линейной скоростью) в течение необходимого времени, сохраняя слой активной смолы в зажатом состоянии.

Для завершения химической регенерации проводят операцию вытеснения остатков регенерирующего раствора из зажатого слоя ионита, подавая в направлении снизу-верх поток воды с тем же расходом, с которым подавался раствор реагента (рис. 4.46).

**ПОДАЧА РАСТВОРА НА РЕГЕНЕРАЦИЮ /
ВЫТЭСНЕНИЕ
(Операция 2/3)**

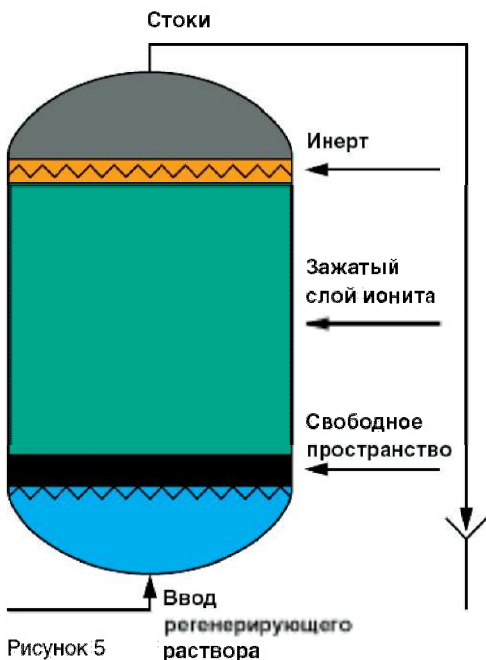


Рис. 4.46. Схема состояния фильтра при проведении химической регенерации и вытеснения по технологии *UPCORE*

При проведении операций по зажатию слоя ионита, его химической регенерации и вытеснения реагента подача потока воды и/или регенерирующего раствора осуществляются непрерывно.

На следующем этапе проводят операцию осаждения слоя ионита, для чего отключают подачу технологических потоков в ионообменный фильтр, и слой смолы под действием силы тяжести ламинарно (равномерно, без внутрислойного перемешивания) осажается на НРУ (рис. 4.47).

Затем осуществляют финальную быструю промывку слоя ионита в направлении сверху-вниз с расходом, соответствующим расходу обрабатываемой воды в рабочем цикле.

ОСАЖДЕНИЕ (Операция 4)

Зажатый отрегенированный ионит

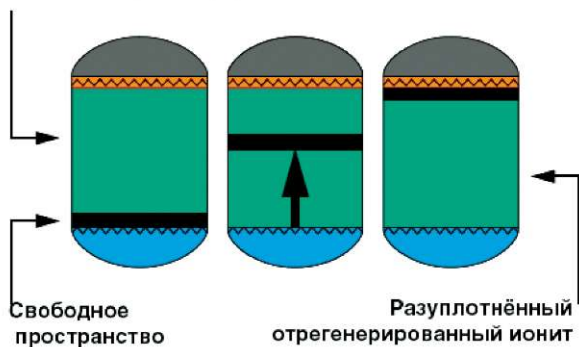


Рис. 4.47. Схема состояния фильтра при проведении осаждения слоя ионита по технологии *UPCORE*

Цикл регенерации заканчивается финальной быстрой промывкой или рециркуляцией промывочной воды между анионитным и катионитным фильтрами (рис. 4.48).

БЫСТРАЯ ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ ПРОМЫВКА (ОПЕРАЦИЯ 5)

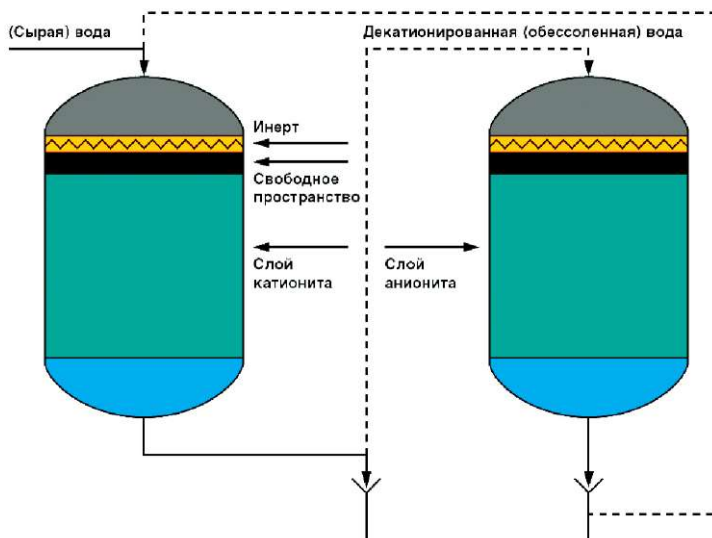


Рис. 4.48. Схема состояния фильтра(-ов) при проведении быстрой финальной промывки по технологии *UPCORE*

Во время быстрой промывки вода движется через слой ионита сверху-вниз со скоростью, равной скорости рабочего потока.

Вода для окончательной промывки может быть сырой, если промывается катионит, но для промывки анионита она должна быть декатионирована или обессолена.

4.10.3. Циклограмма технологии UPCORE

Высокое качество очищенной воды, достигаемое при использовании технологии UPCORE, обеспечивается за счет соблюдения принципа сохранения без внутрислойного перемешивания высокоэффективной зоны очистки (так называемой «полировочной зоны» или «защитного слоя»), расположенной в придонной зоне загрузки, как при регенерации, так и в рабочем цикле.

Во время рабочего цикла иммобилизация слоя обеспечивается за счет его фиксации на НРУ.

А при регенерации – сначала за счет поршнеобразного подъема слоя ионита к плавающему инерту (и, соответственно, ВРУ) при проведении операции по зажатию слоя, а затем сохранением зажатого состояния загрузки благодаря эффекту гидродинамического гистерезиса взвешенного слоя (сохранению слоев зажатого состояние даже при значительном снижении расхода несущего потока жидкости), как это показано на рис. 4.49.

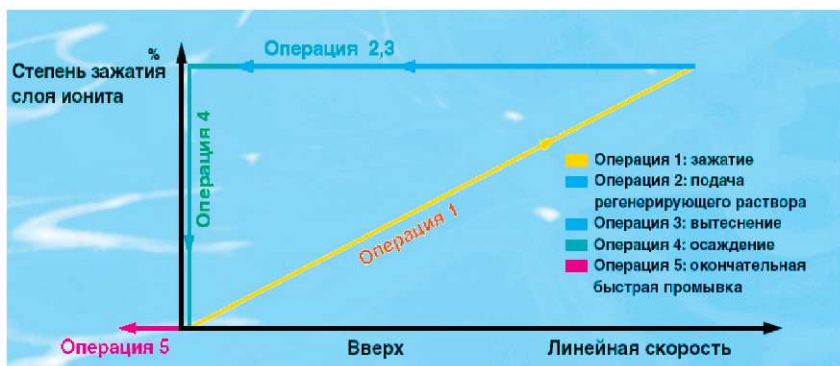


Рис. 4.49. Цикл операций при регенерации ионитов по технологии UPCORE

В соответствии с циклограммой, изображенной на рис. 4.51, сначала слой ионита прижимается к инерту восходящим потоком воды. Для зажатия требуется всего несколько минут.

С целью предотвращения ионного загрязнения полировочной зоны вода, используемая для зажатия слоя, должна быть обессоленной (если *UPCORE* применяется на установках деминерализации) или умягченной (если – на установках умягчения).

Во время операции по зажатию слоя благодаря активной гидродинамике несущей среды, обеспечиваемой высокоскоростным восходящим водным потоком, из слоя загрузки в значительной степени уносятся взвеси (осевшие на поверхности слоя ионита во время рабочего цикла), а также ионитная мелочь. Правильный выбор марки плавающего инерта и конструкции распределительного устройства оптимизируют этот процесс. На стадии регенерации процесс самоочистки заканчивается.

Зажатый слой ионита не разуплотняется даже при некотором снижении скорости несущего потока. Это позволяет обеспечить оптимальные значения концентрации регенерирующего раствора и его времени контакта с ионитом. Эффект очистки усиливается за счет изменения объема зерна смолы (набухание/усадка).

За регенерацией по технологии *UPCORE* следует операция вытеснения (или медленной промывки). При этом вода подается в фильтр снизу-вверх со скоростью, равной скорости раствора при регенерации. После промывки в режиме вытеснения подача потока воды прерывается, и слой ионита свободно оседает. Осаждение слоя занимает от 5 до 10 мин.

В процессе осаждения ионит опускается на дно послойно: зерна ионита в ламинарном режиме, подобно дождевым каплям, отрываются от нижней кромки зажатого слоя и оседают на НРУ. Внутри движущегося вверх свободного пространства наблюдается гидроклассификация целых зерен ионита, а вся ионитная мелочь переходит во взвешенное состояние. По окончании осаждения слой разрыхляется, мелочь мигрирует вверх и далее удаляется во время очередной операции по зажатию слоя перед регенерацией. Таким образом, предотвращается унос мелочи в другие фильтры во время рабочего цикла. Полировочная зона сохраняется неизменной (без внутрислойного перемешивания) и в процессе осаждения слоя.

Для экономии воды на собственные нужды быстрая финальная промывка может быть реализована посредством рециркуляции промывной воды между анионитным и катионитным фильтрами.

4.11. Автоматизация водоподготовительных установок

В задачи автоматизации комплекса ВПУ входят обеспечение оптимального протекания процессов водоприготовления и их надежности, а также необходимость снижения себестоимости обработанной воды путем сокращения затрат на эксплуатацию и обслуживание установок. Автоматизация ВПУ должна улучшить и ускорить, прежде всего, следующие процессы:

- 1) при предварительной очистке воды в осветлителе:
 - а) контроль и регулирование температуры обрабатываемой воды на уровне 30–40°C с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$;
 - б) дозирование в осветлитель реагентов в заданных количествах при изменяющейся нагрузке осветлителя;
 - в) продувка осветлителя, при которой уровень шлама в шламоуплотнителе и самом осветлителе не превышает заданных значений;
 - г) регулирование нагрузки осветлителя с заданной скоростью в диапазоне 50–100% его номинальной производительности;
 - д) поддержание расхода возвращаемой в осветлитель промывочной воды осветлительных и других фильтров путем управления насосами перекачки;
- 2) при очистке воды в осветлительных фильтрах:
 - а) автоматический перевод из состояния «работа», «восстановление», «резерв» в соответствующее;
 - б) проведение всех операций по восстановлению фильтрующей загрузки путем ее взрыхления и промывки;
 - в) контроль за качеством проведения операций по восстановлению загрузки и правильностью выполнения подаваемых системой команд;
- 3) при ионообменной очистке воды:
 - а) регулирование производительности ионитной части ВПУ путем поддержания уровня в заданных пределах в баках воды после декарбонизаторов, баках обработанной воды и т.п.;

- б) контроль истощения фильтров обессоливающей установки по прямым и косвенным параметрам;
- в) поддержание заданного расхода воды на взрыхление и отмывку фильтров;
- г) заполнение мерников реагентов, приготовление регенерационных растворов заданной концентрации к подаче их в фильтр с заданными скоростями;
- д) составление технологических линий для проведения операций по восстановлению фильтров с возможностью дистанционного управления каждой операцией;
- е) сигнализация состояния каждого фильтра (работа, истощение, восстановление, резерв), а также аварийная сигнализация;
- ж) контроль качества обработанной воды;
- з) индикация с помощью мнемосхемы положения запорных органов фильтра и узлов восстановления (по вызову оператора).

Контрольные вопросы и задания

1. Какие исходные материалы используются при синтезе ионитов полимеризационного типа?
2. Какой знак несет матрица анионита с фиксированными потенциалообразующими ионами?
3. Напишите ряды селективности для типичных катионов и анионов природных вод при их участии в ионообменных реакциях.
4. Какие параметры ионообменной технологии можно получить из выходной кривой ионитного фильтра?
5. Назовите преимущества и недостатки процесса натрий-катионирования при его организации в одну и две ступени.
6. Напишите уравнения регенерации для натрий-катионитного фильтра.
7. Нарисуйте выходную кривую H-катионитного фильтра и поясните ее характерные особенности.
8. В чем состоят отличия параллельно-точной и противоточной технологий ионного обмена и конструкции фильтров.
9. Какие типы анионитов используются в 2-х ступенчатой схеме химического обессоливания?
10. В чем состоит отличие фильтров ФИСДНр и ФИСДВр?

11. Какие схемы соединения ионитных фильтров реализуются в обессоливающих установках?

12. Какие основные принципы реализуются в малосточных схемах ионитной обработки воды?

13. Какие элементы автоматизированной схемы ВПУ должны быть снабжены исполнительными механизмами?

14. При работе Н-катионитного фильтра очередной анализ фильтрата показал уменьшение кислотности на $0,2 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$. Что это означает? Каковы должны быть действия персонала при этом? Как изменится электропроводность фильтрата при этом?

15. При работе Н-катионитного фильтра очередной анализ фильтрата показал увеличение кислотности фильтрата. Что это означает? Каковы должны быть действия персонала при этом? Как изменится электропроводность фильтрата при этом?

16. Считается, что противоточная регенерация сработанного ионитного фильтра лучше прямоточной. Укажите, для каких случаев это утверждение справедливо, а для каких – нет.

17. Что общего и в чем различие параллельно-точной (прямоточной), противоточной и ступенчато-противоточной регенерации?

18. Вода, содержащая: $C_{\text{Ca}^{2+}} = 40 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$; $C_{\text{Mg}^{2+}} = 12 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$; $C_{\text{Na}^+} = 4,6 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$, обрабатывается на Н-катионитном фильтре, загруженном карбоксильным слабокислотным катионитом. Как изменится рабочая обменная емкость катионита при работе на воде с анионным составом: $\text{Що} = 2,5 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$, $C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,7 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$ и анионным составом: $\text{Що} = 0,7 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$, $C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,5 \text{ мг-экв}\cdot\text{дм}^{-3}$.

19. Что даст ступенчатая регенерация с увеличением концентрации кислоты или щелочи?

20. Велика ли сорбция органических веществ катионитами в Н- и Na-формах? Объясните это явление.

21. В каких случаях возможно использование катионита в NH_4 -форме? Поясните примерами.

22. Возможно ли использование катионита в Н- и Na-форме в одном фильтре? Поясните примерами.

23. Что общего и в чем различий понятий: полная обменная емкость (ПОЕ), динамическая обменная емкость (ДОЕ) и рабочая обменная емкость (Ер).

24. В чем принципиальное отличие анионитов от катионитов? Приведите примеры.

25. Как проявляется селективность анионитов к анионам минеральных примесей природных вод? В чем отличие слабоосновных анионитов от сильноосновных?

26. Как изменяется размер зерна свежерегенерированного анионита в процессе работы? Как это следует учитывать при организации противоточного анионирования в зажатом слое?

27. Качество поступающей на ОН-анионитный фильтр воды таково: $C_{\text{H}^-} = 3 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{Na}^+} = 0,05 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{Cl}^-} = 1,05 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 2 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 44 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Определите концентрации ионных примесей в фильтрате ОН-анионитного фильтра, если проскок хлоридов в фильтрат составляет $0,355 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

28. Определите значение рН фильтрата ОН-анионитного фильтра в условиях предыдущего примера.

29. Рассчитайте время работы анионитного фильтра до срабатывания и отключения в регенерацию в условиях работы по примеру 27, если объем анионита составляет 10 м^3 , обменная емкость $E_p = 1000 \text{ г-экв} \cdot \text{м}^{-3}$, а расход обрабатываемой воды равен $100 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$.

Глава 5. МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ

5.1. Общие положения

Мембранные технологии очистки воды стали активно использоваться в практике водоподготовки во второй половине XX в. С каждым годом возрастает их востребованность, причем опережающими темпами по сравнению с другими существующими технологиями очистки воды. Причины, предопределившие бурный рост спроса на мембранные технологии со стороны потребителей, будут рассмотрены в главе 9.

Технологические процессы, которые относятся к мембранным методам разделения, применяемым для целей водоподготовки, перечислены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Краткая характеристика промышленных мембранных технологий

Название	Описание	Размер пор	Вес отсеечения
Баромембранные			
Микро-фильтрация	Фильтрация через пористую полимерную мембрану	0,1–1,0 мкм	-
Ультра-фильтрация	Фильтрация через пористую полимерную мембрану с барьерным слоем	0,01–0,05 мкм	5–200 кДа
Нанофильтрация	Пограничная технология между ультрафильтрацией и обратным осмосом	< 10 нм, есть диффузионные процессы	0,3–1 кДа
Обратный осмос	Разделение за счет разницы в скоростях прохождения через сверхтонкий слой полимера	< 1 нм (условно), диффузионный перенос	менее 200 Да
Электромембранные			
Электродиализ	Удаление ионов с помощью ионселективных мембран и разности потенциалов	Мембраны непроницаемы для воды	Удаляются только малые ионы
Электродеионизация	Электрический ток используется для непрерывной регенерации ионообменных смол	Мембраны непроницаемы для воды	Удаляются только малые ионы

В мембранных технологиях очистки воды используются физические процессы разделения на полунепроницаемой мембране. Движущей силой разделения обычно является давление (такие технологии называют баромембранными) или разность электрических потенциалов (а такие – электромембранными). Также стоит отметить, что в баромембранных технологиях вода проходит через мембраны, а примеси ими задерживаются, а в электромембранных, наоборот – примеси проходят через мембраны, а вода – нет. Кроме того, известны термомембранные (движущая сила – разность температур) и диффузионные (движущая сила – разность концентраций) мембранные процессы, однако технологии на их основе мы здесь не рассматриваем.

В идеальном случае, для осуществления процесса очистки с использованием мембранных технологий никаких химических веществ не требуется, так как разделение происходит на чисто физических принципах.

На практике, однако, мембраны загрязняются со временем в силу разных причин (как правило, происходит образование отложений нерастворимых веществ из исходной воды). Химические мойки мембранных аппаратов позволяют значительно повысить эффективность процесса, и реальные системы проектируются с учетом обязательных химических промывок. Поэтому знание совместимых и несовместимых реагентов, их эффективности и правильных способов применения абсолютно необходимо для грамотного проектирования и эксплуатации мембранных систем.

Если фильтрация осуществляется через пористую мембрану, то одной из важнейших характеристик мембраны будет являться размер пор. Соответственно, частицы с размером, превышающим размер пор мембраны, будут задерживаться, а частицы с размером меньше размера пор – проходить через фильтрующую мембрану (то есть принцип работы напоминает работу сита). У реальных мембран поры имеют некоторый разброс размеров, поэтому говорят о среднем размере пор или рейтинге фильтрации, так как для практических применений важнее всего знать, какие именно частицы задерживаются.

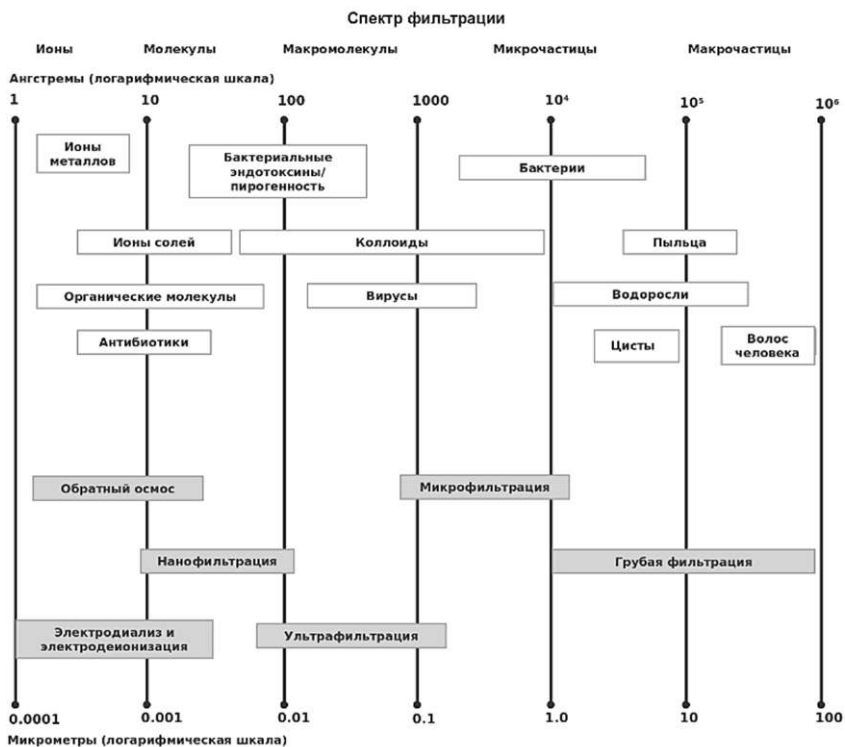


Рис. 5.1. Спектр фильтрации

При уменьшении размера пор мембран можно говорить о задерживании крупных молекул. В этом случае полезно знать максимальный вес молекул, которые будут задерживаться. Такой вес, измеренный в атомных единицах массы (Дальтонах*, 1 Да = 1/12 массы 1 моля изотопа углерода C¹²) называют молекулярный вес отсечения (от англ. Molecular weight cutoff – MWCO). В пределе уменьшения пор, можно говорить о фактическом отсутствии пор в мембране, при этом вещества по-прежнему могут проходить через плотную мембрану за счет медленных диффузионных процессов.

* Единица измерения названа в честь Джона Дальтона – одного из первых ученых-атомистов Нового времени. Она широко применяется в химии, так как молекулярный вес в Дальтонах соответствует весу 1 моля вещества в граммах. Также 1 Дальтон примерно соответствует массе 1 моля протонов или 1 моля нейтронов, что очень удобно при изучении изотопов.

На рисунке 5.1 для сравнения приведены диапазоны размеров типичных примесей, присутствующих в воде, и рейтинги фильтрации различных мембранных технологий. Размеры даны в Ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ метра) – единице измерения, принятой в атомной физике (напомним, что среднее расстояние между ядрами кислорода и водорода в молекуле воды составляет $0,9 \text{ \AA}$, а среднее расстояние между центрами масс двух молекул воды в жидкой воде – порядка $2,5 \text{ \AA}$ – см. §1.1).

В электромембранных процессах используются ионоselectивные мембраны, которые в процессе очистки пропускают только ионы определенного типа (катионы или анионы), но не пропускают незаряженные молекулы, в том числе и воду. Поэтому в электромембранных процессах, в отличие от баромембранных, удаляются, по сути, только хорошо ионизированные вещества (электродеионизация позволяет также удалять следовые количества слабо ионизированных веществ, таких как уголекислота, кремниевая кислота и борная кислота, за счет их ионизации на ионообменных смолах).

5.2. Общая характеристика баромембранных процессов

Как уже упоминалось, в баромембранных процессах вода проходит через мембрану под действием разницы давлений, а примеси задерживаются. При этом можно записать линейное соотношение между производительностью системы и площадью мембраны

$$Q = fS, \quad (5.1)$$

где Q – общий расход фильтрата (в литрах в час), S – суммарная площадь поверхности мембранного аппарата (в м^2), а f – коэффициент пропорциональности, называемый удельным съемом (в англоязычной литературе принято слово flux). Этот коэффициент пропорциональности, по сути, представляет собой расход, снимаемый с единицы площади поверхности мембранного аппарата, и имеет размерность литр с метра квадратного в час ($\text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ или для краткости лмч). Это основное уравнение, используемое при проектировании мембранных аппаратов. На практике задаются некоторой конкрет-

ной величиной удельного съема (исходя из накопленного опыта, пилотных испытаний, а также на основе характеристик входной воды), и на основе ее оценивают общую площадь мембран S , необходимую для получения производительности Q .

Пример 1. Рассчитать количество мембранных модулей ультрафильтрации, необходимое для создания установки с производительностью $100 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Площадь поверхности мембран в одном мембранном элементе 60 м^2 , удельный съем 75 лмч . Сначала по формуле (5.1) рассчитываем суммарную площадь поверхности, необходимую для получения $100 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ с удельным съемом 75 лмч : $100 \cdot 1000 / 75 = 1333,3(3) \text{ м}^2$. Количество мембранных элементов $1333,3(3) / 60 = 22,2(2)$ шт, то есть, округляя, 22 элемента.

Пример 2. Рассчитать количество мембранных модулей обратного осмоса, необходимое для создания установки с производительностью $100 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Площадь поверхности мембран в одном мембранном элементе 40 м^2 , удельный съем 25 лмч . Суммарная площадь поверхности $100 \cdot 1000 / 25 = 4000 \text{ м}^2$. Количество мембранных элементов $4000 / 40 = 100$ шт. Отметим, что для систем обратного осмоса, работающих с удельным съемом, близким к 25 лмч (например поверхностная солоноватая вода), выполняется приближительное правило 1 элемент – $1 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ фильтра.

Далее, можно уточнить характеристики мембранной системы, используя выражение для ламинарного потока жидкости в цилиндрической поре

$$f = k m \frac{\Delta P}{\mu}, \quad (5.2)$$

где ΔP – перепад давления (движущая сила баромембранного процесса), μ – динамическая вязкость жидкости (в данном случае – воды), m – степень пористости материала мембраны (доля площади пор в общей площади поверхности мембраны), k – коэффициент пропорциональности, зависящий только от свойств мембраны, в частности, ее толщины. Степень ламинарности потока внутри поры можно уточнить, если это необходимо, вычислив значение числа Рейнольдса (однако для этого потребуется знание формы пор у конкретного материала – далеко не у всех реальных пористых веществ поры имеют цилиндрическую форму). Опыт показывает, что для мембранных систем, используемых в промышленности, формула

(5.2) справедлива с хорошей точностью, поэтому оценка степени ламинарности как правило не проводится.

Мы можем раскрыть выражения для m и μ :

$$m = \frac{N\pi r^2}{S}, \quad (5.3)$$

где N – количество пор, r – средний радиус цилиндрической поры, S – площадь поверхности мембран из формулы (5.1);

$$\mu = \nu(T) \rho(T), \quad (5.4)$$

где $\nu(T)$ – кинематическая вязкость в зависимости от температуры, $\rho(T)$ – плотность раствора в зависимости от температуры.

Выражение (5.2) дает нам понимание того, как пористость материала мембран влияет на производительность мембранной системы. Выражение (5.4) дает влияние температуры и плотности раствора (плотность и вязкость концентрированных растворов заметно отличается от таковых для чистой воды, и также существенно зависят от температуры, что приведено на рис. 5.2).

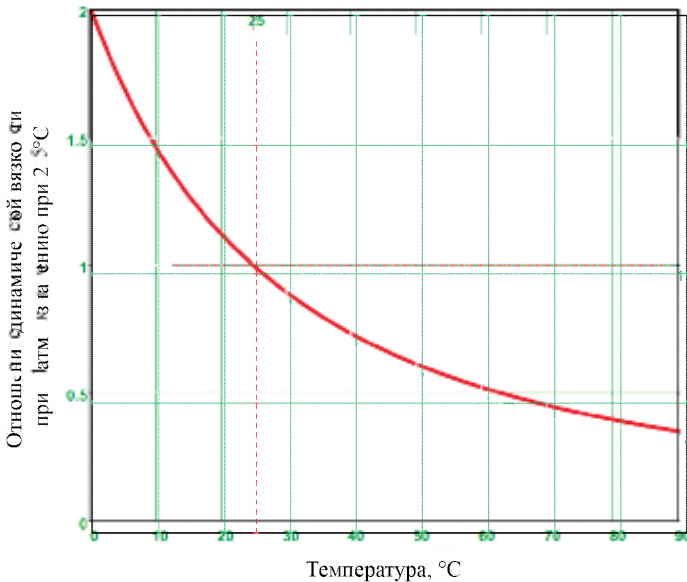


Рис. 5.2. Отношение динамической вязкости воды к значению при 25°C (890 мкПа·с) в зависимости от температуры при давлении 1 атм

Исходя из рис. 5.2 видно существенное влияние температуры на вязкость. Соответственно, для того чтобы сохранять удельный съем постоянным, на практике необходимо регулиро-

вать перепад давления – с ростом температуры перепад давления уменьшится. Изменения перепада давления в зависимости от температуры оцениваются весьма точно по формулам (5.2)–(5.4).

Далее, когда мембрана забивается в процессе фильтрации, падает ее пористость m , и необходимо повышать рабочее давление для сохранения удельного съема. Эффект забиваемости гораздо менее предсказуем и сильно зависит как от природы оседающего вещества (или веществ), так и от свойств самой мембраны. Для оценки степени загрязненности мембраны на практике используют приблизительное выражение

$$f = fp(T_0) \Delta P \frac{T}{T_0}, \quad (5.5)$$

где величину $fp(T_0)$ называют проницаемостью мембраны (английский термин – permeability) при температуре T_0 (обычно это 25°C). Удобные единицы измерения проницаемости – литры с м² в час на бар (л·м²·ч⁻¹ бар⁻¹). Проницаемость определяется свойствами мембраны и свойствами входного раствора. Существенные изменения проницаемости, наблюдаемые при постоянстве характеристик входного раствора, говорят об изменении степени загрязненности мембран.

Диапазоны значений проницаемости $fp(T_0)$ и перепада давления ΔP , типичные для различных промышленных баромембранных процессов, приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Диапазон гидравлических параметров баромембранных процессов, используемых в промышленности

Процесс	Удельный съем f	Перепад давления ΔP , бар	Проницаемость fp при 25°C, лмч·бар ⁻¹	Тип фильтрации
Микрофильтрация	20–120 лмч	0,1–1,0	До 4000	Тупиковая или тангенциальная
Ультрафильтрация	20–120 лмч	0,3–2,5	50–300	Тупиковая или тангенциальная
Нанофильтрация	15–60 лмч	3–40*	0,1–5	Тангенциальная
Обратный осмос	5–40 лмч	7–120 *	0,01–2*	Тангенциальная

*Включая осмотическое давление, детальное обсуждение – см. теорию обратного осмоса

Необходимо понимать, что максимальные перепады давления, по сути, определяются механической прочностью используемых мембран и аппаратов на их основе, в то время как проницаемость является характеристикой пористости самих мембран.

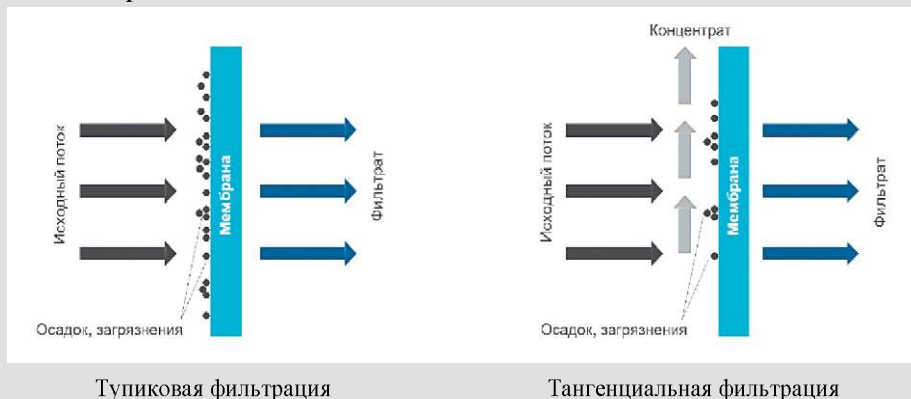


Рис. 5.3. Тупиковая и тангенциальная фильтрация

Существуют два способа технологического оформления мембранной фильтрации – тупиковая фильтрация и тангенциальная фильтрация (см. также рис. 5.3). При использовании тупиковой фильтрации, весь входящий поток проходит через мембрану, а загрязнения откладываются на поверхности и в глубине фильтрующего материала. Соответственно, при таком подходе требуется периодически смывать накопившиеся загрязнения физическими и химическими методами. Такой способ фильтрации хорошо подходит для удаления сравнительно крупных частиц (взвесей, коллоидов), и широко распространен в процессах микрофильтрации и ультрафильтрации. Когда накопление загрязнений вызывает существенный рост гидравлического сопротивления (т.е. падение проницаемости фильтра), периодическая промывка становится неэффективной. В этом случае используется тангенциальная фильтрация, когда только часть исходного раствора проходит через мембрану, а основная масса раствора движется вдоль мембранной поверхности, унося загрязнения с собой и образуя поток концентрата.

При такой организации процесса, фильтрация может осуществляться непрерывно без промывок в течение длительного времени.

Для тангенциальной фильтрации справедливо выражение массового баланса по растворителю

$$Q = Q_f + Q_c; \quad Q_f = R Q; \quad Q_c = (1-R) Q, \quad (5.6)$$

где Q_f – расход фильтрата, Q_c – расход концентрата, R – выход фильтрата (также используют термины гидравлический КПД и степень извлечения, в англоязычной литературе – recovery). Гидравлический КПД является важнейшей характеристикой процесса тангенциальной фильтрации.

Массовый баланс по фильтруемому веществу может быть записан как

$$Q C = Q_f C_f + Q_c C_c, \quad C_f = SP C; \\ C_c = C (1 - SP R) / (1-R), \quad (5.7)$$

где C – концентрация вещества в исходном растворе, C_f – концентрация в фильтрате (проскок), C_c – концентрация в концентрате, SP – коэффициент солепропускания (степень удаления, в англоязычной литературе – salt passage). Также распространены термины «селективность» (rejection) или «солзедержание», они означают величину $(1-SP)$. В ряде случаев с помощью мембран можно достичь настолько значительного снижения концентрации, что удобнее применить логарифмическую шкалу.

Например, распространенная фраза «данная ультрафильтрационная мембрана характеризуется степенью удаления вирусов $\log 5$ » означает, что с использованием данной мембраны можно сконструировать процесс фильтрования воды, способный достигать $SP = 10^{-5}$ (то есть снизить концентрацию на пять порядков) применительно к вирусам. Как будет показано далее, величины SP и R , как правило, не являются постоянными, а зависят от конкретных условий проведения процесса, в первую очередь – от температуры и удельного съема. В таком случае в спецификациях мембран всегда указываются тестовые условия, при которых получена та или иная характеристика.

5.3. Ультрафильтрация и микрофильтрация. Аппараты с полволоконными мембранами

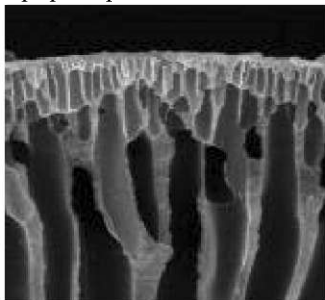
Перейдем к рассмотрению деталей реализации мембранных процессов. Начнем с наиболее проницаемых мембран – микрофильтрационных (МФ) и ультрафильтрационных (УФ). Данные технологии, как правило, рассматривают совместно, так как материалы мембран и аппаратная реализация этих технологий практически идентичны. Различается только размер пор у мембранных полимеров, и, соответственно, рейтинги фильтрации и классы удаляемых веществ. В частности, считается, что мембраны ультрафильтрации способны эффективно задерживать вирусы и коллоидные вещества, а также крупные органические молекулы. Формальной границей размеров пор между микрофильтрацией и ультрафильтрацией принято считать 0,1 мкм. Эта граница довольно условна, так как в реальных полимерах поры имеют определенный диапазон размеров, и полимер с номинальным диаметром пор, скажем 0,08 мкм, но со значительным разбросом диаметров пор, например 0,15–0,03 мкм, не может подходить для создания ультрафильтрационных систем, так как он не будет эффективно задерживать вирусы и коллоиды.

Также отметим, что на практике «микрофильтрацией» иногда называют системы механической фильтрации с картриджами, навитыми из полимерной нити и рейтингом фильтрации 1–10 мкм. Мы такие системы здесь рассматривать не будем и отнесем их к главе 3.

Различие в размерах пор при сохранении типа полимера объясняется разным способом формирования пор. Как видно на рис. 5.4, при производстве ультрафильтрационных мембран дополнительно формируется так называемый барьерный слой – систему пор, сужающихся ближе к поверхности. Таким образом, более тонкий рейтинг фильтрации УФ мембран обусловлен именно размерами поверхностных пор, и сам процесс фильтрации в случае ультрафильтрации происходит на поверхности мембранного материала; а МФ мембраны задерживают частицы всем объемом. В итоге, хотя микрофильтрационные мембраны обладают большей пористостью и меньшем перепадом давления изначально

но, они сложнее отмываются, и быстрее теряют эффективность по сравнению с ультрафильтрационными мембранами. В итоге, ультрафильтрационные системы более эффективны и поэтому более распространены, чем микрофильтрационные.

Ультрафильтрация



Микрофильтрация

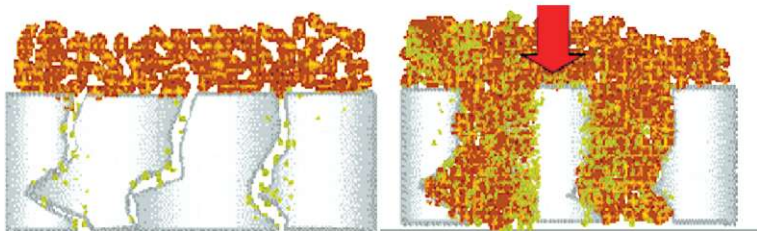
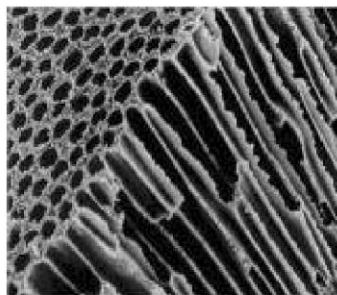


Рис. 5.4. Структура полимерных мембран микрофильтрации и ультрафильтрации

Тем не менее одной из областей, где высокая проницаемость микрофильтрационных мембран очень важна, является безнапорная (или вакуумная) фильтрация. Схематично напорная и безнапорная мембранная фильтрация изображена на рис. 5.5 и 5.6. Суть этих подходов состоит в том, что в напорной системе фильтрации насос установлен на входе и создает рабочее давление (как правило это 1–2 бар плюс противодавление в линии фильтрата), в безнапорной системе насос установлен на выходе из мембранной системы работает на всос (рабочее давление таким образом не может превышать атмосферное). Преимущество напорной фильтрации – возможность увеличивать удельный съем путем повышения входного давления выше 1 бар. Преимущество безнапорной фильтрации – возможность создания погружных мембранных систем, которые могут выдерживать большие нагрузки по загрязнению.

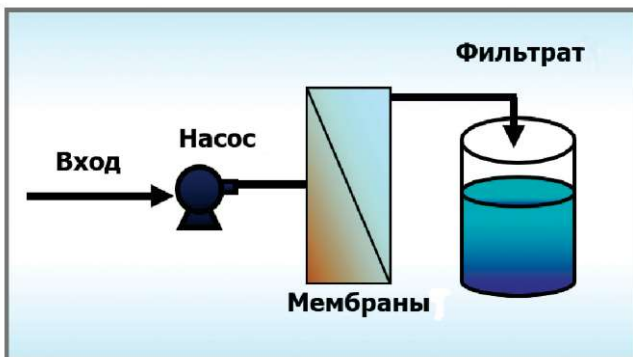


Рис. 5.5. Схема напорной фильтрации

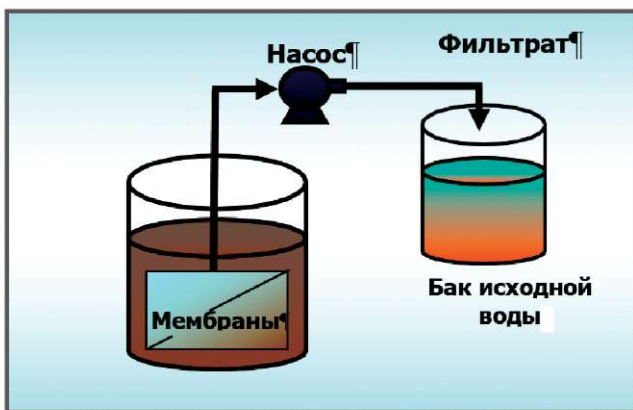


Рис. 5.6. Схема вакуумной (безнапорной) фильтрации с погружным мембранным аппаратом

Основные типы полимеров, применяемых в системах ультрафильтрации и микрофильтрации, и их важнейшие свойства, перечислены в табл. 5.3. Основными материалами для изготовления МФ- и УФ-мембран, применяемых в водоподготовке, служат:

- **триацетат целлюлозы** – характеризуется высокой гидрофильностью и очень низкой степенью неспецифической абсорбции; рабочий диапазон pH – от 4 до 8;

- **поливинилиденфторид (ПВДФ)** – близок по свойствам к фторопласту, но термопластичен и может обрабатываться литьем; растворим в органических растворителях; гидрофобен (поэтому подвергается гидрофилизации), мало загрязняется, имеет высокую стойкость к хлору – до $5\,000\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}\cdot\text{ч}$, рабочий диапазон pH – от 1 до 12;

– полисульфон (ПС) – умеренно гидрофобен, химически стоек, рабочий диапазон pH составляет 2–12, имеет хорошую температурную стабильность до 100°C, термопластичен, растворим в органических растворителях;

– полиэфирсульфон (ПЭС) – обладает слабыми гидрофобными свойствами, а потому, как правило гидрофилизуется и обычно предпочитается из-за высокой скорости потока и широкого рабочего диапазона pH – от 1 до 14.

Наибольшее распространение получили мембраны из поливинилиденфторида (PVDF), поскольку они характеризуются исключительной химической стойкостью, и мембраны из полиэфирсульфона (PES), отличительной чертой которых является высочайшая проницаемость. Остальные полимеры применяются гораздо реже и, как правило, только в специальных областях.

Помимо проницаемости и стойкости к химическим веществам, важно понимать механическую прочность мембран и степень их гидрофильности. Механическую прочность обычно оценивают по усилию на разрыв, а степень гидрофильности – как значение контактного угла. Данный параметр требует пояснения.

Таблица 5.3

Полимеры, которые применяются для изготовления микрофильтрационных и ультрафильтрационных мембран, и их важнейшие свойства

Материал	Проницаемость, дм ³ бар ⁻¹	Химическая стойкость			Гидрофильность (контактный угол)	Стойкость к нагреву	Механическая прочность	Эластичность
		Хлорирование	Окисление	pH				
Поливинилиденфторид	120–2000	Очень стоек	Очень стоек	1–12	Хорошая (30–66)	Стабилен	Высокая	Высокая
Полисульфон	200–3000	Не стоек	Не стоек	1–13	Хорошая (38–81)	Стабилен (75°C)	Средняя	Низкая
Полиэфирсульфон	250–4000	Средне стоек	Не стоек	1–14	Хорошая (44–81)	Стабилен (125°C)	Высокая	Низкая
Ацетат целлюлозы	100–1000	Средне стоек	Не стоек	4–8	Высокая (12–45)	Стабилен	Средняя	Низкая

В рамках коллоидной химии гидрофильность определяется как величина поверхностного натяжения на границе вода – вещество. Поверхностное натяжение имеет молекулярную природу и возникает за счет того, что молекулы воды, как правило, притягиваются друг другу сильнее, чем к молекулам окружающих веществ (воздуха, поверхности сосуда, и т.п.), в результате на границе раздела возникает сила, которая «стягивает» молекулы воды вместе. Вещества, к которым молекулы воды притягиваются слабо, называют гидрофобными. За счет этого, например, вода, разлитая на гидрофобной поверхности, собирается в капли, а капли воды, взвешенные в воздухе, имеют практически идеальную сферическую форму. Чем больше разность в притяжении молекул воды друг к другу и к молекулам вещества, тем сильнее поверхностное натяжение, и наоборот. Вещества с низким поверхностным натяжением на границе с водой называются гидрофильными. Поскольку гидрофильность/гидрофобность является по сути свойством поверхности материала, то это свойство можно регулировать путем химической модификации поверхности материала или же добавлением поверхностного активного вещества (ПАВ) в водный раствор. По определению ПАВ – это вещество, которое самопроизвольно собирается на границе раздела фаз и снижает поверхностное натяжение.

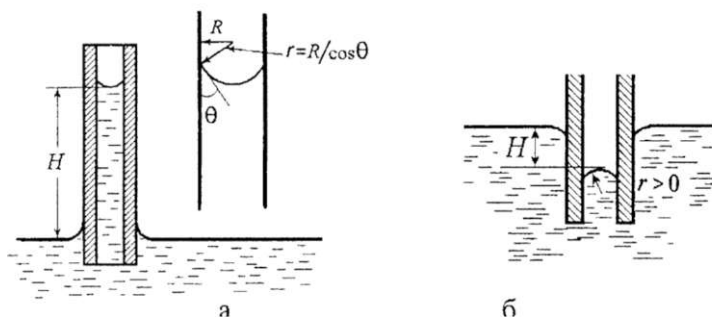


Рис. 5.7. Капиллярный эффект (а) гидрофильная поверхность, (б) гидрофобная поверхность, на врезке – измерение контактного угла)

Применительно к фильтрации, поверхностное натяжение в первую очередь влияет на величину капиллярного эффекта. Капиллярный эффект проявляет себя как сила, противодействующая

или, наоборот, помогающая проникновению жидкости в капилляр (за счет энергии поверхностного натяжения) в зависимости от степени гидрофильности или гидрофобности поверхности капилляра. Капиллярный эффект можно наблюдать невооруженным глазом с помощью тонкой стеклянной трубки с модифицированной поверхностью (гидрофильной или гидрофобной, см. рис. 5.7). Очевидно, что степень гидрофильности мембраны через капиллярный эффект существенно влияет на проницаемость мембраны. Именно поэтому степень гидрофильности является одной из важнейших характеристик поверхности мембраны.

Степень гидрофильности поверхности традиционно измеряют путем измерения контактного угла капли воды, помещенной на эту поверхность. На гидрофильной поверхности капля растекается (контактный угол мал), на гидрофобной – наоборот, сжимается за счет поверхностного натяжения, при этом контактный угол может превышать 90° (см. рис. 5.8).

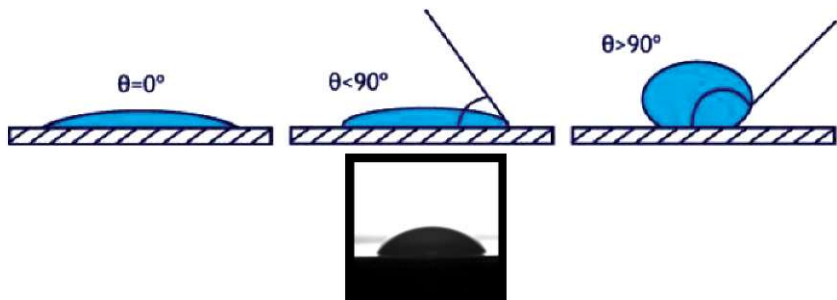


Рис. 5.8. Контактный угол – схема измерения с помощью капли и изображение капли, полученное на измерительном приборе

Дополнительно отметим, что имеется масса практических свидетельств в пользу того, что степень гидрофильности поверхности мембраны может быть сопоставлена со степенью связывания поверхности с различными загрязняющими веществами, т.е. с характеристиками отмываемости от различных по своей химической природе загрязнителей. Детальную природу этой связи еще предстоит выяснить, что, однако, не мешает использовать этот экспериментально найденный факт для практических задач.

В первую очередь необходимо понимать, что в практических задачах ультрафильтрации и микрофильтрации только меха-

нической очистки мембран как правило оказывается недостаточно, и для полного удаления загрязнителей требуется их растворение с помощью химических реагентов (химическая мойка). Наиболее распространенными реагентами являются кислоты (соляная, серная, лимонная), гидроксид натрия и гипохлорит натрия. Для того чтобы спроектировать эффективную химическую мойку, необходимо знать стойкость мембран к химическим реагентам (см табл. 5.4), и химическую природу загрязняющих веществ. Более подробно о мойке мембран будет рассказано далее, на данном этапе упомянем что наиболее химически стойкими полимерами являются *PVDF* и *PES*. Мембраны из *PVDF* исключительно стойки к гипохлориту натрия, но имеют ограниченную стойкость к гидроксиду натрия и наоборот, мембраны из *PES* ограничено стойки к гипохлориту и очень стойки к гидроксиду натрия. Остальные материалы мембран имеют меньшую (иногда весьма существенно меньшую) химическую стойкость.

5.3.1. Аппаратное оформление ультрафильтрации

Для процессов водоподготовки наибольшее распространение получили МФ- и УФ-элементы полволоконного типа. Ввиду того, что в большинстве случаев структура МФ- и УФ- элементов не является изопористой, а характеризуется разбросом значений в определенном диапазоне, ограничимся далее рассмотрим только ультрафильтрации, используя то обстоятельство, что максимальное значение размера пор для УФ (0,1 мкм) совпадает с минимальным значением размера пор для МФ.

Полые волокна представляют собой пористые трубки малого диаметра с анизотропной структурой, имеющие, по сравнению с другими современными мембранами, толстый разделительный слой и, соответственно, низкую удельную производительность. Однако из-за очень большой общей поверхности фильтрации в объеме единичного модуля (до $20000 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$) достигается его высокая производительность

Мембранный элемент с полыми волокнами (рис. 5.9 а) представляет собой пластиковый корпус со штуцерами, в который уложен пучок из тысяч полых волокон (рис. 5.9 б). Концы волокон с двух сторон загерметизированы так, что открытые торцы

выходят в концевые камеры (рис. 5.9 в), схема конструкции элемента показана на рис. 5.10.

Обрабатываемая вода фильтруется либо снаружи во внутрь волокон, либо изнутри волокон наружу. Первый способ обычно используется в обратном осмосе при высоком давлении, а второй – в микро- и ультрафильтрации.

В настоящее время УФ элементы, предназначенные для целей водоподготовки, производят из полых волокон с внутренним диаметром, в основном, от 0,7 до 16 мм. (считается, что начиная от диаметра 20 мм, мембранные элементы переходят уже в разряд трубчатых, их рабочая поверхность в единице объема существенно уменьшается, но появляется возможность обработки сред, содержащих взвеси в больших концентрациях -свыше 150–200 мг·дм⁻³).

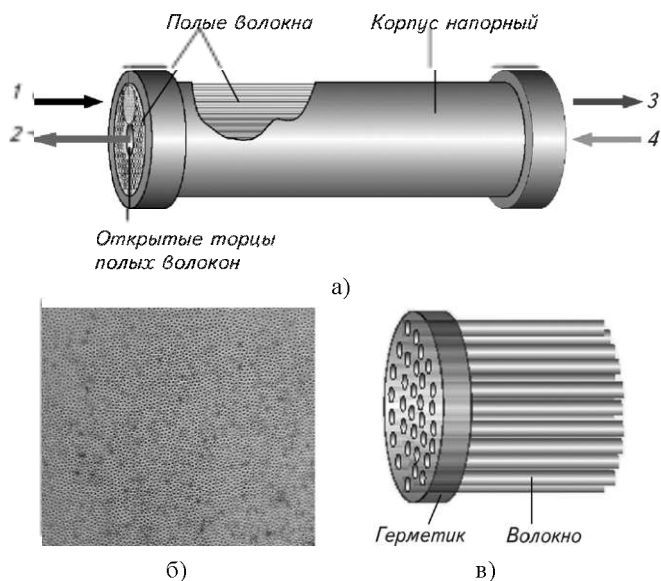


Рис. 5.9. Половолоконный мембранный элемент для МФ или УФ:
 а – мембранный элемент: 1 – подача очищаемой воды; 2– выход пермеата;
 3– выход концентрата; 4 – подача промывной воды;
 б – вид полых волокон с торца; в – герметизация полых волокон

В напорной ультрафильтрации движущей силой служит перепад давления на мембране, возникающий при создании избыточного давления со стороны исходной воды по сравнению с давлением на выходе фильтрата.

Напорные УФ модули – это комплект полых волокон, размещенных в корпусе, который может выдержать относительно высокое (обычно 4–7 атм) давление исходной воды. Типичные значения трансмембранного давления при напорной УФ лежат в пределах от 0,1 до 2,5 атм.

Обрабатываемый раствор может подаваться по двум вариантам:

- через торцевую камеру внутрь волокон (*Inge, Hydranautics, Pentair, SUEZ*), при этом фильтрат отводится с их внешней стороны;

- через торцевую камеру снаружи волокон (*DuPont, Hyflux, Motimo*), при этом фильтрат отводится с их внутренней стороны (рис. 5.9–5.10).

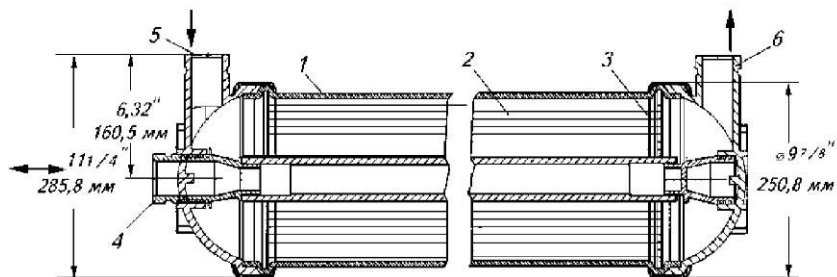


Рис. 5.10. Схема конструкции и внешний вид полволоконного УФ-элемента на примере *Hydracap* компании *Hydranautics*:

1 – корпус; 2 – полые волокна; 3 – герметичная эпоксидная заливка; 4 – фильтр; 5 – подача исходной воды; 6 – вывод промывной воды и загрязнений

Рабочий цикл фильтрования длится в течение некоторого времени: для речной воды – обычно 20–30 мин. под давлением 1,0–2,0 атм. Затем следует интенсивная промывка обратным током

фильтрата в течение 20–30 секунд при давлении 2–3 атм. Загрязнения с внутренней (*Hydranautics, Pentair, Inge, SUEZ*) или внешней (*Huflux, DuPont, Motimo*) поверхности волокон собираются в торцевой камере на противоположной от ввода исходной воды стороне модуля и удаляются в сборник. Схема вариантов проведения процесса фильтрования (изнутри-наружу или снаружи-внутри) приведена на рис. 5.11.

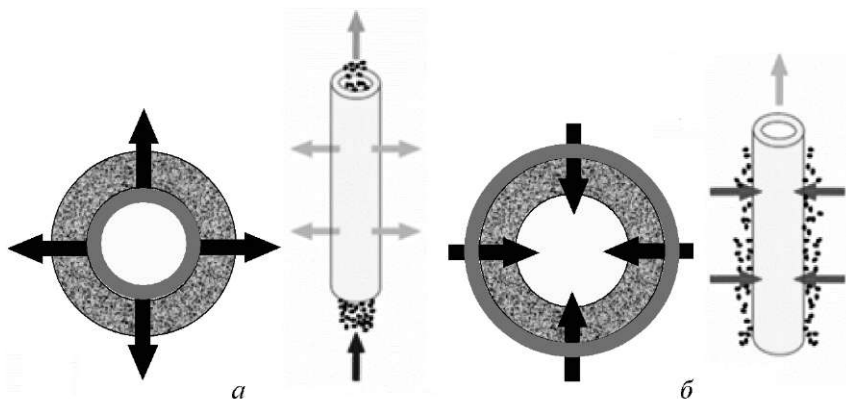


Рис. 5.11. Варианты проведения процесса фильтрования:
а – изнутри-наружу (in-out); б – снаружи-вовнутрь (out-in)

Для УФ могут использоваться как одноканальные волокна (DuPont, Pentair и др. с диаметром каналов 0,7–1,5 мм для вод с невысоким содержанием взвесей – до $50 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, и диаметром до 16 мм – для стоков, при концентрациях взвесей более $200 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$), так и многоканальные (*Inge, SUEZ* и др.). На рисунке 5.12. представлена схема многоканального полого волокна.

Диаметр волокон является компромиссом между требуемой высокой плотностью упаковки (значением удельной активной площади поверхности мембраны в единице объема), простотой обратной промывки, малой загрязняемостью, уровнем эксплуатационных затрат, высокой проницаемостью, и в то же время высокой механической прочностью, от которой зависит целостность мембраны.

При увеличении диаметра волокна снижается допустимое давление снаружи, что ограничивает возможность промывки обратным током (при фильтровании изнутри наружу) или рабочее давление (при фильтровании снаружи внутрь).

Для многоканальных волокон возможность повреждения от превышения перепада давления при фильтровании и при промывке обратным током практически исключается, так как каждое волокно состоит из прочной высокопористой матрицы с 7 капиллярами, имеющими внутренний диаметр 0,9 мм. Это существенно увеличивает механическую прочность и гарантирует целостность мембраны как в режиме фильтрования, так и при промывке.

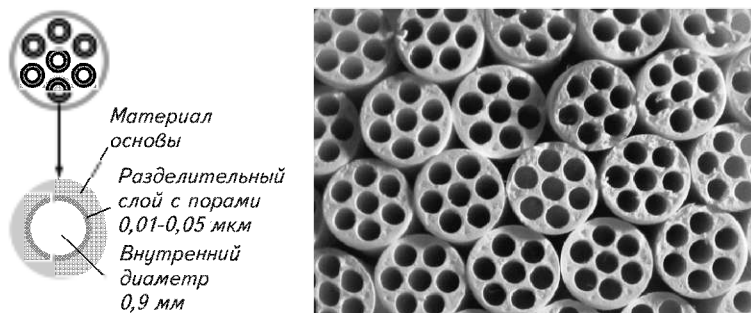


Рис. 5.12. Схема многоканального полого волокна УФ-элементов *Inge*

Безнапорная или вакуумная ультрафильтрация осуществляется за счет создания разрежения на линии фильтрата. Применяемые для этих целей УФ модули чаще всего представляют собой бескорпусные кассеты из блоков полых волокон, которые погружаются в емкости с исходной водой (рис. 5.13), выпускаемые компаниями *DuPont*, *Zenon*, *Toray* и др.

При вакуумной УФ существует естественное ограничение по перепаду давления – 0,7–1,0 атм. Невысокие значения удельного съема погружных вакуумных УФ модулей обеспечивают возможность работы в условиях высокого содержания взвешенных веществ в исходной воде.

Но для обеспечения одинаковой производительности вакуумных мембран требуется больше, чем напорных. Мембраны стоят дороже, чем оболочка мембранных корпусов, поэтому капитальная стоимость вакуумной УФ установки оказывается, как правило, выше, чем напорной.



Рис. 5.13. Пример бескорпусной кассеты

С другой стороны, в силу низкого значения трансмембранного давления для погружных мембран, а, следовательно, и низких энергозатрат, существуют условия, при которых эксплуатационные затраты на вакуумную ультрафильтрацию могут оказаться ниже, чем на напорную. Кроме того, если у потребителя уже существуют емкости, в которых можно разместить погружные мембранные модули, то вакуумная УФ может оказаться дешевле напорной, с точки зрения объема требуемых капитальных затрат и занимаемых площадей.

При определенных условиях (минимальная температура превышает 0°C) возможно размещение безнапорных мембранных модулей непосредственно в водоеме.

Одно из главных преимуществ напорной УФ заключено в возможности организации режима активного тангенциального фильтрования. Безнапорная (вакуумная) УФ формально обеспечивает возможность тангенциального фильтрования, но значительно уступает напорной по достижимым скоростям потоков над мембранной поверхностью.

Сравнение режимов ультрафильтрации: тупикового с обратной промывкой и тангенциального. Как уже обсуждалось (рис. 5.3), в режиме тангенциального фильтрования через мембрану проходит только часть исходной воды. Оставшаяся часть (кон-

центрат) выводится из мембранного модуля. При этом часть концентрата может сбрасываться (например, в дренаж) или смешиваться с исходной водой и направляться обратно в мембранный модуль (режим концентрирования с рециркуляцией).

При тупиковом фильтровании весь объем исходной воды проходит через мембрану. Такой режим кажется, на первый взгляд, экономически более выгодным (так как не требует затрат электроэнергии на циркуляцию жидкости). Однако при обратных промывках используется определенный объем фильтрата, который может достигать в зависимости от качества воды 20–30%, что существенно ухудшает показатель потребления воды на собственные нужды.

Фильтрование из тангенциального потока позволяет в несколько раз снизить частоту обратных промывок и химических моек, а также на 30–60% увеличить значение удельного съема фильтрата с мембраны, а с применением рециркуляции – еще и повысить значение гидравлического КПД процесса. Если учесть эти факторы, то использование тангенциального режима может оказаться экономически более привлекательным как с точки зрения капитальных, так и эксплуатационных затрат.

На практике режим фильтрования из тангенциального потока используется для обработки исходной воды с высоким содержанием взвешенных веществ и в случаях, когда требуется обеспечить минимальный объем отходов. Иногда используется совмещенный режим: тупиковое фильтрование с частичным рециклом концентрата.

Проницаемость МФ-мембран составляет в зависимости от рейтинга фильтрования от 5 000 до 20 000 л·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹. Для **УФ-мембран** она несколько меньше. Типичные значения стационарной проницаемости – от 100 до 400 л·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹. При реальных перепадах давления 0,1–0,8 бар (трансмембранном давлении) это соответствует удельной производительности от 50 до 200 л·м⁻²·ч⁻¹.

Современные аппараты и устройства, используемые для целей микро- и ультрафильтрации, характеризуются исключительным многообразием. Они предусматривают возможность организации всех вариантов фильтрации: тупиковой, тупиковой с регенерацией обратным током, тангенциальной.

В качестве фильтрующих элементов могут применяться элементы патронного типа, листовые (в плоскосторонних конструкциях), трубчатые, в виде полых волокон и рулонов.

В таблице 5.4 приведены сравнительные характеристики основных УФ-элементов, применяемых в отечественной энергетике.

Таблица 5.4

Сравнительная характеристика УФ-элементов

Марка элемента	XIGA SXL-225	ΛQUA FLEX	dizzer® 5000MB	dizzer® 5000SB	ZW500C	SFP2880, IP77
Фирма-производитель	Pentair	Pentair	Inge	Inge	SUEZ	DuPont
Направление фильтрации	In-out	In-out	In-out	In-out	Out-in	Out-in
Внутренний диаметр капилляра, мм	0,8; 1,5	0,8; 1,5	0,9	1,5	0,9	0,7
Количество капилляров в волокне	1	1	7	1	1	1
Площадь фильтрующей поверхности, м ²	40	40	80	50	61	77
Материал мембраны	ПЭС	ПЭС	ПЭС	ПЭС	ПВДФ	ПВДФ
Режим фильтрации	Тупиковый	Тупиковый/тангенциальный	Тупиковый/тангенциальный	Тупиковый/тангенциальный	Тупиковый	Тупиковый/тангенциальный
Расположение модулей	Горизонтальное	Вертикальное	Вертикальное	Вертикальное	Вертикальное	Вертикальное
Предельное содержание взвешенных веществ, мг/дм ³	30	100	100	200	500	300

На рисунке 5.14. изображена принципиальная технологическая схема УФ-установки, работающей в режиме тупикового фильтрации и промывки обратным потоком.

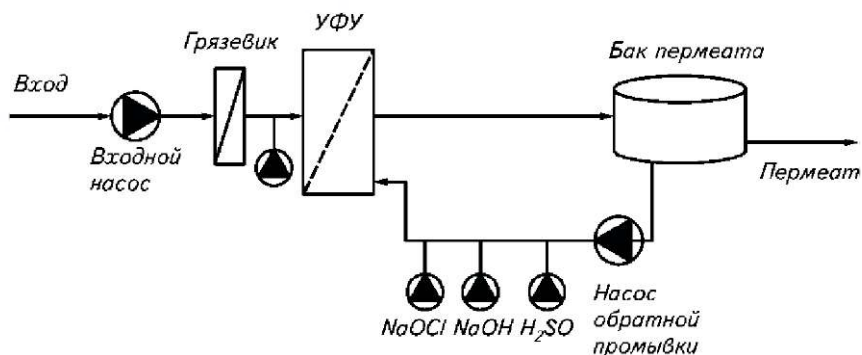


Рис. 5.14. Принципиальная технологическая схема УФ-установки

Расположение мембранных модулей. Расположение модулей в промышленных УФ установках существенно влияет на капитальные и эксплуатационные затраты.

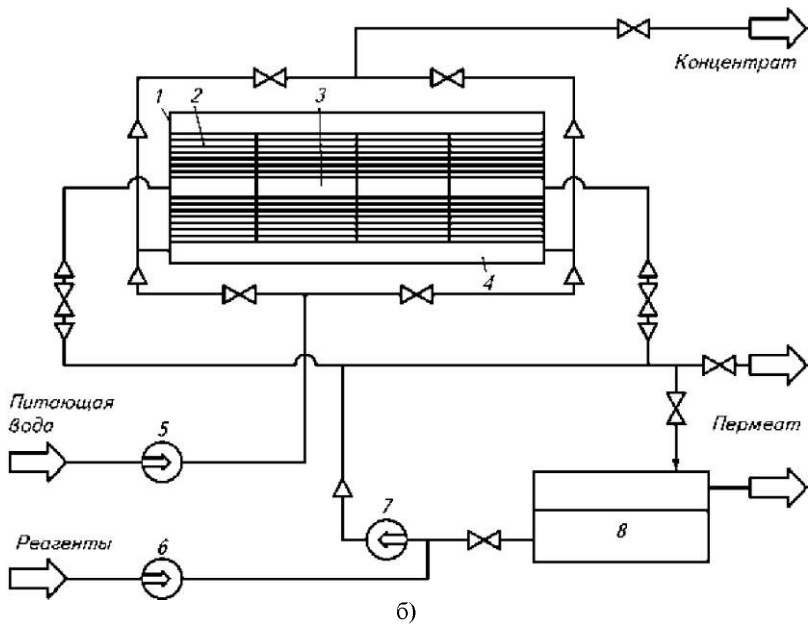
Первые УФ установки с полволоконными мембранами небольшой производительности конструировались из вертикально расположенных элементов, собранных в блоки. Все элементы работали параллельно как в режиме фильтрации, так и при обратной промывке.

В начале 90-х годов прошлого столетия некоторые фирмы для снижения капитальных затрат на УФ установки начали активно внедрять **горизонтально расположенные элементы (ГРЭ)**, которые размещались в корпусах, близких по конструкции к стандартным, предназначенным для обратного осмоса (рис 5.15).

В установках фирмы *Pentair Xiga* в шестиметровом 8" корпусе размещается четыре УФ элемента. Исходная вода поступает одновременно с двух сторон корпуса, а фильтрат отводится по центральной трубе. Элементы работают последовательно – по два с каждой стороны корпуса. При этом первый элемент работает в тангенциальном режиме, а второй (по пути следования воды) – в тупиковом.



а)



б)

Рис. 5.15. Установка с горизонтальными элементами типа PENTAIR XIGA:
 а – внешний вид; б – схема: 1 – напорный корпус; 2 – мембранный элемент;
 3 – центральная труба – канал пермеата; 4 – канал исходной воды
 и отвод концентрата при обратных промывках; 5–7 – насосы;
 8 – бак обратной промывки

Основными достоинствами такого подхода являются компактность и снижение капитальных затрат за счет сокращения количества трубопроводов и клапанов, используемых при обвязке элементов.

Однако установки с ГРЭ имеют ряд существенных недостатков. К ним относятся прежде всего неоптимальная гидродинамика во время фильтрования и недостаточная эффективность обратной промывки.

В процессе фильтрования основная масса осадка концентрируется в средней части корпуса, где скорость потока при обратной промывке будет минимальной. Поэтому для промышленного применения УФ установки с ГРЭ проектируются с учетом низкого допустимого значения удельного съема фильтрата с единицы поверхности – 40–80 л·м⁻²·ч⁻¹. В случае механического повреждения одного из 4 мембранных модулей, находящихся в одном корпусе, проблема идентификации дефектного модуля весьма трудоемка. Производитель рекомендует использовать эти установки для получения питьевой воды из относительно чистой исходной воды (с содержанием взвесей до 50 мг·дм⁻³).

Кроме того, из аппаратов трудно полностью удалить воздух, невозможно проверить целостность мембран подачей воздуха, организовать процесс фильтрования из тангенциального потока и провести полноценную химическую мойку.

УФ установки с **вертикально расположенными элементами** (ВРЭ, рис. 5.16) имеют ряд преимуществ перед установками с ГРЭ и предоставляют дополнительные возможности:

- одинаковая гидродинамика для всех элементов в режимах фильтрования и обратной промывки;
- возможность организовать чередование направления потока исходной воды при фильтровании;
- промывка через штуцеры фильтрата, концентрата и исходной воды (одновременно или последовательно);
- прямая промывка УФ волокон;
- работа в режиме тангенциального фильтрования или с рециркуляцией исходной воды;
- возможность применения сжатого воздуха для обратной промывки;

- проведение усиленной химической мойки без демонтажа мембранных элементов;
- тестирование целостности мембран с помощью воздуха;
- простота запуска и процедуры деаэрации установки;
- простота отключения/замены любого УФ элемента без отключения всей установки и разборки корпусов.

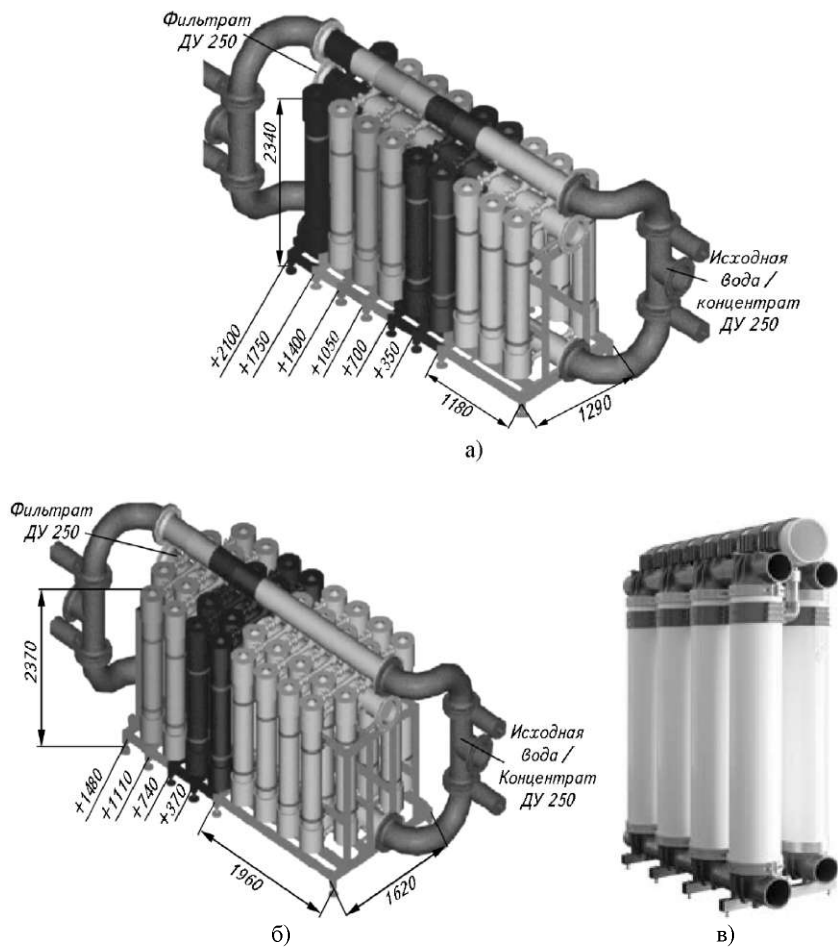


Рис. 5.16. Варианты конструкций стойки ультрафильтрации:
 а) с 6–18 вертикальными модулями dizzer® фирмы Inge (коллектор по центру, модули по одному ряду с каждой стороны); б) с 16–34 модулями (коллектор по центру, модули в два ряда с каждой стороны);
 в) готовые наборы серии T-RACK®

Все эти преимущества обеспечивают возможность повышения значения удельного съема фильтрата до $140 \text{ л} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ч}^{-1}$, низкие эксплуатационные расходы, простоту в эксплуатации и обслуживании установки (табл. 5.5). Кроме того, использование тангенциального режима фильтрации позволяет обрабатывать исходную воду с высоким содержанием взвесей (до $1000 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$) и мутности (до 50 NTU).

Для уменьшения площади, занимаемой установкой, разработаны типовые конструкции с расположением модулей в 2 ряда с достаточно плотным их размещением. В последнее время появились новые разновидности с расположением модулей в 4 ряда (рис. 5.16) и с вертикальной установкой таких блоков в 2 уровня. В результате по этому показателю установки с ВРЭ приближаются к установкам с ГРЭ.

Процесс очистки воды на УФ-установках состоит из выполняемых последовательно процессов подготовки воды и непосредственно ее очистки ультрафильтрацией.

Подготовка может включать в себя:

– очистку от взвесей или эмульсий на сетчатых, дисковых самопромывных фильтрах-грязевиках, насыпных механических фильтрах или напорных флотаторах с растворенным воздухом;

– химическую обработку: коагуляцию, флокуляцию, углекислотное окисление.

Механическая очистка предотвращает попадание крупных трудноудаляемых взвесей, которые также могут вызвать повреждение разделительного слоя или самих волокон. Перед установкой ультрафильтрации обычно монтируется предфильтр (грязевик) с рейтингом фильтрования, зависящим от качества питающей воды и диаметра волокон мембраны (обычно $80\text{--}200 \text{ мкм}$).

Коагуляция необходима для увеличения эффективности извлечения коллоидных частиц, например, кремния и органических веществ (с массой $< 100\text{--}150 \text{ кДа}$), таких как гуминовые и фульвокислоты, которые в большой степени определяют цветность воды, ее окисляемость и в ряде случаев – содержание комплексов железа.

Коагулянт (обычно соли железа или алюминия, например, FeCl_3 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, полиоксихлорид алюминия и т.п.) дозируют в воду, питающую УФ-установку. При гидролизе коагулянта про-

исходит образование новой дисперсной фазы, способной к укрупнению и сорбции, при которых идет захват коллоидных частиц и органических веществ, что существенно увеличивает эффективность их извлечения ультрафильтрацией.

Аналогичный результат получается при введении специальных реагентов с большой молекулярной массой, селективно реагирующих с молекулами и/или ионами загрязнителей. Такой процесс называется реагентной или мицеллярно-усиленной ультрафильтрацией.

Таблица 5.5

Сравнение УФ установок с различным расположением модулей

Расположение модулей	Горизонтальное	Вертикальное
Запимаемая площадь	Меньше	Больше
Капитальные затраты	Меньше	Больше
Риск загрязнения	Высокий	Низкий
Чувствительность к качеству входной воды	Высокая	Низкая
Содержание взвесей на входе, мг·дм ⁻³	До 20	До 200(1000)*
Возможность рециркуляции	Нет	Да
Возможность прямой промывки	Нет	Да
Возможность воздушной промывки	Нет	Да
Возможность определения целостности волокон	Нет	Да
Удельная производительность, л·м ⁻² ·ч ⁻¹	40-80	60-130
Замена элементов	Сложно	Просто

* для тангенциального режима

Данный прием особенно эффективен, если имеют место периодические ухудшения качества питающей воды. Действие коагулянта приводит к формированию хлопьев низкомолекулярной органики, которые задерживаются на поверхности мембраны и легко удаляются при обычной обратной промывке. Без использования коагулянта степень извлечения органических веществ системой ультрафильтрации находится на уровне 10–25%, а при его использовании она может увеличиться до 60–75%.

Однако при чрезмерном дозировании непрореагировавший коагулянт будет проникать через УФ-мембрану. Это может привести к превышению допустимых для питьевого водоснабжения норм или к нежелательным последствиям для установленного после УФ-установки оборудования. Например, обратноосмотические и ионообменные установки обессоливания воды чувствительны к присутствию в питающей воде, как соединений железа, так и алюминия. Кроме того, непрореагировавший коагулянт будет осаждаться на ультрафильтрационной мембране во время обратной промывки, для которой используется фильтрат, собранный в бак обратной промывки, а также внутри самих пор мембран.

Процесс коагуляции зависит от многих параметров, включая температуру воды, *pH*, солесодержание, щелочность, время контакта. Поэтому выбор типа и дозы коагулянта, а также определение необходимого времени контакта, делается на основе пробной коагуляции в процессе пилотных испытаний и уточняется при эксплуатации.

В отличие от обычных систем с отстойниками, при ультрафильтрации не всегда есть необходимость выдерживать раствор длительное время в емкости большого объема для формирования крупных хлопьев. При большой длине подводящего трубопровода коагулянт можно подавать непосредственно в него. При этом, естественно, трубопровод снабжается смесительным устройством для равномерного перемешивания раствора с коагулянтom. Однако наличие емкости для формирования хлопьев желательно. Необходимое время для образования хлопьев и объем емкости должны определяться при пилотных испытаниях.

Дозирование в поток очищаемой воды раствора коагулянта проводится в автоматическом режиме в соответствии с расходом воды, подающейся на установки ультрафильтрации. **Углевание**, т.е. ввод в очищаемую воду мелкодисперсного активированного угля практикуется, как на станциях подготовки питьевой воды, так и в случаях превышения содержания низкомолекулярной органики, которая не может быть удалена при коагуляции и ультрафильтрации. Для подачи активированного угля предусматривается отдельная система, включающая узлы замачивания порошкообразного угля и его дозирование в поток исходной воды.

Окисление органических загрязнений и предварительная дезинфекция осуществляется путем ввода перед ультрафильтрацией сильных окислителей – гипохлорита натрия или перманганата калия. Концентрация окислителя не должна превышать предельной для данного типа мембран.

Выбор аппаратурно-технологической схемы установки УФ должен проводиться с учетом всех факторов, включая стабильность качества исходной воды, имеющиеся площади и оборудование, режим эксплуатации, возможность проведения сервисных и ремонтных работ. Чаще всего, для оптимального выбора конфигурации и параметров УФ требуется проведение полномасштабных пилотных испытаний, которые позволяют получить необходимые данные для проектирования промышленных установок. Причем испытания необходимо проводить на мембранных модулях той же производительности, что и в промышленной установке, так как модули разных размеров могут отмываться по-разному. Поскольку в установках большой производительности модули включаются группами параллельно и работают в идентичных условиях, то испытания одного из них хорошо моделирует работу всего блока.

Целями пилотных испытаний являются:

- выбор оптимального технологического режима ультрафильтрации (из 80 возможных вариантов, по самым скромным оценкам, надо выбрать единственный!);
- проверка эффективности предлагаемой схемы установки;
- определение в реальных условиях эксплуатации параметров работы, обеспечивающих необходимое качество очистки воды;
- выбор и оптимизация режимов предварительной коагуляции;
- определение типа реагента/реагентов и оптимальных доз;
- выбор реагентов для технологических операций промывки мембран;
- определение и оптимизация режимов химической промывки;
- предварительная демонстрация возможности использования технологии ультрафильтрации для очистки воды в соответствии с требованиями заказчика.

С 2005 г. ультрафильтрация активно внедряется и в Российской Федерации. Более того, к настоящему времени Россия стала одним из европейских лидеров по внедрению ультрафильтрации на ВПУ в энергетике. В основном установки разрабатываются для конкретных проектов, однако ведущие компании-производители уже предлагают потребителям серийно выпускаемое оборудование.

5.3.2 Технологический режим работы систем ультрафильтрации

Хотя детали технологических режимов работы систем ультрафильтрации являются уникальными для конкретной модели мембранного элемента, можно выделить основные этапы работы, присущие всем системам.

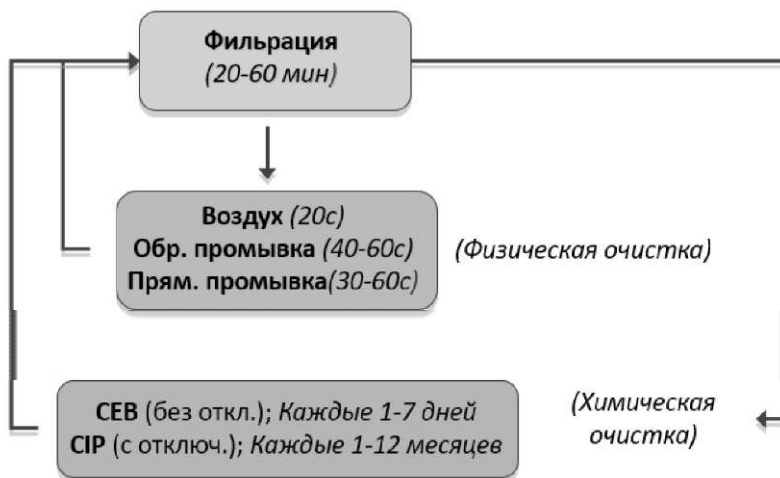


Рис. 5.17. Общий алгоритм работы системы ультрафильтрации

Схема общего алгоритма работы систем напорной фильтрации представлена на рис. 5.17. Фильтроцикл состоит из этапа собственно фильтрации и этапа очистки. После каждого этапа фильтрации применяется физическая очистка, которая в зависимости от типа выбранного мембранного элемента может состоять

из разных стадий, но обязательно включает в себя обратную промывку с подачей фильтрата в направлении, обратном направлению фильтрации. Если физической очистки недостаточно и происходит постепенное накопление загрязнений, дополнительно к физической очистке применяют разные режимы химических моек – *CEB* (обратная промывка с дозировкой реагентов) и *CIP* (химическая мойка с остановом). Рассмотрим детали функционирования системы ультрафильтрации на примере мембранных модулей из полимера ПВДФ производства компании *DuPont*.

Системы ультрафильтрации рассчитаны на эксплуатацию при постоянной скорости потока. По мере накопления твердых веществ на поверхности мембраны трансмембранное давление (*TMP*) увеличивается, что в конечном итоге ведет к необходимости выполнения очистки от загрязнений путем обратной промывки. Как правило, обратная промывка производится через постоянные промежутки времени. Как альтернативный вариант, возможно ее выполнение после прохождения определенного объема фильтрата, либо по достижении некоей величины трансмембранного давления (последнее более целесообразно в случаях сильной вариации качества исходной воды). Последовательность действий при обратной промывке включает в себя возможную продувку воздухом, гравитационный дренаж, промывку через верхнее выходное отверстие модуля, промывку через нижнее выходное отверстие модуля, а также заключительную переднюю (прямую) промывку.

Фильтрация. Основную часть времени в период эксплуатации ультрафильтрационных систем они функционируют в режиме фильтрации. Поступающая вода прокачивается насосом через мембрану и превращается в фильтрат. Обычно при «тупиковом» режиме фильтрации в фильтрат превращается вся исходная вода (в отличие от режима с поперечным потоком, когда часть исходной воды сбрасывается из системы). Длительность циклов фильтрации, как правило, составляет от 20 до 90 мин. (в зависимости от источника и качества исходной воды) На рисунке 5.18 а представлена схема этапа фильтрации с использованием ультрафильтрационных модулей производства компании *DuPont*.

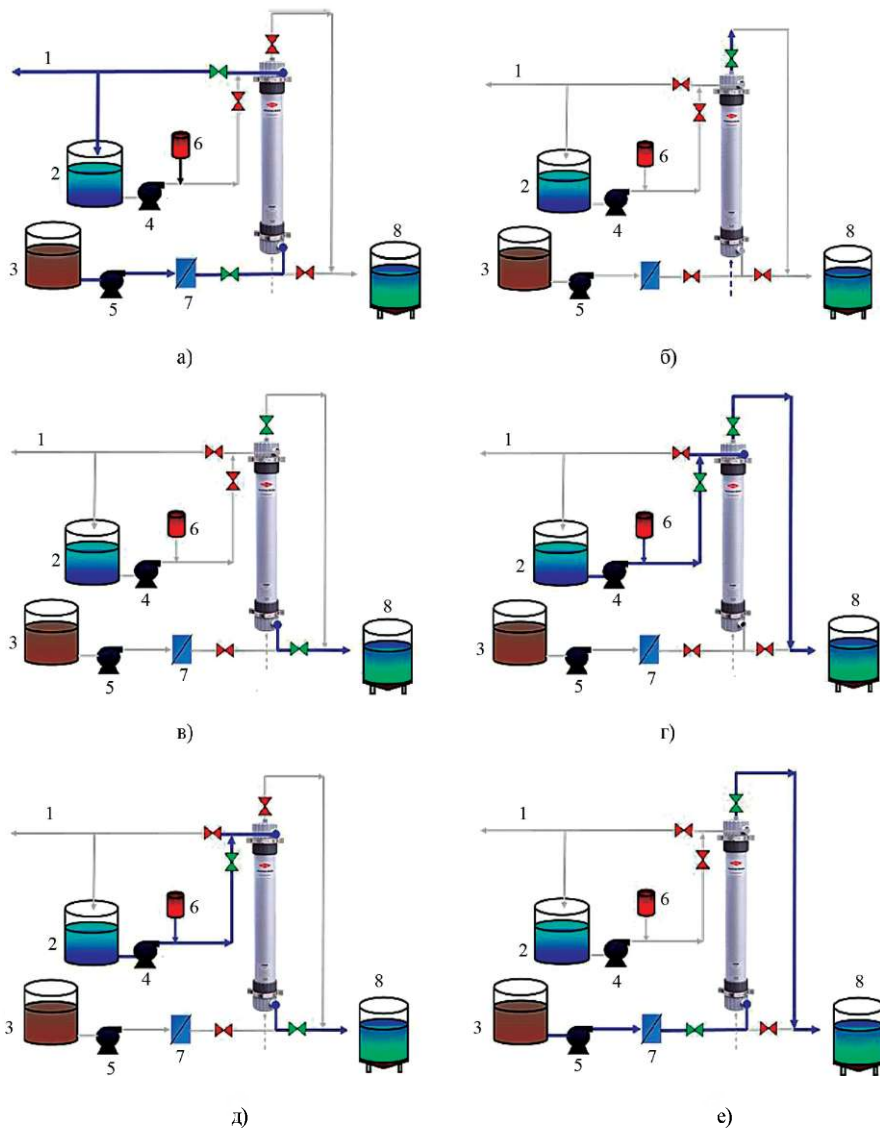


Рис. 5.18. 1 Пример технологического режима работы ультрафильтрации: (а) фильтрация; (б) барботаж воздухом; (в) слив в дренаж; (г) обратная промывка сверху; (д) обратная промывка снизу; (е) продольная промывка; обозначения:

1 – фильтрат, 2 – бак обратной промывки, 3 – бак исходной воды, 4 – насос обратной промывки, 5 – подающий насос, 6 – дозатор химикатов, 7 – фильтр 150-300 мкм (грязевик), 8 – бак сточных вод

Барботаж воздухом. Цель воздушной промывки состоит в механическом удалении частиц, отложившихся на поверхности мембраны, за счет трения волокон друг об друга и об пузырьки воздуха. Не содержащий масел воздух подается через нижнюю часть модуля, образуя восходящий поток пузырьков, который способствует очищению мембраны от загрязнений. Вытесняемый объем воды и сам воздух отводятся через верхний порт для последующей утилизации, как это показано на рис. 5.18 б. Этап непрерывной продувки воздухом длится не менее 20 – 30 с, после чего следует переход к гравитационному дренажу.

Гравитационный дренаж. После завершения барботажа воздухом следует перейти к гравитационному дренажу, цель которого заключается в вымывании из системы того материала, который был разрушен и смещен с поверхности мембраны на предыдущем этапе. Продолжительность дренажа, схема которого представлена на рис. 5.18 в, зависит от объема системы и компоновки трубных соединений; как правило, она составляет от 30 до 60 с.

Обратная промывка сверху. Обратная промывка начинается после завершения этапа гравитационного дренажа. При этом профильтрованная вода перекачивается в направлении обратном фильтрации – с тем, чтобы выдавить накопившийся материал с мембраны. Затем вода отводится в емкость для отходов (см. рис. 5.18 г). Интенсивность потока при обратной промывке может составлять $100\text{--}120 \text{ л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, а ее продолжительность – от 30 до 45 с. В некоторых случаях, в зависимости от назначения, возможно добавление хлора с целью более полного удаления загрязнений либо подавления микробной активности. Для повышения эффективности очистки допускается комбинация продувки воздухом и обратной промывки.

Обратная промывка снизу. После этапа обратной промывки сверху фильтрат продолжает течь изнутри волокон наружу, но теперь он отводится из системы сквозь нижнее выходное отверстие модуля (см. рис. 5.18 д). Такое решение обеспечивает очистку волокон по всей их длине. При переходе от обратной промывки через верх к обратной промывке через низ насос обратной промывки не отключается. Клапаны должны быть установлены в положение, исключающее повреждение мембраны. По аналогии с предыдущим, продолжительность данного этапа обычно

составляет 30–45 с. Здесь также возможно добавление хлора с целью более полного удаления загрязнений либо подавления микробной активности. Этапы обратной промывки могут повторяться несколько раз (в зависимости от степени загрязнения). Для оптимизации длительности этапов обратной промывки целесообразно осуществлять мониторинг качества образующихся стоков.

Продольная промывка является заключительной операцией. На этом этапе система промывается исходной водой – с тем, чтобы удалить остатки твердых веществ, а также воздух, который мог попасть внутрь на предыдущих этапах. Вода протекает с наружной стороны волокон при закрытом клапане фильтра, после чего отводится через верхнее выходное отверстие модуля, как это показано на рис. 5.18 е. Как правило, данный этап длится от 30 до 60 с (или в течение времени, достаточного для повторного заполнения модулей и вытеснения воздуха и воды через выходное отверстие). После этого система возвращается в режим фильтрации, и начинается новый цикл.

Загрязнение мембран ультрафильтрации. Следует понимать, что загрязнение мембран в процессе ультрафильтрации ведет к постепенному увеличению трансмембранного давления (*TMP*) при постоянном потоке продукта (или наоборот – к снижению потока фильтрата при неизменном давлении подачи). Как правило, это происходит вследствие отложения/адсорбции присутствующих в потоке загрязнений на поверхности мембран либо на их внутренних частях.

Причины, которые приводят к загрязнению поверхности мембран:

- недостаточная предварительная очистка;
- передозировка коагулянтов на предыдущих этапах;
- неправильный подбор материалов (для насосов, труб и др.);
- отказ системы дозирования химикатов;
- недостаточная обратная промывка, некорректная остановка работы;
- ненадлежащий производственный контроль;
- медленное накопление отложений в течение длительного времени;
- изменение состава исходной воды;

- биологическое загрязнение исходной воды или фильтрата;
- загрязнение исходной воды маслами или неорганическими веществами.

С точки зрения механизма загрязнения, можно выделить три его разновидности, а именно: образование корки, адсорбция в порах и закупорка пор.

Образование корки обычно имеет место в тех случаях, когда частицы загрязнений из-за своего большого размера не могут проникать внутрь пор, и поэтому они откладываются на поверхности мембраны, создавая дополнительное сопротивление прохождению воды (это ведет к повышению трансмембранного давления).

Адсорбция в порах, как правило, происходит тогда, когда частицы загрязнений по размеру меньше диаметра пор мембраны. В результате они проникают внутрь и откладываются на внутренних стенках пор, тем самым уменьшая их диаметр и создавая дополнительное сопротивление потоку.

Наконец, закупорка пор происходит в тех случаях, когда загрязняющие частицы и поры имеют примерно одинаковый размер. В результате закупорки количество «действующих» пор уменьшается, что также создаст дополнительное сопротивление потоку.

Загрязнение также можно классифицировать в зависимости от природы загрязнителей.

Загрязнение частицами. Данный тип загрязнения обусловлен присутствием в исходной воде органических и неорганических соединений, взвешенных твердых веществ, коллоидов и др., которые находятся в нерастворенной форме и, как правило, превышают по размеру диаметр пор. Степень такого загрязнения можно уменьшить за счет операций, предшествующих ультрафильтрации – таких, как коагуляция, седиментация, осветление или фильтрация через среду. Для очистки мембран от загрязнения частицами обычно используют продувку воздухом и обратную промывку.

Биологическое загрязнение. Причина биологического загрязнения заключается в появлении, размножении и росте микроорганизмов на мембране, что может привести к формированию вязкой биопленки. Для предотвращения подобного загрязнения используют химические методы (добавление хлора или биоцида), либо устраняют питательные вещества путем адсорбции (с использованием порошкового (PAC) или гранулированного (GAC)

активированного угля), либо выполняют предварительную коагуляцию. Наиболее распространенный способ удаления биологического загрязнения – это очистка с помощью окислителей или биоцидов (таких, как Cl_2 , H_2O_2 , гидросульфит натрия). Обращаем ваше внимание на то, что активированный уголь поставляется в нескольких сортах, и некоторые из них могут повреждать мембраны.

Неорганическое загрязнение происходит в результате осаждения на мембране неорганических веществ (например, соединений Ca , Mg , Fe , Mn). Степень неорганического загрязнения можно снизить, выполнив перед ультрафильтрацией предварительную очистку (окисление/осаждение, фильтрацию), либо, в некоторых случаях, используя менее жесткую воду для обратной промывки с добавлением щелочных химикатов. Наиболее распространенный способ удаления неорганического загрязнения – это обратная промывка с использованием кислот (например, с добавлением HCl , H_2SO_4 , лимонной или щавелевой кислоты).

Органическое загрязнение. Это один из основных типов загрязнений в процессе ультрафильтрации. Органическое загрязнение происходит в результате адсорбции на мембране органических веществ (ила, гумуса, органических кислот); большинство таких частиц являются слишком мелкими для улавливания мембраной ультрафильтрации, и поэтому проникают сквозь нее. Интенсивность такого загрязнения можно снизить с помощью порошкового либо гранулированного активированного угля, а также путем выполнения предварительной коагуляции. Наиболее распространенный способ удаления органического загрязнения – это очистка с добавлением щелочи (например, NaOH).

Обратная промывка с использованием химических реагентов (CEB – от англ. Chemically Enhanced Backwash) заключается в том, что химикаты (например, хлор, кислота или щелочь) добавляются в промывающий поток с целью повышения эффективности очистки. Тип используемого реагента зависит от загрязнителя, химикаты также могут комбинироваться либо периодически меняться. Периодичность *CEB* определяется качеством исходной воды и обычно варьируется от одного раза в сутки до одного раза в неделю. Если исходная вода имеет высокое качество, то *CEB* может вовсе не потребоваться.

Как правило, выполнение *CEB* программируется в автоматическом режиме с заранее заданной периодичностью, но может и быть скорректирована с учетом накопленного опыта. Как альтернативный вариант, возможно проведение обратной промывки по достижению определенного значения трансмембранного давления (*TMP*). В качестве промывающей жидкости используется фильтрат.

Обратная промывка с применением химических реагентов состоит из тех же операций, что и обычная обратная промывка – за исключением того, что добавляется этап замачивания (от 5 до 20 мин.), в течение которого химикаты вступают в реакцию с загрязнителями, находящимися на поверхности мембран либо проникшими через стенки волокон. Однако при этом рекомендуется изменить последовательность действий – сначала выполнить промывку через нижнее отверстие, и только затем через верхнее отверстие. Цель такого изменения состоит в том, чтобы на этапе замачивания система гарантированно оставалась заполненной химическим раствором. Для повышения эффективности (в том числе на этапе замачивания) возможно выполнение продувки воздухом в течение 5–10 с с 5-минутными интервалами.

После этапа замачивания выполняется стандартная обратная промывка (продувка воздухом, гравитационный дренаж, обратная промывка, продольная промывка), направленная на удаление оставшихся твердых частиц и вытеснение остатков химических реагентов. Затем, в начале работы в производственном режиме, может потребоваться сброс первых порций фильтрата в отходы (так как они могут содержать остатки химикатов). Это зависит от конструкции труб и клапанов системы, а также от требований, предъявляемых к фильтрату. Кроме того, *CEB* может выполняться при меньшей по сравнению со стандартной обратной промывкой интенсивности потока (например, $60 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$).

Химическая мойка с остановом (*CIP* – clean in place). Загрязнение поверхностей мембран ведет к постепенному ухудшению показателей работы системы ультрафильтрации, что выражается в увеличении трансмембранного давления, уменьшении потока фильтрата и/или повышенном расходе химических реагентов и энергии.

Показатели системы ультрафильтрации должны проверяться регулярно и с достаточной частотой. В случае чрезмерного затягивания с очисткой загрязнение мембраны может стать необратимым, что чревато риском физического повреждения мембранного модуля или дополнительного оборудования. Для точной оценки проницаемости мембран и исключения влияния внешних факторов используют прием нормализации данных, который может использоваться для анализа работы системы на стандартизованной основе и для устранения (либо минимизации) воздействий температуры, давления и параметров потока – с тем, чтобы пользователь имел возможность выявлять отклонения от нормального режима, вызываемые загрязнением. Каждый производитель мембранных элементов предлагает свой программный инструмент для нормализации данных.

Химическая мойка (*CIP*) наиболее эффективна в тех случаях, когда она направлена на устранение конкретной проблемы, связанной с загрязнением. Бывает так, что неправильный подбор химикатов приводит к ухудшению ситуации. Соответственно, еще до начала очистки следует разобраться с типом загрязнителей, присутствующих на мембране – для того, чтобы выбрать самое эффективное решение и оптимальный порядок действий при очистке. С этой целью рекомендуется сделать следующее:

- проанализировать качество исходной воды;
- ознакомиться с результатами предыдущих очисток;
- демонтировать впускную часть ультрафильтрационного модуля и проверить ее на наличие загрязнений;
- проверить на присутствие загрязнителей сбросы отходов после продувки воздухом в процессе обратной промывки (отбрасываемые образцы могут быть осмотрены визуально либо переданы в лабораторию для анализа);
- провести анализ использованной фильтровальной бумаги после выборочного испытания образцов исходной воды (тест SDI-5);
- в случае, если все вышеперечисленные способы не позволили идентифицировать загрязнитель – выполнить деструктивную аутопсию.

Исключение обратной промывки. В зависимости от источника исходной воды и ее качества может возникнуть возможность для исключения этапа обратной промывки (и, соответствен-

но, всего используемого при этом оборудования) из цикла ультрафильтрации, полагаясь на продувку воздухом и на продольную промывку как на единственные гидравлические способы, помогающие очищать мембраны от загрязнений. Однако регулярные химические очистки должны при этом сохраняться. Возможность осуществления такого режима необходимо уточнять у компании-производителя мембранных элементов.

В число преимуществ варианта с исключением обратной промывки входят:

- уменьшение габаритов технологических линий (со снижением потребности в ультрафильтрационных модулях);
- меньшая занимаемая площадь и меньшая сложность процесса – благодаря ненужности насосов обратной промывки, баков, труб, насосов-дозаторов СЕВ, точек нагнетания и др.;
- снижение энергозатрат;
- уменьшение объема отходов.

5.4. Технология обратного осмоса и нанофильтрации. Мембранные аппараты с элементами рулонного типа

Обратный осмос наряду с микрофильтрацией является одним из наиболее часто применяемых процессов мембранного разделения. Он широко используется для обессоливания (опреснения) всех типов вод в установках самой разной производительности – от мелких бытовых и лабораторных с выходом по пермеату на уровне нескольких $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ до крупных промышленных, производительностью порядка сотен и тысяч $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$.

Процесс хорошо отработан как с точки зрения его аппаратного оформления, так и моделирования. Мембранные элементы разных производителей имеют стандартизированные размеры и, в принципе, взаимозаменяемы.

Для расчета параметров процесса и оценки возможности применения различных типов элементов в установках крупнейшими производителями разработаны программы для технологического расчета, которые имеются в открытом доступе и бесплатны.

Все это облегчает проектирование установок обратного осмоса и создает иллюзию простоты и доступности задачи. Однако эта простота является обманчивой. Как и любой другой физико-

химический процесс, обратный осмос требует грамотного и квалифицированного подхода, особенно при создании ВПУ в энергетике, где оборудование работает в непрерывном режиме в условиях необходимости жесткого обеспечения заданных технологических параметров.

Первоначально обратный осмос был использовался для опреснения морских и солоноватых вод, что диктовало выбор мембран с высокой селективностью и, соответственно, низкой проницаемостью. С умножением областей применения процессов мембранного разделения расширялся и спектр задач. Так, сформировалось отдельное направление, использующее мембраны занимающие промежуточное положение между обратным осмосом и ультрафильтрацией, которое получило название нанофильтрации.

Обратный осмос (ОО) и нанофильтрация (НФ) – баромембранные процессы, очень близкие по механизму разделения, схеме организации, типам мембран и применяемому оборудованию. В настоящее время не существует единой общепризнаваемой научной теории, которая позволила бы дать объяснение всему многообразию эффектов, наблюдаемых в этих процессах. Исследования явлений и механизмов переноса в ОО проводились в течение последних 50 лет многими известными зарубежными специалистами, достаточно упомянуть работы: О. Кедема и А. Катчальского (1958), Г. Лонсдейла (1965), К. Шпиглера и О. Кедема (1966), У. Мертена (1966), Т. Шервуда, П. Бриана и Р. Фишера (1967), С. Сурираджана (1970), Ж. Джонссона и К. Боизена (1975), Г. Бургхофа и В. Пуша (1976), Ж. Джонссона (1980), М. Солтанье и В. Жилля (1981), Т. Мацууру и С. Сурираджана (1981), М. Мазида (1984), С. Сурираджана и Т. Мацууру (1985), В. Пуша (1986), Дж. Диксона (1988), Р. Раутенбаха и Р. Альбрехта (1989), Г. Мехдизади (1990), Б. Барановски (1991), Ж. ван ден Берга и К. Смолдерса (1992), Д. Бхаттачарии и М. Вильямса (1992).

Отечественными исследователями – сотрудниками кафедры мембранной технологии РХТУ им. Д.И.Менделеева (МХТИ), МГСУ (МИСИ), МГУИЭ (МИХМ), ВНИИВОДГЕО, НПО «Полимерсинтез» и др. – также предпринимались попытки обобщения мирового опыта и предлагались методы расчета, как теоретических основ процессов мембранного разделения, так и рабочих параметров установок.

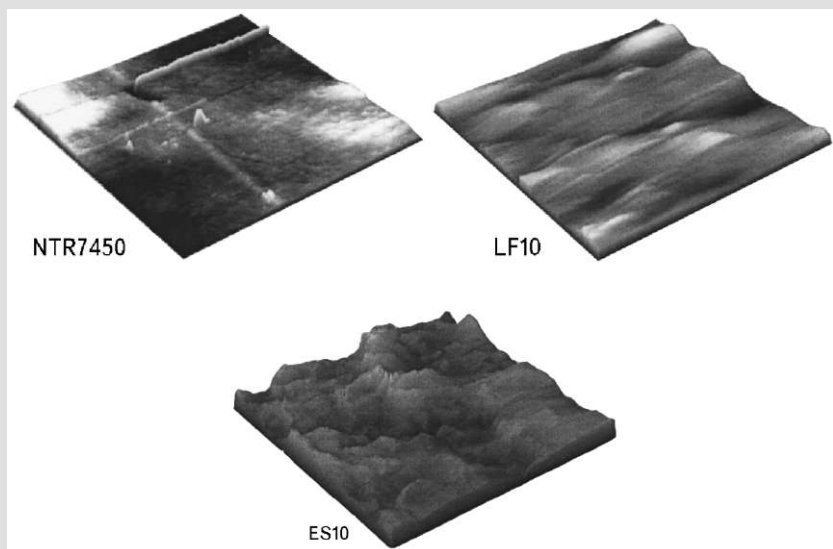


Рис. 5.19. Снимки поверхности разных нанофильтрационных мембран с применением электронного сканирующего микроскопа

После разработки методов получения изображений поверхности НФ и ОО мембран с помощью электронного сканирующего микроскопа окончательно было установлено, что они не имеют пористой структуры в обычном смысле этого слова (рис. 5.19). Таким образом, механизм разделения при ОО и НФ принципиально отличается от микро- и ультрафильтрации: отделение растворенных веществ от воды происходит при помощи непористой мембраны.

Поэтому в последнее время на практике для описания процессов разделения наиболее широко используется математическая модель, основанная на принципах необратимой термодинамики.

Хотя механизм переноса воды по природе своей является диффузионным, упрощенно говорят о «продавливании» через мембрану растворителя (воды) под действием превышения трансмембранного давления над осмотическим. Для оценки переноса растворенного вещества прибегают к использованию аналогии с законом Фика, описывающем процесс диффузии. Значения давления, концентрации и площади рабочей поверхности мембраны

(или мембранного элемента) достаточно просто поддаются прямому измерению или известны из технологических требований. В результате задача расчета материального баланса процесса разделения сводится к необходимости определения для конкретных условий коэффициентов массопердачи. В англоязычной литературе нередко вместо коэффициентов массопереноса оперируют терминами «A-value» для растворителя и «B-value» для растворенного вещества (формальные определения данных величин даны в разделе 5.6.1).

Их величина в зависимости от параметров процесса определяется молекулярной структурой мембраны и плохо поддается предсказанию. Поэтому применяется феноменологический подход и соответствующие величины определяются экспериментально. Эмпирические зависимости обеспечивают приемлемую точность при выполнении технологических расчетов установок ОО и НФ (для НФ с элементами на базе пиперазина существующие модели недостаточно надежны и более достоверных результатов можно достичь путем пилотных испытаний).

Недостатком данной модели следует признать представление о мембране как о «черном ящике». Соответственно, рассматриваемая модель не позволяет делать выводы о влиянии характеристик самой мембраны на процесс разделения или предсказывать результаты, опираясь на физико-химические свойства мембраны и обрабатываемых сред, т.е. прогнозировать всю гамму показателей работы установок ОО и НФ теоретически, полностью отказавшись от проведения экспериментов.

Эффективность процессов обратного осмоса определяется в значительной мере свойствами применяемых мембран. Поэтому постоянно ведутся работы по их совершенствованию с целью повышения селективности и проницаемости, стабильности характеристик в процессе эксплуатации, механической прочности и химической стойкости.

Первые обратноосмотические мембраны появились в 1963 г. и были выполнены из ацетата (и триацетата) целлюлозы. Огромная заслуга в их разработке принадлежит С. Лоебу и С. Сурираджану. К достоинствам ацетатцеллюлозных мембран относятся их высокая прочность, простота технологии изготовле-

ния, относительная стойкость к воздействию сильных окислителей (например, до $5 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ свободного хлора). К недостаткам можно причислить склонность к гидролизу, ограниченный диапазон рабочих значений pH (на практике они способны стабильно работать только в диапазоне pH от 4 до 7).

Из целого ряда исследованных и разработанных материалов наиболее успешной альтернативой ацетатцеллюлозным являются полиамидные мембраны. Они превосходят ацетатцеллюлозные мембраны по всем показателям, уступая им только в стойкости к воздействию сильных окислителей, например, хлора, так как при контакте с водой, содержащей окислители, полиамидные мембраны подвержены необратимому разрушению.

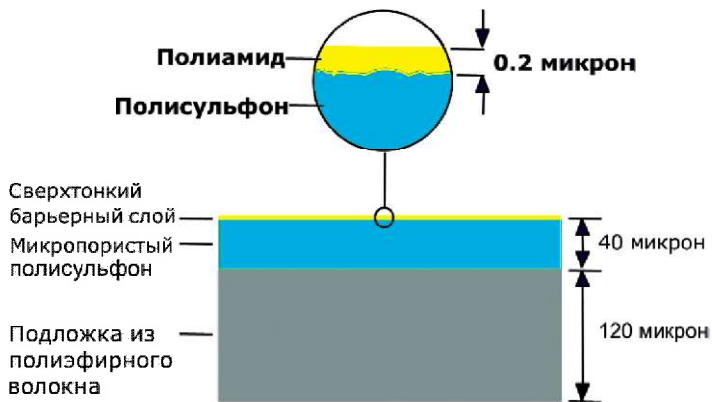
Добиться резкого улучшения показателей удалось, перейдя к композитным мембранам с тонким разделительным слоем. Наилучшие характеристики обеспечиваются тонкопленочными композитными мембранами (ТПК – Thin Film Composite – TFC) на основе полиамида. Так, для ТПК мембран из полиамида по сравнению с анизотропными полиамидными мембранами характерно снижение значение рабочего давления (примерно в 1,7–1,9 раза), повышение селективности (примерно на 2%) и производительности (примерно на 20%).

Первую ТПК мембрану на основе полиамида разработал Джон Кадотт (John Cadotte) из исследовательского института в Миннесоте в середине 60-х годов. Впоследствии Д. Кадотт стал одним из основателей компании *FilmTec Corporation* – современного мирового лидера по объемам выпуска мембран для обратного осмоса.

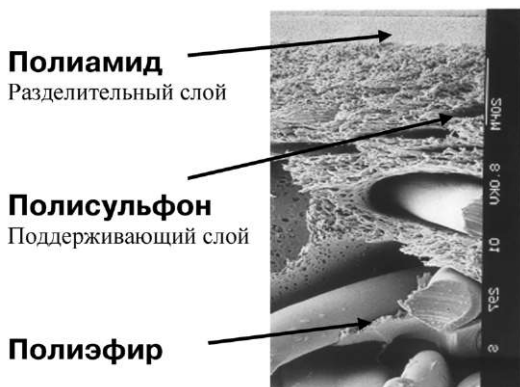
Кадотт использовал технологию межфазной полимеризации для нанесения тонкой пленки полиамида на пористую подложку. В качестве примера способа получения ТПК мембраны приведем краткое описание патента США № 4520044, в соответствии с которым пористую полисульфоновую мембрану подвергают резкому охлаждению в водном растворе м-фенилендиамина, а затем обрабатывают раствором бензол-1,3,5-трикарбонил хлорида (или циклогексан-1,3,5-трикарбонил хлорида), несмешиваемым с первой средой. В результате на полисульфоне формируется полиамидная пленка.

ТПК мембраны на основе полиамида доминируют на рынке с 70-х годов прошлого века, что во многом объясняется обеспечиваемым ими по сравнению с ацетатцеллюлозными мембранами снижением энергозатрат на обессоливание. Например, их использование для солоноватых вод позволило снизить энергозатраты на получение 1 м³ обессоленной воды на установках обратного осмоса с 3–4 до менее, чем 1 кВт·ч.

Схематически строение ТПК мембраны приведено на рисунке 5.19 а, а микрофотография разреза мембран – на рисунке 5.20 б.



а)



б)

Рис. 5.20. Схема строения композитной тонкопленочной мембраны обратного осмоса

Барьерный слой из полиамида, который осуществляет собственно само разделение, очень тонкий, что обеспечивает высокую производительность мембраны. Толщина и плотность барьерного слоя подбирается для достижения желаемых характеристик по производительности и селективности. Слой полиамида сформирован на слое пористого полисульфона как на ровной подложке, при этом полисульфон также играет роль дренажной системы (обеспечивает равномерное распределение потока жидкости по поверхности мембраны). Наконец, механическую прочность конструкции придает полиэфирное волокно.

Из плоских ТПК мембран изготавливаются рулонные мембранные элементы стандартных размеров. Конструкция такого элемента изображена на рис. 5.21. Мембраны склеиваются в конверты барьерным слоем наружу, внутри конверта находится дренажная ткань. Конверты проклеены со всех сторон кроме той части, которая примыкает к центральной трубе элемента. Между конвертами прокладывается дренажная сетка для исходной воды, и конверт сворачивается в рулон. Рулон оборудуется торцевыми крышками для предотвращения механического смещения конвертов («телескопирования»), и обматывается снаружи для придания механической прочности. Автоматизированное рулонирование обеспечивает максимальную величину активной поверхности мембраны. При изготовлении мембранных элементов производители стремятся использовать более короткие листы при большем количестве пакстов. Этим обеспечивается меньшее гидравлическое сопротивление элемента.

Фильтрация через такой мембранный элемент осуществляется только в тангенциальном режиме, так как необходим поток, движущийся вдоль поверхности мембраны и смывающий отделяемые загрязнения. Исходная вода подается с торца элемента и под давлением идет по дренажной сетке, часть ее просачивается внутрь конвертов и по спирали собирается в пермеатной трубе. Типичный выход фильтрата не превышает 10–15% на элемент. Пермеатные трубы элементов соединяются между собой, и элементы вставляются последовательно в трубчатые корпуса высокого давления (рис. 5.21 б). Корпуса соединяются параллельно-последовательно для достижения необходимой производительности и выхода фильтрата (см. раздел 5.4.3).

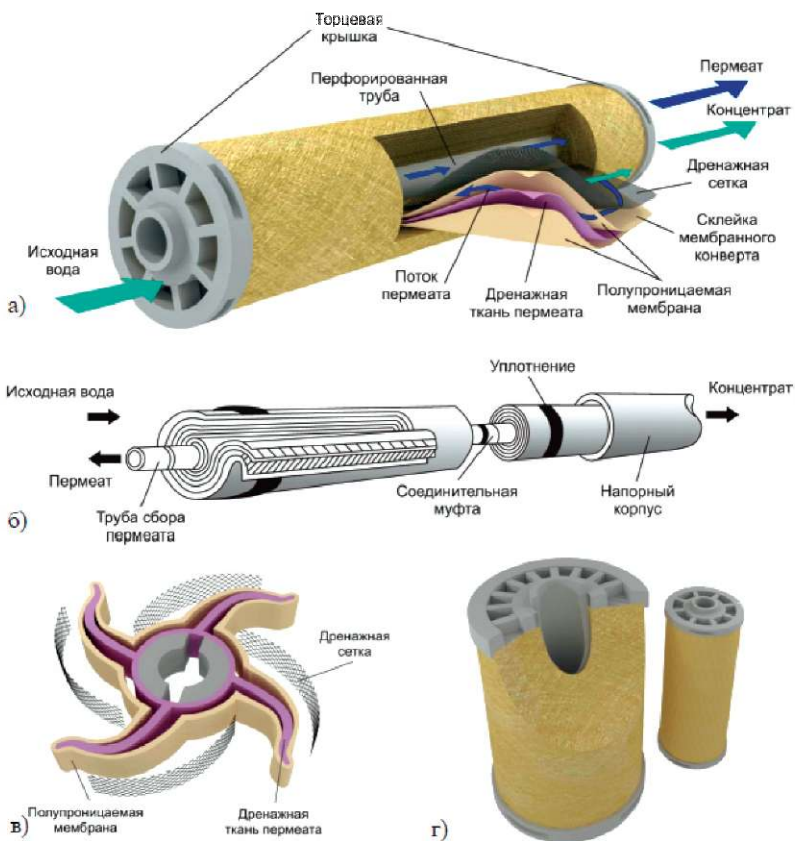


Рис. 5.21. Устройство мембранного рулонного элемента:

- а) схема мембранного элемента в сборе;
- б) схема сочленения мембранных элементов;
- в) сечение мембранного элемента;
- г) – фото разреза мембранного элемента

Современные мембраны FILMTEC FT30 работоспособны в диапазоне значений pH 2–12 (при проведении химических промывок 1–13), выдерживают температуру до 45°C в непрерывном режиме эксплуатации, способны обеспечить селективность до 99,8%, выдерживают рабочее давление до 120 атм и позволяют достигать удельного съема пермеата до 50 л·м⁻²·ч⁻¹. Срок службы мембран (при условии грамотного проектирования, изготовления и эксплуатации оборудования) составляет не менее 5–6 лет (имеется опыт эксплуатации мембран в отечественных установках около 10 лет практически без снижения рабочих характеристик).

Недостатком всех полиамидных ТПК мембран является чувствительность к воздействию активного хлора: они способны выдерживать концентрацию не более 1000 мг·ч за час контакта. Поэтому содержание активного хлора в питательной воде промышленных установок ОО и НФ не должно превышать 0,1 мг·дм³.

Современные НФ мембраны по структуре и материалу подложки аналогичны обратноосмотическим. Их разделительный слой имеет более рыхлую структуру, что достигается либо изменением технологических параметров, либо выбором другого материала. Так листовая НФ мембрана производства FILMTEC также представляет собой тонкопленочную композитную структуру с барьерным слоем на основе, главным образом, полиамида или пиперазина (при использовании полиамида диапазон допустимых значений pH аналогичен соответствующим показателям для ОО мембран, а для пиперазина – ограничен пределами значений pH от 3 до 10).

Мембраны других ведущих производителей имеют аналогичную структуру и близкие характеристики.

Около 10 лет назад на рынке появилось новое поколение тонкопленочных мембран – тонкопленочные нано-композитные (ТПНК – TFNC). Они отличаются от ТПК – мембран тем, что в структуру полиамидного барьерного слоя интегрированы наночастицы (цеолита, оксида титана, др. материалов), присутствие которых позволяет существенно увеличить степень гидрофильности поверхности мембраны. Увеличение гидрофильности сопровождается ростом проницаемости для растворителя – воды, благодаря чему происходит дополнительное разбавление пермеата, а, следовательно, возрастает и общий показатель селективности мембранного элемента и установки. В настоящее время мембранные элементы с ТПНК мембранами начинают активно использовать на крупных морских опреснительных установках.

Также в настоящее время ведутся работы по интеграции в полиамидные слои ТПК- мембран фуллеренов, которые по замыслу разработчиков должны существенно улучшить бактерицидные свойства мембран и минимизировать риски микробиологических обрастаний.

Для процессов ОО также нашли применение и все основные типы мембранных элементов: трубчатые (*TUBULAR*), плоскостные (*PLATE & FRAME*), полволоконные (*HOLLOW FIBER*),

рулонные (спирально намотанные – *SPIRAL WOUND*) и листовые (*FLAT SHEET*), последние – главным образом для лабораторной и аналитической практики.

Необходимо отметить, что первоначально (в 60–70-е годы прошлого века) получили широкое распространение ОО элементы на основе полых волокон (особенно для целей опреснения морской воды).

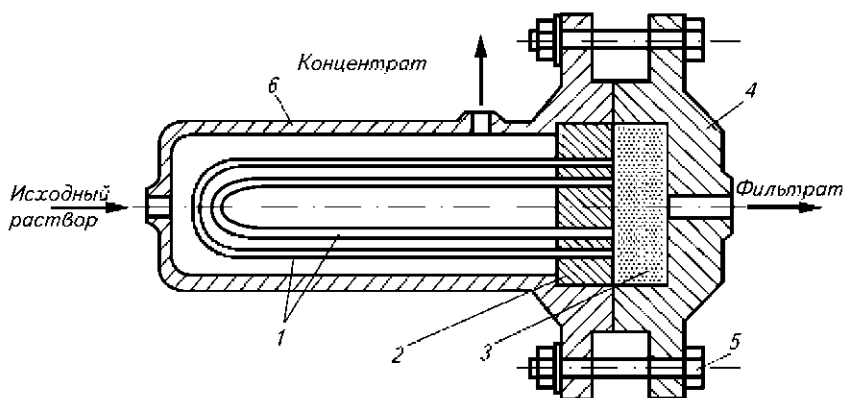


Рис. 5.22. Половолоконный обратноосмотический элемент с U-образным расположением волокон:

- 1 – пучок полых волокон; 2 – герметик; 3 – пористый дренаж;
- 4 – крышка; 5 – фланцевое соединение; 6 – корпус

Половолоконные элементы обеспечивали высокую производительность и не требовали применения специальных дренажных устройств. Использовались полые волокна на основе анизотропных мембран диаметром 45–200 мкм при толщине стенки 10–50 мкм, уложенные U-образно внутри напорного корпуса. Значение удельной площади активной поверхности мембран достигало $10000 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$. На рисунке 5.22 приведена схема такого элемента. Обработываемая вода под давлением распределяется радиально внутри элемента с помощью перфорированного коллектора, проходящего по всей его длине, затем сквозь стенки волокон поступает в их внутренний канал. Концы волокон, находящиеся в эпоксидном замке, открыты. Очищенная вода собирается и выводится из элемента. Концентрат собирается в пространстве между наружными поверхностями волокон и отводится из корпуса.

Элементы с полыми волокнами отличались большим разнообразием по типоразмерам, производительности и характеристикам волокон, в зависимости от области применения (для пресных или морских вод). Основным производителем обратноосмотических полволоконных элементов была компания *DuPont* (США).

Однако для снижения концентрационной поляризации и загрязнения мембран необходима организация более упорядоченного и контролируемого потока вдоль мембран, что невозможно в использовавшейся конструкции элементов с полыми волокнами. Это привело к тому, в 70-е годы XX в. наибольшее распространение для целей водоподготовки получили рулонные ОО и НФ элементы, которые на сегодняшний день практически полностью вытеснили полволоконные элементы и доминируют на рынке. Компания *DuPont* в настоящее время полностью закрыла производство полволоконных элементов обратного осмоса и перешла на производство спиральных элементов под торговой маркой *FilmTec*.

Технологическая гибкость схемных решений установок, обеспечиваемая применением рулонных элементов по сравнению с возможностями полволоконных или плоско-рамных аналогов максимальна и просто не сопоставима с уровнем, достигаемым при использовании трубчатых элементов.

И, пожалуй, только по одному показателю рулонные элементы уступают трубчатым и плоско-рамным «собратьям» – по возможности проведения эффективной очистки. Вот почему в процессах пищевых и биотехнологий для целей обратного осмоса, а также в целом ряде случаев при обработке стоков, значительно чаще других применяются плоско-рамные и трубчатые элементы.

Мембраны, используемые в обратноосмотических элементах, различаются по своим характеристикам. В качестве примера рассмотрим классификацию продукции *FilmTec Inc.* Элементы *FilmTec* подразделяются по принадлежности к тому или иному семейству мембран:

FT30, NF70, NF90, NF200, NF270 и т.п. с их назначением (табл. 5.6):

- *TW* – для водопроводной воды (*Tap Water*);
- *BW* – для солоноватой воды (*Brackish Water*);
- *SW* – для морской воды (*Sea Water*);
- *NF* – для нанофильтрации.

Кроме того, буквами обозначаются специфические характеристики элемента:

- *LE* – низконапорный (*Low Energy*);
- *XLE* – сверхнизконапорный (*eXtra Low Energy*);
- *HP* – высокой производительности (*High Production*);
- *HR* – повышенной селективности (*High Rejection*);
- *FF* – безоболочный для пищевой промышленности и фармацевтики (*Full Fit food or pharmaceutical*);
- *FR* – стойкий к загрязнению (*Fouling Resistant*).

Например, *SW30HR* – мембрана семейства *FT30* для морской воды, имеющая повышенную селективность.

Последнюю часть стандартного обозначения представляют собой диаметр (10, 18, 25, 40, 80) в десятых дюйма и длина (4; 21; 40; 80) элемента в дюймах. Например, *BW30-2540*, *BW30-4040*, *BW30-8040* и т.д. Иногда диаметр и длина заменяются на рабочую поверхность мембраны в квадратных футах (*BW30-400*, *NF90-400*).

Мембраны других производителей (*Toray*, *SUEZ (DESAL)*, *Hydranautics*, *Koch*) имеют свою нomenclатуру, но стандартизованы с элементами *FilmTec* по размерам.

Таблица 5.6

Типы элементов *FILMTEC*

Тип элемента	Диаметр, дюймы	Поток пермеата при стандартных тестовых условиях, л·ч ⁻¹	Максимальное рабочее давление, атм
<i>TW30</i>	1,5–1,8	1,6–7,9	8,6
	2,0–4,0	16–442	21
<i>BW30</i>	2,5–4,0–8,0	24–2240	41
<i>SW30</i>	2,5–4,0–8,0	16–946	82
<i>SW30HR</i>	2,5–4,0–8,0	10–631	82

Стоит обратить внимание на типе рулонных элементов с байонетным затвором (*i-Lec*), выпускаемых *Filmtec Corporation* в соответствии с запатентованной технологией на протяжении последних 20 лет и имеющих расширение “i” в своих обозначениях (рис. 5.23).

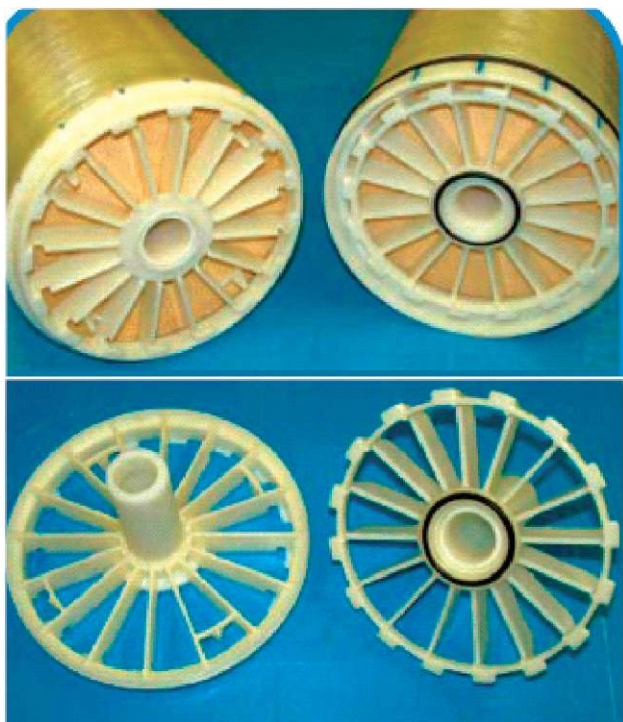


Рис. 5.23. Рулонные элементы с байонетным затвором *i-Lec*

Элементы с байонетным затвором резко снижают вероятность протечек концентрата в пермеатный канал при стыковке элементов между собой внутри фильтродержателя (корпуса) за счет герметизации стыка пермеатных каналов в осевом направлении (а не в радиальном, как в традиционных элементах при использовании соединительных втулок с уплотнительными кольцами). Поэтому могут быть рекомендованы для применения в тех случаях, когда стабильность качества пермеата представляется исключительно важным, а также в системах, подвергающихся частым циклам запуска-остановки.

5.4.1 Теоретические основы

Рассмотрим чуть глубже теорию работы систем обратного осмоса. Явление осмоса является фундаментальным физическим явлением и заключается в том, что два раствора, соединенных по-

лупроницаемой мембраной, будут всегда стремиться самопроизвольно выровнять концентрации друг друга путем перетекания растворителя от более разбавленного раствора к более концентрированному (см. рис. 5.24), при этом объем концентрированного раствора будет увеличиваться, а разбавленного – уменьшаться.

Возможно приложить внешнее давление к концентрированному раствору, чтобы предотвратить перетекание растворителя, вплоть до достижения равновесия. Давление, при котором раствор находится в осмотическом равновесии с чистым растворителем, будем называть осмотическим давлением раствора π . Оно дается формулой, аналогичной формуле давления идеального газа:

$$\pi = C R T, \quad (5.8)$$

где C – концентрация частиц растворенного вещества (количество частиц подсчитывается с учетом электролитической диссоциации), R – газовая постоянная, T – температура.

При приложении давления более высокого, чем осмотическое давление раствора, запускается обратный процесс – перенос растворителя от концентрированного раствора к более разбавленному. Собственно данное явление и называется обратным осмосом. Фильтрат обратного осмоса традиционно называют пермеатом (от англ. to permeate – просачиваться, протекать).

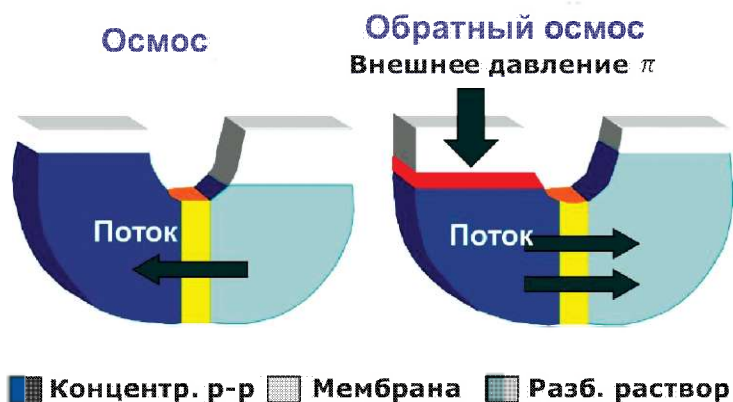


Рис. 5.24. Явления осмоса и обратного осмоса

Таким образом, существует минимальное рабочее давление $\Delta\pi$, необходимос для запуска процесса обратного осмоса, оно равно разности осмотического давления исходной воды и осмотического давления пермеата:

$$\Delta\pi = (\pi_{\text{исх}} - \pi_{\text{перм}}). \quad (5.9)$$

Поток растворителя Q через мембрану пропорционален перепаду давления на мембране ΔP за вычетом осмотического давления:

$$Q = A S (\Delta P - \Delta\pi), \quad (5.10)$$

где A – проницаемость мембраны (ее также называют A -коэффициент), S – площадь поверхности мембраны. Отметим, что формула (5.10) может быть получена также путем комбинацией формул (5.1) и (5.5) с учетом того, что поправка на температуру включена в коэффициент A .

Соли также проходят через мембрану обратного осмоса, хотя и значительно медленнее. Поток соли N через мембрану определяется разностью концентраций

$$N = B (C_{\text{исх}} - C_{\text{перм}}), \quad (5.11)$$

где B – коэффициент диффузии (или B -коэффициент). Как видно из (5.11), поток соли от давления не зависит. Поэтому при повышении рабочего давления производительность мембран обратного осмоса растёт, а содержание солей в пермеате уменьшается за счет разбавления.

Отметим, что коэффициенты A и B зависят от температуры, оба растут при повышении температуры, но коэффициент B растет быстрее. Поэтому при повышении рабочей температуры производительность систем обратного осмоса растет, но и содержание солей в пермеате растет. Рисунок 5.25 раскрывает влияние внешних факторов на процесс обратного осмоса более детально.

При увеличении рабочего давления (рис. 5.25 а) удельная производительность мембран обратного возрастает линейно (в соответствии с (5.10)), а селективность возрастает благодаря тому, что диффузионный перенос ионов от давления не зависит, а растворителя проходит через мембрану больше. Кроме того, с ростом давления происходит некоторое сжатие (уплотнение) мембраны.

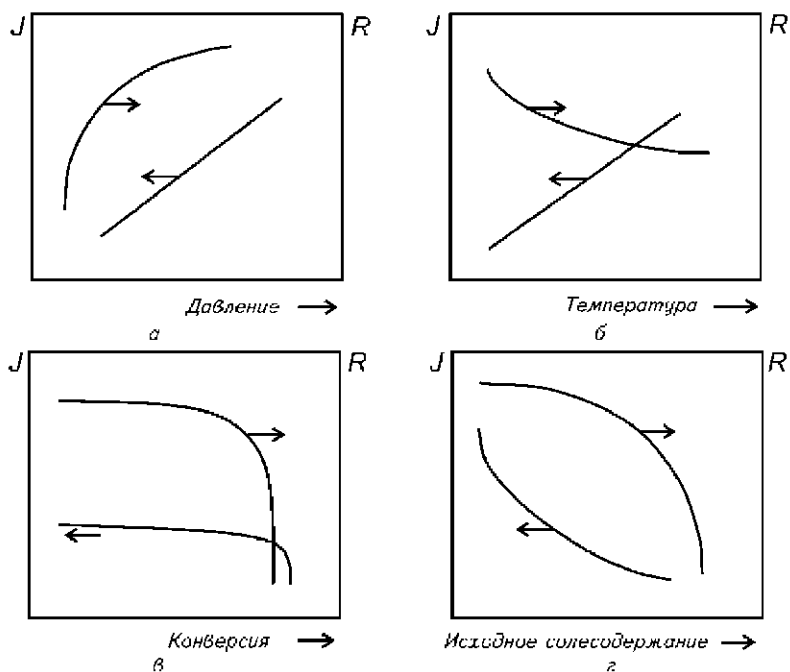


Рис. 5.25. Зависимость удельного сьема J и селективности мембраны R от внешних параметров

С ростом температуры (рис. 5.25 б) повышается подвижность ионов и молекул, что в итоге обеспечивает рост удельной производительности мембраны при одновременном снижении ее селективности. Учет температуры питающей воды является существенным аспектом при разработке мембранных установок. Зависимость производительности от температуры для мембран типа *FilmTec* компании *DuPont* показана в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Коэффициент температурной коррекции

Материал	Температура, °C (°F)						
	4 (40)	10 (50)	16 (60)	21 (70)	25 (77)	27 (80)	32 (90)
Ацетатцеллюлоза	0,55	0,66	0,77	0,90	1,0	1,04	1,20
Полиамид	0,48	0,60	0,73	0,88	1,0	1,06	1,26

Как следует из табл. 5.7, производительность мембран при температуре воды 4°C примерно в два раза ниже, чем при 25°C. Такая сильная зависимость может быть критична, если производительность установки необходимо поддерживать на заданном уровне независимо от возможного понижения температуры входной воды. Необходимость работать при температуре 4°C может потребовать использования почти вдвое большего количества мембранных элементов, чем при работе без понижения температуры, что существенно увеличит стоимость установки. В ряде случаев, при наличии дешевого тепла, выгоднее производить предварительный подогрев питающей воды.

При **увеличении солесодержания** исходной воды (рис. 5.25 г) возрастает осмотическое давление исходного раствора и существенно слабее (в силу селективности мембраны) – осмотическое давление пермсата. Следовательно, уменьшится разность давлений $\Delta P - \Delta \pi$, что приводит к снижению производительности мембраны. Также снижается и селективность мембраны из-за возрастания диффузионного потока, пропорционального исходной концентрации.

Повышение гидравлического КПД (рис. 5.25 в) приводит к увеличению средней концентрации растворенных веществ, а кроме того, усиливает эффект концентрационной поляризации из-за чего особенно заметно повышается концентрация солей над поверхностью мембраны. Все это ведет к падению, как селективности, так и удельной производительности.

Увеличение гидравлического КПД возможно до определенного предела, пока значение осмотического давления концентрата из-за роста его солесодержания не приблизится к давлению питающей воды. Тогда процесс переноса растворителя (воды) прекращается. Другим сдерживающим фактором может явиться достижение концентрацией малорастворимых солей предела растворения, что приведет к массовому загрязнению мембран отложениями.

При выборе типа обратноосмотических мембран, необходимо учитывать и природу растворимых веществ, так как при обработке воды с помощью одной и той же обратноосмотической мембраны одновалентные ионы задерживаются хуже, чем двух- и поливалентные.

Эффективность удаления методом обратного осмоса различных ионов зависит от их заряда и размера, определяющих степень гидратации (и увеличивается с ростом этих характеристик), а так же от состава раствора, его концентрации и температуры, значения рабочего давления. Коэффициенты очистки (селективности) для мембран типа BW имеют следующие значения: для одновалентных ионов Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , $\text{HCO}_3^- = 20-100$, а для двухвалентных Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} – до 200. Эффективность удаления поливалентных ионов, как правило, выше, чем одновалентных, и зависит от их состояния в растворе. Степень очистки от веществ, склонных к гидролизу и образованию псевдоколлоидов, значительно выше, чем от солей в ионной форме.

Таблица 5.8

Селективность мембран типа FT 30 (данные DuPont)

Отделяемые вещества	Молекулярный вес	Селективность, %		
		Тип BW	Тип SW	Тип SW IIR
Фторид натрия NaF	42	99	> 99	> 99
Цианид натрия NaCN (pH 11)	49	97	98	99
Хлорид натрия NaCl	58	99	> 99	> 99
Кремниевая кислота SiO_2 (50 мг·дм ⁻³)	60	98	99	> 99
Бикарбонат натрия NaHCO_3	84	99	98	99
Цитрат натрия NaNO_3	85	97	96	98
Хлорид магния MgCl_2	95	99	> 99	> 99
Хлорид кальция CaCl_2	111	99	> 99	> 99
Сульфат магния MgSO_4	120	> 99	> 99	> 99
Сульфат никеля NiSO_4	155	> 99	> 99	> 99
Сульфат меди CuSO_4	160	> 99	> 99	> 99
Формальдегид	30	35	50	60
Метанол	32	25	35	40
Этанол	46	70	80	85
Изопропанол	60	90	95	97
Мочевина	60	70	80	85
Глюкоза	180	98	99	> 99
Сахароза	342	99	> 99	> 99
Пестициды	-	> 99	> 99	> 99

Основателем современных технологии промышленного обратного осмоса по праву считается С. Сурираджан, который на рубеже 50–60-х годов прошлого века разработал и реализовал на практике процесс обратноосмотического разделения растворов, основанный на принципе фильтрования из тангенциального потока.

В настоящее время, благодаря совершенным технологиям массового производства высококачественных обратноосмотических мембран, экономичности и высокой производительности, метод нашел широчайшее распространение для водоподготовки в самых разных областях промышленности.

Мембраны для очистки морской воды *SW* и *SW HR* характеризуются наибольшей задерживающей способностью по всем видам загрязнений, поэтому ряд селективности типов мембран выглядит как: $SWHR > SW > BW$ (табл. 5.8). Соответственно, и области их основного применения различают в зависимости от содержания исходной воды: до $2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ – чаще используют мембраны типа *NI* и *LE*, до $10\text{--}15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ – мембраны *BW30*, а при более высоком – *SW* и *SW HR*.

Приведенные в табл. 5.8 данные получены в тестовых условиях: содержание $2000 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$; рабочее давление $1,6 \text{ МПа}$; температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH = 7$, и служат только для целой предварительной оценки показателей селективности процесса разделения для указанных веществ. Результаты, полученные в реальных условиях эксплуатации, могут весьма существенно отличаться от приведенных выше, так как зависят от концентрации всех компонентов в исходной воде, pH и температуры раствора. Залогом получения достоверных данных для конкретных условий эксплуатации является проведение пилотных испытаний.

Значения рабочего давления в процессах обратного осмоса в условиях промышленного применения доходят на сегодняшний день до 80 атм , а в лабораторных условиях достигают 120 атм , и даже, как заявляют представители некоторых западных компаний, могут подниматься до 150 атм в условиях опреснения морской воды.

Постоянное совершенствование структуры мембран, связанное прежде всего с уменьшением толщины разделительного слоя и улучшением равномерности его молекулярной структуры,

привело к созданию так называемого низконапорного и сверхнизконапорного обратного осмоса (мембраны LE и XLE , соответственно). Такие мембраны имеют сниженную селективность ($XLE < LE < BW$), но вполне достаточны для получения питьевой воды, которая не должна обессоливаться полностью. Учитывая, что осмотическое давление в пресной воде с содержанием до $1000 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ по NaCl не превышает $0,8 \text{ атм}$, они позволяют получать частично обессоленную воду даже при давлении до 2 атм .

5.4.2. Наночистка

Наночистка (НФ) – это процесс обработки жидких сред при помощи мембраны, имеющей менее плотный и более проницаемый селективный слой, чем для обратного осмоса. Соответственно, НФ мембраны по сравнению с ОО, имеют пониженную селективность, повышенную проницаемость и способны обеспечивать заданную производительность при меньшем рабочем давлении. В процессе НФ эффективно задерживаются компоненты растворенных веществ с размером от 1 нм и органика с молекулярным весом от 200 Да . Рабочее давление в процессах НФ обычно лежит в пределах от 3 до 20 атм .

НФ мембраны характеризуются невысокой задерживающей способностью по одновалентным ионам, при этом их селективность по поливалентным ионам – высокая. Например, при селективности по MgSO_4 на уровне $98\text{--}99\%$, селективность по NaCl для различных наночисточных мембран составляет $5\text{--}85\%$.

Следует отметить, что селективность НФ-мембран проявляется прежде всего в отношении анионов, а ассоциированные с ними катионы задерживаются согласно правилу сохранения электронейтральности раствора. При этом селективность наночисточных мембран по катионам Ca^{2-} и Mg^{2+} зависит от состава воды (табл. 5.9).

В НФ степень извлечения неорганических солей, в том числе и солей жесткости ниже, чем при обратном осмосе. Поэтому, например, селективность по сульфату натрия может оказаться выше, чем по хлориду кальция.

Умягчение воды мембраной типа NF-70 (FILMTEC)

Ион	Концентрация в исходной воде, мг·дм ⁻³	Селективность, %
Ca ²⁺	90	86
Mg ²⁺	2	92
Na	19	50
HCO ₃ ⁻	270	84
SO ₄ ²⁻	6	55

Благодаря тому, что нанофильтрационные мембраны эффективно снижают цветность исходной воды (на 70–95%) и окисляемость (на 50–80%), удаляют пестициды, а также соли жесткости (на 50–80%) и микробиологические загрязнения, нанофильтрация может считаться идеальной технологией для получения питьевой воды практически из любых источников (за исключением морей и океанов). При этом нанофильтрация позволяет умягчать воду с сохранением в ней части хлоридов и гидрокарбонатов, что делает ее более пригодной для питьевых целей, чем обратнo-осмотическая. Поскольку в очищенной воде практически отсутствуют бактерии и вирусы, микрозагрязнения и органика, то снижаются риски образования канцерогенных тригалометанов при хлорировании воды.

По сравнению с обратным осмосом (ОО), НФ позволяет обеспечить более высокое значение гидравлического КПД установки (для вод из поверхностных источников, как правило, на уровне 80–85% в условиях одноступенчатой двухкаскадной схемы) при существенно меньших энергозатратах, позволяет снизить потребление ингибиторов солеотложения, что приводит в итоге к сокращению эксплуатационных затрат и снижению себестоимости обработанной воды.

Еще недавно термин «НФ» ассоциировался только с низкоселективным и, соответственно, низконапорным обратным осмосом, но в последнее десятилетие направление НФ получило бурное развитие. Были разработаны, освоены в производстве и успешно эксплуатируются установки с НФ мембранами, предназначенные для:

- высокоселективного удаления из обрабатываемой воды общего органического углерода (ТОС) и пестицидов без кардинального изменения ее солевого состава;
- глубокого удаления органики с одновременной коррекцией солевого состава воды;
- умягчения воды путем селективного извлечения поливалентных ионов;
- коррекции солевого состава посредством предпочтительного удаления поливалентных ионов по сравнению с одновалентными;
- предварительной обработки морской воды перед ее опреснением на установках обратного осмоса;
- обработки технологических жидких сред в пищевой промышленности (молочной сыворотки, соков, вин и т.п.);
- переработки, очистки и повторного использования стоков, образующихся в результате промышленной и хозяйственно-бытовой деятельности человека.

Фактором, сдерживающим внедрение НФ в практику водоподготовки, остаются сложности с прогнозированием для реальных условий эксплуатации солевого состава пермеата (прежде всего для мембран с барьерным слоем на основе пиперазина) и необходимость проведения пилотных испытаний на стадии проектирования промышленной установки, если требуется предоставить гарантии потребителю.

5.4.3. Аппаратное оформление систем обратного осмоса и нанофильтрации

Конструкции установок для реализации процессов обратного осмоса и нанофильтрации отличаются лишь типом используемых мембран и рабочим давлением исходного раствора, в остальном они аналогичны и ниже будут рассмотрены на примере обратноосмотических установок, как наиболее распространенных.

Обратноосмотические установки собирают из большого числа одиночных мембранных элементов, объединяя их в определенную схему, которая может быть расширена до любых размеров. Например, на Ближнем Востоке действуют опреснительные уста-

новки с производительностью до $500\ 000\ \text{м}^3 \cdot \text{сутки}^{-1}$, содержащие тысячи мембранных элементов.

Мембранные элементы, помещенные в корпуса высокого давления – фильтродержатели (рис. 5.26), представляют собой единственный базовый элемент – модуль.

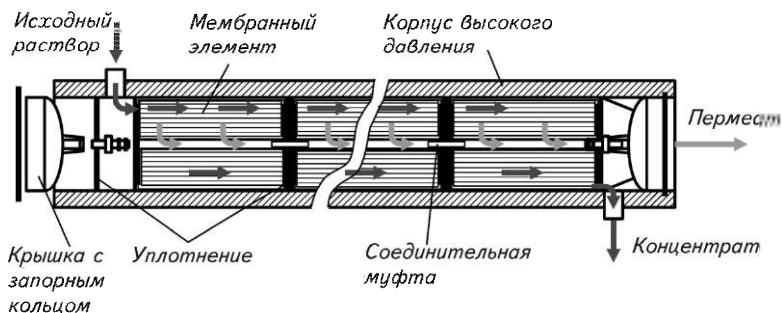


Рис. 5.26. Схема корпуса с рулонными элементами (модуль)

Модули, в свою очередь, собираются в параллельные и (или) последовательные схемы. Каждый модуль рассчитан на определенную производительность, селективность и гидравлический КПД (параметры, зависящие не только от самих мембран, но и от условий их эксплуатации).

Схема установки с одним мембранным модулем показана на рис. 5.27. Она содержит патронный микрофильтр 1 с рейтингом 5 мкм, насос высокого давления 2, мембранный модуль 3, вентили 4 и 5. Мембранный модуль может содержать от 1 до 8 элементов, через которые последовательно проходит очищаемая вода. Поскольку рекомендуемый съем с каждого элемента не должен превышать 15% от значения расхода питающей воды, то последовательное размещение нескольких элементов позволяет существенно увеличить гидравлический КПД установки в целом.

Возможность повышения гидравлического КПД ограничивается требованиями к допустимым значениям скорости протока вдоль мембран. При запредельном значении КПД – т.е. при сверхнормативном отборе пермеата – в хвостовых элементах скорость протока вдоль мембран будет меньше необходимой для преодоления концентрационной поляризации, что приведет к

формированию отложений на мембранах, а стремление обеспечить минимально необходимый расход воды через хвостовые элементы может спровоцировать превышение допустимого расхода питающей воды для головных элементов модуля, что может привести к их механическому разрушению.

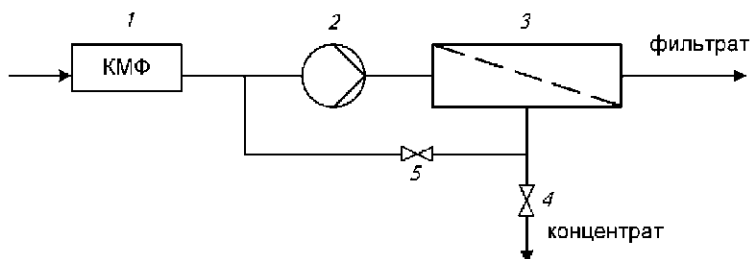


Рис. 5.27. Типичная схема установки с одним мембранным модулем:

- 1 – картриджный микрофильтр; 2 – насос высокого давления;
- 3 – мембранный модуль; 4 и 5 – регулировочные вентили

Поэтому для увеличения гидравлического КПД модуля (или установки) применяют рециркуляцию концентрата при относительно небольшом съеме с каждого элемента. Но следует иметь в виду, что это техническое решение приводит к ухудшению качества пермеата, поскольку увеличивается солесодержание обрабатываемой воды по сравнению с исходной. При рециркуляции концентрата вентилем 4 регулируется давление концентрата и его расход через установку, а вентилем 5 – рециркуляция, т.е. количество концентрата, возвращаемого на вход установки.

Для *повышения производительности установки* проще всего модули соединить параллельно. В этом случае все они работают в равных условиях: при одном и том же давлении и одинаковом гидравлическом КПД (рис. 5.28).

Чтобы иметь возможность более четкого описания схемных решений в архитектуре обратноосмотических установок, вводятся понятия *стадии (каскада)* и *ступени*.

Стадия (каскад) – это параллельно установленные в пределах одной ступени модули, объединенные общими коллекторами по исходной воде, пермеату и концентрату.

Ступень – это набор модулей или каскадов, объединенных общим пермеатным коллектором.

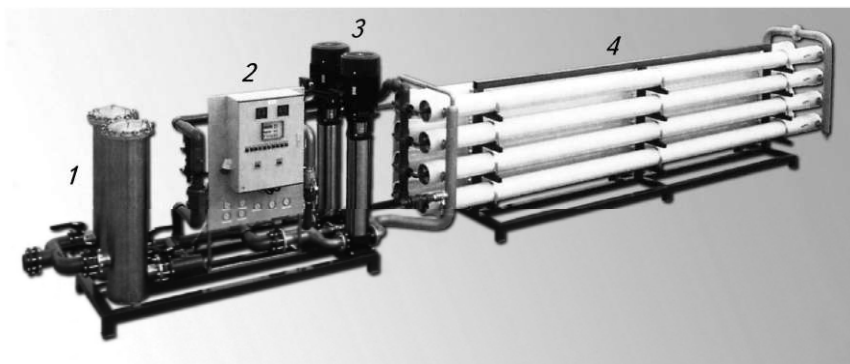
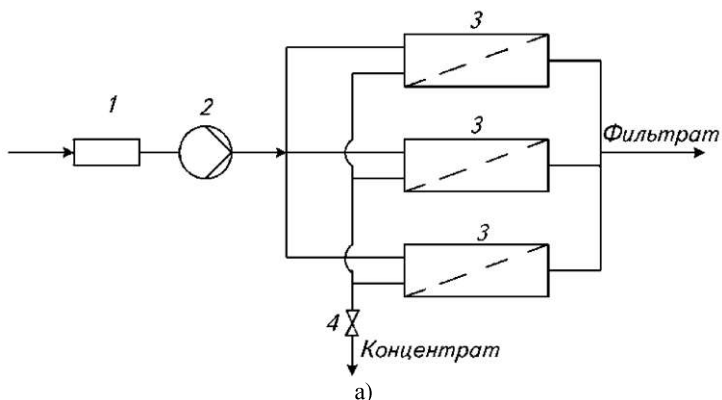


Рис. 5.28. Одноступенчатая однокаскадная установка обратного осмоса с параллельно установленными модулями:

- а) схема: 1 – патронный микрофильтр; 2 – насос высокого давления;
 3 – мембранный модуль; 4 – вентиль; б) общий вид: 1 – микрофильтры;
 2 – блок управления; 3 – насосы высокого давления;
 4 – блок мембранных модулей

Из **каскадов** формируются ступени обратноосмотических установок, которые бывают одно- и многокаскадными (т.е. состоящими из одного или нескольких каскадов), при этом концентрат, образовавшийся на предыдущем каскаде, служит питающей водой для последующего. Многокаскадные (обычно двух- или трехкаскадные) схемы применяются для увеличения гидравлического КПД установки.

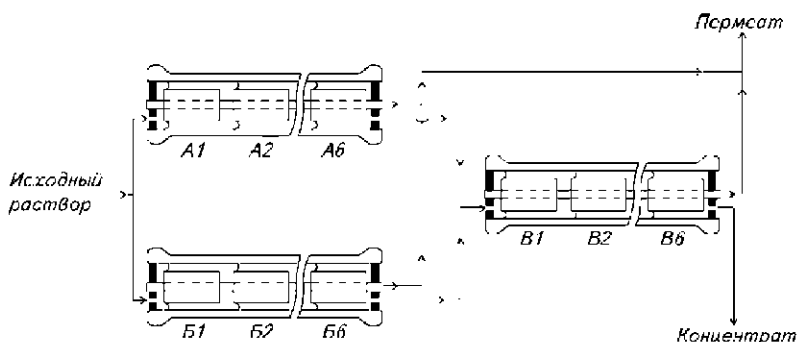


Рис. 5.29. Одноступенчатая двухстадийная (двухкаскадная) установка:
 А, Б – модули первого каскада; В – модуль второго каскада

Пример схемы одноступенчатой двухкаскадной установки представлен на рис. 5.29. Концентрат после первого каскада служит питающей водой для второго каскада. Промежуточного насоса не требуется, так как потери напора по концентрату в каскаде невелики (обычно не превышают 0,2 МПа). Пермеат с первого каскада направляется в общий коллектор с пермеатом со второго каскада. Показатели селективности установки при этом несколько снижаются, так как качество пермеата со второго каскада очевидно хуже, чем качество пермеата с первого. Концентрат после второго каскада сбрасывается в дренаж, либо подается в качестве питающей воды на третий каскад.

Одноступенчатые двухкаскадные установки способны обеспечить значения гидравлического КПД на уровне 70–80%, а трехкаскадные – 80–90% (см. также табл. 5.10).

Таблица 5.10

**Подбор количества ступеней по концентрату
 для систем обратного осмоса**

Выход фильтрата, %	Количество последовательно соединенных элементов	Количество ступеней (6-элементные корпуса)
40 – 60	6	1
70 – 80	12	2
85 – 90	18	3

Схемы многокаскадных установок часто именуют «елочками», т.к. количество модулей (мембранных элементов) на каждой последующей стадии примерно вдвое меньше, чем на предыдущей.

Необходимо понимать, что в работающей системе обратного осмоса устанавливается динамическое равновесие между потоками внутри модуля, при этом образуются градиенты концентраций. Рисунок 5.30 иллюстрирует градиент концентраций внутри корпуса высокого давления при очистке морской воды.

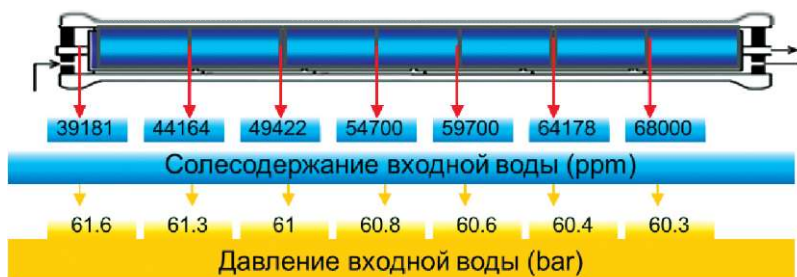


Рис. 5.30. Градиент концентраций внутри корпуса высокого давления во время работы системы обратного осмоса при очистке морской воды

Как видно из рис. 5.30, по мере отбора воды в пермеат растет солесодержание в канале концентрата, поэтому производительность концевых элементов в корпусе ниже, а качество фильтра – хуже. За счет этого эффекта селективность всей системы обратного осмоса всегда хуже, чем селективность индивидуального элемента – это необходимо учитывать при проектировании. Важно также понимать, что при отсутствии потока в системе (например, при внезапном выключении), градиенты концентраций выравниваются и возможен процесс прямого осмоса (даже если при этом входное давление было зафиксировано, например, обратными клапанами). Графики распределения значений показателей работы индивидуальных элементов в одноступенчатой двухкаскадной установке с соотношением числа модулей 2:1 показаны на рис. 5.31.

Подбирая количество элементов в модулях каскадов и число включенных параллельно модулей в каждом каскаде, необходимо стремиться к обеспечению оптимальных условий работы

всех элементов как по скорости потока в каждом из них, так и по эффективности их работы при заданном гидравлическом КПД и съеме с каждого элемента (рис. 5.31).

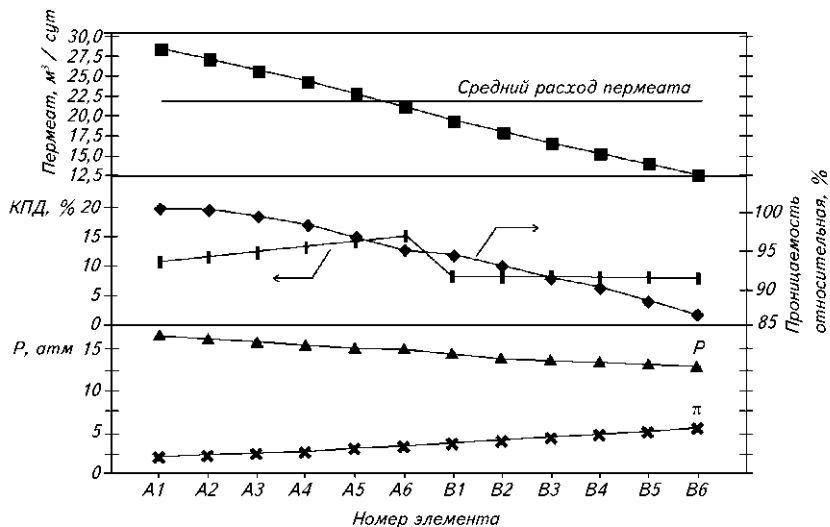


Рис. 5.31. Графики распределения значений показателей работы индивидуальных элементов в одноступенчатой двухкаскадной установке с соотношением числа модулей 2:1

P – давление на элементе; π – осмотическое давление

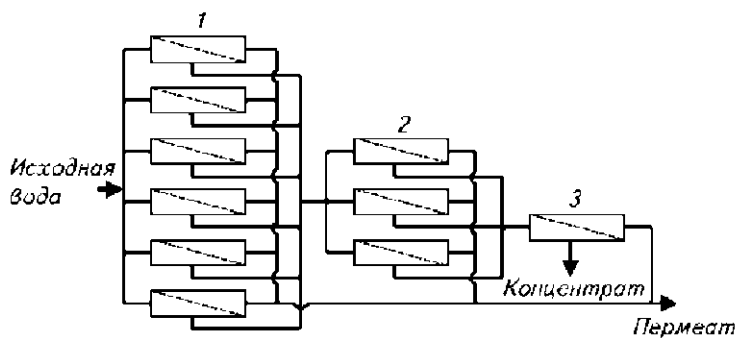


Рис. 5.32. Одноступенчатая трехкаскадная схема установки обратного осмоса:
 1 – модули первого каскада; 2 – модули второго каскада;
 3 – модуль третьего каскада

Многоступенчатые установки применяются для увеличения глубины очистки пермеата, при этом пермеат с предыдущей ступени служит питающей водой для последующей ступени. В исключительно редких случаях количество ступеней в таких установках бывает более двух.

На рисунке 5.33 показана простейшая схема двухступенчатой обратноосмотической установки. Пермеат после первой ступени очистки насосом подается на вход второй ступени в качестве питающей воды. Концентрат после второй ступени имеет меньшее соледержание, чем исходная вода, и может направляться на вход установки для разбавления исходной воды. Его возврат в голову процесса позволяет повысить гидравлический КПД установки без снижения качества очистки воды.

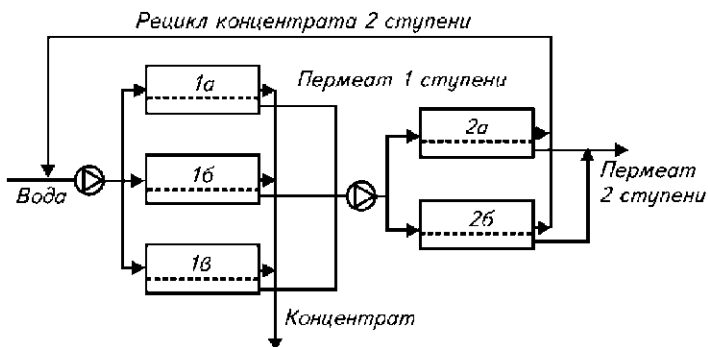


Рис. 5.33. Двухступенчатая установка обратного осмоса:
1 (а, б, в) – модули первой ступени; 2 (а, б) – модули второй ступени

При проектировании таких схем очень важно правильно рассчитать число параллельно включенных модулей на каждой ступени, поскольку количество воды после очередной ступени очистки уменьшается, как правило, в 2 раза. Поэтому на последующей ступени необходимо либо уменьшать вдвое число модулей, либо применять мембранные элементы меньшего диаметра.

Одноступенчатые многостадийные установки также применяются для увеличения степени концентрирования. Гидравлический КПД 75–85% является достаточно высоким показателем для установок обратного осмоса. Однако он уступает показателям ионного обмена даже для параллельноточной регенерации (15–20% сточных

вод), не говоря, уж, о противоточных схемах с потреблением воды на собственные нужды в пределах 3–8%. Вместе с тем для ряда случаев степень использования воды является критическим параметром.

Возможно ли еще повысить КПД установки обратного осмоса с ролонными элементами? Проведенные исследования показали, что при специально организованной подготовке исходной воды это возможно. Схема обратноосмотической установки с дополнительным блоком концентрирования для повышения значения гидравлического КПД системы представлена на рис. 5.34.

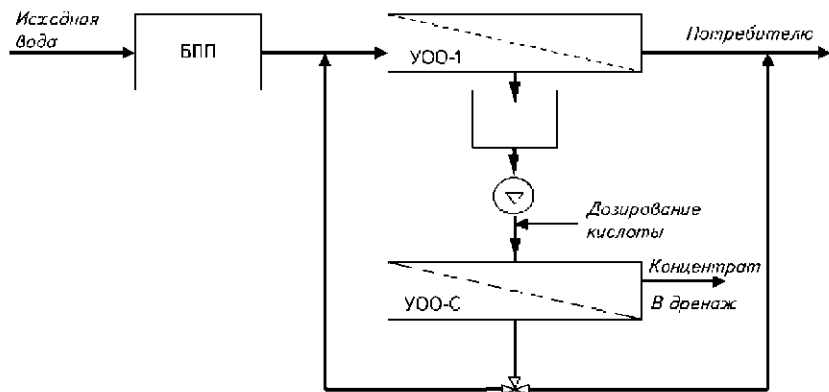


Рис. 5.34. Схема обратноосмотической установки с блоком концентрирования:

БПП – блок подготовки; УОО-1 – основная обратноосмотическая установка; УОО-С – обратноосмотическая установка для концентрирования стока с УОО-1 и возврата обессоленной воды в цикл

Концентрат с первой ступени обессоливания служит питающей водой для дополнительной стадии обработки – установки концентрирования стока УОО-С, архитектура которой предусматривает реализацию специальных технических решений. Емкость сбора концентрата с УОО-1 обеспечивает стабильные гидравлические условия для УОО-С. Для поддержания необходимого уровня *pH* и предотвращения отложения солей жесткости может применяться дозирование кислоты перед УОО-С. Фильтрат с УОО-С в зависимости от его качества направляется либо в голову процесса на доочистку, либо используется в качестве продукта. Данная схема реализована на ТЭЦ-16 МОСЭНЕРГО, на Невинномысской и Ставропольской ГРЭС. Достигнут гидравлический КПД 92–94%.

Загрязнение и отмывка мембранных рулонных элементов. Как уже отмечалось, в процессе эксплуатации при любом качестве подготовки питающей воды с течением времени происходит загрязнение поверхности мембранных элементов. Образующийся слой осадка блокирует поверхность мембран, создает дополнительное гидравлическое сопротивление потоку воды и способствует диффузии растворенных компонентов через мембрану, в результате чего снижаются показатели производительности и селективности.

Для обеспечения длительной и стабильной работы мембран необходимо периодически проводить очистку их поверхности от загрязнений.

Наиболее простой способ, но и наименее эффективный, применяемый на установках малой производительности, состоит в периодическом сбрасывании давления на линии концентрата путем открывания вентиля 4 (рис. 5.27). При этом происходит интенсивный сброс концентрата с большим расходом и одновременное удаление значительной доли накопленных загрязнений. На больших установках применение этого метода ограничено.

Существуют три основных критерия для определения необходимости проведения промывки и/или дезинфекции обратноосмотического модуля (установки):

- снижение нормализованной селективности на 10–15%;
- снижение нормализованной производительности на 10–15%;
- увеличение нормализованного гидравлического сопротивления на 10–15%.

Термин «нормализованный» означает приведение значения соответствующего параметра к начальным условиям эксплуатации по рабочей температуре, давлению, расходным характеристикам потока питающей воды.

Очистка поверхности мембран, как правило, состоит:

- химической обработки с использованием реагентов, растворяющих отложения;
- дезинфекционной очистки от биологических загрязнений.

Реагенты, используемые для химической обработки мембран, не должны повреждать саму мембрану. Поэтому необходимо определить их безопасную концентрацию и продолжительность контакта.

Лучшие образцы широко применяемых полиамидных тонкоплоскочных композитных мембран устойчивы при pH 1–13, что позволяет производить их отмывку как кислотными, так и щелочными реагентами (см. рекомендации изготовителя мембранных элементов!). Необходимость применения реагентов или их комбинаций обуславливается характером загрязнений, свойственных конкретной установке, работающей на воде определенного состава. Кислотные рецептуры используются для удаления неорганических осадков. Щелочные – предназначены в основном для удаления загрязнений органической и микробиологической природы, соединений кремния. В таблице 5.11 приведен перечень базовых реагентов, подходящих для очистки систем обратного осмоса.

Таблица 5.11

Простые растворы для очистки систем обратного осмоса

Осадок	Мощный раствор						
	0,1% (вес) NaOH и pH 12, 35°C (макс) или 1,0% (вес) Na ₂ EDTA и pH 12, 35°C (макс)		0,1% (вес) NaOH и pH 12, 35°C (макс) или 0,025% (вес) Na-DSS и pH 12, 35°C (макс) 0,1% (вес)	0,2% (вес) HCl, 25°C и pH 1 – 2	1,0% (вес) Na ₂ S ₂ O ₄ , 25°C и pH 5	0,5% (вес) H ₃ PO ₄ , 25 °C и pH 1 – 2	1,0% (вес) NH ₃ SO ₃ II, 25°C и pH 3 – 4
Неорганические соли (например, CaCO ₃)				Предпочт. вариант	Альтернатива	Альтернатива	
Отложения сульфатов (CaSO ₄ , BaSO ₄)	Да						
Оксиды металлов (например, железа)					Предпочт. вариант	Альтернатива	Альтернатива
Неорганические коллоидные вещества (ил)			Предпочт. вариант				
Кремниевая кислота	Альтернатива		Предпочт. вариант				
Биошленки	Альтернатива		Предпочт. вариант				
Органика	Альтернатива		Предпочт. вариант				

Основными компонентами рецептур являются неорганические (соляная, фосфорная) и органические (лимонная, щавелевая) кислоты, щелочи, органические и неорганические комплексообразователи, а в некоторых случаях – окислители и восстановители. Их концентрация выбирается такой, чтобы *pH* моющего раствора не выходил за пределы стойкости мембран. Все растворы готовятся на пермеате, вырабатываемом обратноосмотической установкой.

Как и для установок ультрафильтрации, цикл обработки моющим составом состоит из нескольких операций, включающих: замачивание, циркуляционную промывку раствором реагента в течение от 20–30 мин до суток, выдержку мембранных элементов в моющем растворе в течение от 20 мин до нескольких часов, его дополнительную рециркуляцию в течение 15–20 мин и отмывку установки от остатков раствора очищенной водой. Такая операция проводится для каждого из применяемых химических агентов.

Обратноосмотические и нанофильтрационные мембраны непроницаемы для любых микроорганизмов. Поэтому вода после таких установок, при их грамотном проектировании, изготовлении и эксплуатации, является практически стерильной. С другой стороны – большая поверхность мембран, на которой концентрируются микроорганизмы, органические загрязнения и соли является идеальным местом для их размножения, особенно при наличии на поверхности мембран микрослоя осадка. Размножаясь, микроорганизмы (микрофлора) блокируют поверхность мембраны, ухудшая показатели ее производительности, и могут повреждать разделительный слой, снижая селективность. Особенно эта проблема остра для ацетатцеллюлозных мембран, хотя и ТПК полиамидные тоже нередко страдают.

Для предотвращения биозагрязнения мембранных установок необходимо обеспечивать биологическую чистоту не только мембранных модулей, но и всего технологического тракта предочистки.

Особенно интенсивно осеменение оборудования наблюдается при эксплуатации, сопровождаемой длительными перерывами в работе. При технологических остановках на несколько суток,

например, все фильтры установок водоподготовки для производства соков и водки оказывались осемененными. Для их дезинфекции необходимо проведение комплекса мероприятий, включающих регенерацию и обработку дезинфицирующими составами.

В случае, если система работает лишь время от времени, для предотвращения формирования биологических отложений необходимо запрограммировать автоматическое включение циркуляции потока с частотой от раза в каждые 4 часа простоя в течение 15 мин до раза в сутки на час (в зависимости от температуры окружающей среды).

Удаление образовавшейся биопленки проводится путем санирования мембранной установки. Для дезинфекции могут использоваться биоциды, как окисляющего действия – перекись водорода, надуксусная кислота, так и неокисляющего – как правило, бромсодержащие соединения (например, *DBNPA* – 2,2-дибром-3-нитрилопропионамид), изотиазолин и глютаральдегид.

Несмотря на то, что современные биоциды последнего поколения являются биоразлагаемыми, из-за повышенной токсичности используемых веществ необходима тщательная отмывка установки после санирования, которая может быть совмещена с щелочной химической промывкой для удаления осадков.

Регулярные и своевременные промывки мембранных элементов способствуют сохранению их рабочих характеристик (производительности и селективности) практически неизменными в течение длительного срока эксплуатации (обычно 5–6 лет, а в отдельных случаях – и на протяжении 8–10 лет).

5.4.4. Выбор типа мембран для обессоливания воды

При наличии множества типов и разновидностей мембран для ОО и НФ возникает вопрос их рационального выбора для конкретных условий. Для мембран *FilmTec*, выпускаемых фирмой *DuPont*, представляющих свыше 80% от общего объема мембранных элементов, применяемых в отечественной энергетике, предлагается следующий алгоритм выбора, представленный на рис. 5.35.

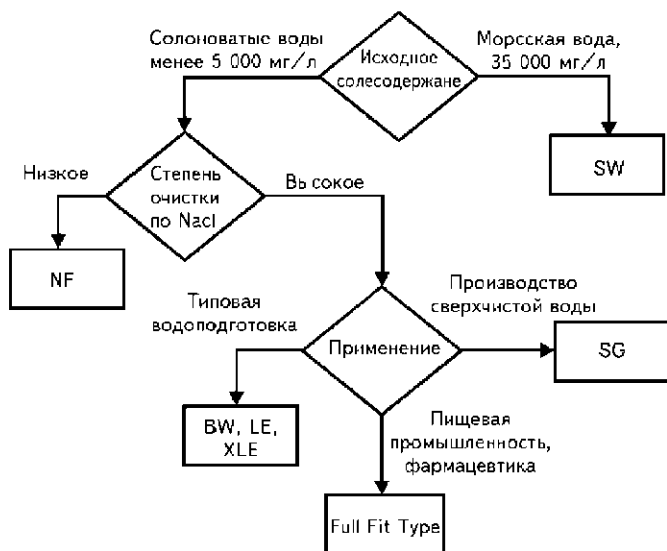


Рис. 5.35. Выбор типа мембран для обессоливания воды

Требования к качеству исходной воды. Для обеспечения длительной стабильной эксплуатации обратноосмотических и нанофильтрационных установок с рулонными элементами необходимо, чтобы вода, поступающая на мембранную установку, соответствовала определенным нормам, устанавливающим предельное содержание в ней компонентов (загрязнений), способных нарушить нормальную работу мембранного элемента. Режим работы элементов должен находиться в пределах параметров, указанных изготовителем.

Исходная вода должна содержать:

- взвешенные вещества по показателю SDI_{15} не более 5;
- нефте- и маслопродукты – в количестве не более $0,1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- железо, алюминий, марганец – в количестве менее $0,1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- микробиологические загрязнения – желательно минимизировать;
- органические загрязнения – желательно минимизировать (считается, что присутствие органики в количестве до $3 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ по ТОС не способно оказывать негативного воздействия на работу рулонных элементов);

– температура подаваемой воды, в зависимости от pH , не должна превышать 30–45°C (см. рекомендации фирм-производителей мембран);

– pH исходной воды должен находиться в пределах 3,5–7,2 для ацетатцеллюлозных мембран и 2,0–12,0 – для полиамидных мембран (см. рекомендации фирм-производителей мембран);

– свободный хлор – менее 0,1 мг·дм⁻³ – для тонкопленочных композитных полиамидных мембран, и не более 0,6 мг·дм⁻³ – для ацетатцеллюлозных мембран.

Взвешенные вещества, присутствующие в питательной воде, представляют серьезную угрозу для работы мембранных элементов: во-первых, крупные частички взвеси могут блокировать каналы между мембранными пакетами, во-вторых, твердые частицы, движущиеся с большой скоростью вдоль поверхности мембраны, способны механически повредить барьерный слой за счет абразивного воздействия. И то, и другое может привести к необратимому повреждению мембранного элемента, поэтому крупные взвеси полностью должны быть отсеяны системами подготовки.

Более мелкие взвеси и коллоиды могут участвовать в формировании осадка на поверхности мембран, препятствующего ее нормальной работе. Поэтому нельзя ограничиться требованиями к качеству воды перед установками ОО и НФ только по содержанию взвешенных веществ.

Осадкообразование, вызванное осаждением компонентов, присутствующих в питающей воде в нерастворенном состоянии (взвесей, коллоидов, высокомолекулярной органики), обозначается термином «засорение» (или, иногда, «отравление», если вызвано, главным образом, органическими компонентами), происходящим от английского «fouling».

Представление о скорости роста гидравлического сопротивления мембранного элемента в результате засорения его рабочей поверхности дает индекс SDI (см. Главу 1). Скорость отложения осадка определяется концентрацией коллоидов в пограничном слое над поверхностью мембраны, которая в силу эффекта концентрационной поляризации зависит от потока через мембрану и гидродинамических условий на ее поверхности, т.е. от рабочей

производительности и гидравлического КПД. По этой причине значение коллоидного индекса в питательной воде определяет допустимые значения этих величин (табл. 5.12, 5.13). Если в питающей обратноосмотической установке в воде превышено значение SDI, рекомендованное в качестве допустимого производителем мембранных элементов, то это может привести к снижению показателей надежности работы установки и резкому росту эксплуатационных затрат.

Таблица 5.12

**Значения допустимого гидравлического КПД элемента
и удельной производительности в л·м⁻²·ч⁻¹
для 8" ОО мембран *FilmTec* типоразмера 8040 в зависимости
от источника воды и значения SDI₁₅ в питающей воде**

Источник воды	Пермеат ОО	Водопроницаемая вода	Поверхностная вода		Столовая вода (отфильтрованные городские стоки)		Морская вода	
					МФ или УФ	Традиционный	МФ или УФ	Открытый водозабор
Метод подготовки								
SDI ₁₅	< 1	< 3	< 3	< 5	< 3	< 5	< 3	< 5
Типовая удельная производительность, л·м ⁻² ·ч ⁻¹	36 43	27 34	22 29	20 27	17 24	14 20	13 20	
Макс. гидравлический КПД	30	19	17	15	14	12	15	13

Таблица 5.13

**Значения допустимой удельной производительности
в л·м⁻²·ч⁻¹ в зависимости от значения SDI в питающей воде,
рекомендуемые разными производителями**

Компания-производитель	SDI ₁₅ < 1	SDI ₁₅ < 3	SDI ₁₅ < 5
<i>DuPont (FilmTec)</i>	36	27	20
<i>Hydranautics</i>	37	24	17

Другим источником загрязнения мембран является повышение содержания малорастворимых солей в концентрате и в пограничном слое над поверхностью мембраны. Уровень содержания солей в концентрате определяется гидравлическим КПД мембранной установки (или элемента), т.е. соотношением потоков пермеата и исходной воды, или фактором концентрирования – отношением расхода питающей воды к расходу концентрата. При типичном значении гидравлического КПД установки 60–75% фактор концентрирования равен 2,5–4, т.е. содержание солей в концентрате увеличивается в 2,5–4,0 раза. Кроме того, в процессе обработки воды методом обратного осмоса (или нанофильтрации) через мембрану происходит преимущественный перенос молекул H_2O , что ведет к концентрационной поляризации и к росту концентрации солей в пограничном слое. Именно в пограничном слое и наблюдается активное образование кристаллов малорастворимых солей с последующим их осаждением на мембрану.

Формирование осадка, образующегося в результате фазового перехода (кристаллизации) веществ, содержащихся в питающей воде в растворенном состоянии, характеризуется термином «отложение» (англ. – scaling). Наиболее часто на практике сталкиваются с образованием осадков, состоящих из несчетных ниже веществ.

Карбонат кальция – наиболее широко распространенное осадкообразующее вещество. Граница его выпадения в осадок с хорошей точностью определяется по индексу насыщения Ланжелье (Langelier Saturation Index – LSI).

$$J_L = pH - pH_{\text{нас}} \quad (5.12)$$

где pH – текущее значение водородного показателя концентрата, $pH_{\text{нас}}$ – значение, соответствующее показателю равновесного насыщения карбонатом кальция.

$$pH_{\text{нас}} = -\lg K_2 + \lg PP_{CaCO_3} - \lg [Ca^{2+}] - \lg [HCO_3^-] - \lg f_1 - \lg f_2, \quad (5.13)$$

где K_2 – константа равновесия второй степени диссоциации угольной кислоты; PP_{CaCO_3} – произведение растворимостей карбоната кальция, $[A]$ – концентрация иона A , f_1 и f_2 – константы активности одно- и двухвалентных ионов. $pH_{\text{нас}}$ зависит от температуры воды, так как имеется существенная соответствующая зависимость констант K_2 и PP_{CaCO_3} .

Знак индекса Ланжелье определяет стабильность воды в отношении образования осадка карбоната кальция.

$J_L > 0$ – раствор имеет тенденцию к образованию осадка,

$J_L = 0$ – раствор нейтральный,

$J_L < 0$ – раствор не склонен к образованию осадка.

Следует отметить, что при расчете J_L необходимо использовать значения величин в концентрации установок ОО или НФ, например:

$$[A] = [A]^{BX} \times CF, \quad (5.14)$$

где $[A]^{BX}$ – концентрация иона А во входящей воде, CF – фактор концентрирования.

В артезианских и морских водах содержание кальция, находящегося в равновесии с бикарбонатными и сульфатными ионами, может быть весьма значительным – до 300–400 мг·дм⁻³ сульфата и карбоната кальция. Помимо концентрирования, формированию отложений карбоната кальция способствует и переход через мембрану в пермеат части свободной углекислоты. В результате углекислотное равновесие в воде сдвигается с образованием избытка карбонатных ионов, которые, реагируя с ионами кальция, образуют малорастворимый карбонат кальция, выпадающий в осадок.

Сульфат кальция является распространенным осадкообразующим веществом. Высокие уровни кальция и/или сульфата кальция могут естественным образом присутствовать в исходной воде или образовываться при работе в режиме с высоким значением гидравлического КПД. Сульфат кальция (гипс) трудно удалять, и его отложения на мембранах обратного осмоса являются более серьезной проблемой, чем отложения карбоната кальция.

Сульфаты бария/стронция редко встречается при обработке поверхностных вод, но присутствует в артезианских; в мире есть несколько районов, где наблюдается высокий уровень этих веществ. Чтобы предотвратить выпадение осадка на обратноосмотических мембранах, также требуется специальный ингибитор.

Кремниевая кислота часто откладывается в связанной форме с трехвалентными ионами, такими как алюминий и железо. Отложение на обратноосмотических мембранах солей кремниевой кислоты, склонных к полимеризации, приводит к формированию трудноудаляемого осадка.

Железо является распространенным загрязнителем. Мелкие частицы оксидов этого вещества или коллоиды смесей оксидов/гидроксидов могут проходить через фильтры предподготовки. Железо в анаэробных условиях (скважины) часто присутствует в форме растворимых солей Fe^{2+} , которые при контакте воды с воздухом затем окисляются до солей Fe^{3+} и гидролизуются, образуя коллоидные растворы. В поверхностных водах железо может присутствовать в виде комплексов с гуминовыми кислотами, эти комплексы дают основной вклад в цветность. Загрязнения железом относительно легко удаляются, но могут способствовать каталитическому окислению полиамидного барьерного слоя.

Соли марганца менее распространены, чем соли железа, и обладают лучшей растворимостью, чем эквивалентные им соли железа, удалять в случае формирования отложений – труднее, являются катализатором окисления полиамида аналогичным железом.

Фосфат кальция встречается все чаще по мере того, как обратный осмос используется для повторного использования воды. Когда растворимость вещества превышена, образуется быстро формирующийся осадок (часто он имеет микроскопические размеры и невидим невооруженным глазом). Фосфат кальция легко удаляется кислотной химической мойкой.

Гидроксид магния может представлять серьезную проблему для мембран обратного осмоса, в случаях необходимости повышения pH (для увеличения селективности по бору, для снижения рисков образования органических отложений).

При неточном технологическом расчете или неправильной эксплуатации могут возникнуть ситуации, когда содержание растворенных веществ в концентрате может достичь предела растворимости, что сопровождается кристаллообразованием в пограничном слое и формированием отложений на поверхности мембран. Кристаллические осадки могут прочно связываться с мембранной поверхностью, ухудшая ее основные разделительные характеристики – производительность и селективность.

Скорость образования отложений (например, сульфатных и карбонатных) зависит от содержания в исходной воде солей жесткости, сульфатов, карбонатов, от величины pH и гидродинамической обстановки над поверхностью мембраны.

Следует отметить, что загрязнение мембран представляет собой комплексный процесс, зависящий от содержания всех нежелательных примесей. Так, выпавшие в осадок частицы взвесей и коллоидов становятся центрами кристаллизации и приводят к интенсификации образования отложений, вызванных малорастворимыми солями. Отложения гидроксидов железа, марганца и алюминия на мембранах не только снижают производительность и селективность, но и катализируют процессы окисления (разрушения) барьерного слоя полиамида. Кроме того, алюминий в виде его соединений с кремнием способен формировать отложения алюмосиликатной структуры, которые склонны к полимеризации, образуя малорастворимые осадки, удаление которых становится весьма непростой задачей.

Другим примером такой комплексности является взаимобусловленность органических отложений и биозагрязнения, что приводит к соответствующим ограничениям на качество питательной воды. Сама по себе органика не представляет непосредственной угрозы для мембран, т.к. осадки и отложения органической природы можно эффективно удалять с поверхности мембран щелочными моющими растворами. Однако присутствие в питающей воде микроорганизмов серьезно осложняет решение данной задачи. Микробы и бактерии, питаясь органическими соединениями на поверхности мембран, активно размножаются, формируют колонии и образуют так называемые биопленки, способные полностью заблокировать поверхность мембраны. К тому же, удаление биопленок является весьма трудоемким процессом, требующим значительных затрат времени, применения специальных реагентов и технологий, и, соответственно, сопровождается существенным ростом эксплуатационных затрат. Анализ опыта эксплуатации мембранных установок свидетельствует, что выполнение требований по минимизации микробиологических загрязнений в питающей воде в сочетании с соблюдением ограничений по органической нагрузке, является наиболее рациональным подходом, нацеленным на оптимизацию затрат при создании и использовании мембранной установки.

Последние из указанных в начале этого раздела ограничений связаны со стойкостью мембран. Так, комплекс ограничений по показателям температуры и pH связан с показателями термиче-

ской и химической стойкости материалов, которые используются при изготовлении мембран. Воздействие сильных окислителей (свободного хлора, озона и др.) вызывает разрушение полиамидного барьерного слоя ТПК мембран, результатом чего являются необратимые нарушения целостности мембраны и ее селективности.

Для выполнения указанных требований необходима предварительная обработка воды перед ее подачей на мембранную установку. В соответствии с изложенным выше, предочистка, как правило, должна включать следующие узлы: механического фильтрования, удаления взвешенных и коллоидных частиц, обезжелезивания, обеззараживания, удаления органики, дехлорирования, системы, предотвращающую отложение солей жесткости. Во многом схема предподготовки воды перед обратным осмосом подобна схемам приготовления воды, применяемым в типовых технологиях водоподготовки. Следовательно, при наличии у потребителя установки, обеспечивающей достижение указанных выше параметров, она может использоваться в целях предподготовки воды для питания мембранной установки.

5.4.5. Промышленные ВПУ с рулонными элементами

Серийно выпускаемые обратноосмотические установки предназначены для очистки вод из подземных и поверхностных источников посредством обессоливания или корректировки солевого состава. Они применяются для снабжения водой заданного качества энергетических и промышленных предприятий.

Установки на восьмидюймовых мембранных элементах относятся к напорным установкам обратного осмоса с горизонтальными напорными корпусами. Совокупность корпусов образует напорный блок установки, расположенный, как правило, на стальной раме. Штуцера каждого мембранного корпуса присоединены к соответствующим коллекторам: исходной воды, фильтра или концентрата. Для контроля целостности мембранных элементов на каждом корпусе с обеих его сторон расположены два пробоотборника фильтра.

Отметим, что в последние годы появились морские опреснительные установки, в которых применяются шестнадцатидюймовые ($D_y = 400$ мм) мембранные рулонные элементы с верти-

кальным расположением напорных корпусов, которые одновременно выполняют функции несущего каркаса конструкции рамы.

Исходная вода направляется повышающим насосом через коллектор внутрь каждого корпуса. Давление воды в мембранном блоке поддерживается регулируемыми дросселями, а контроль давления, расходов воды и качества фильтрата на выходе из установки осуществляется соответствующими средствами КИП. Управление установками возможно в ручном или автоматическом режимах.

Автоматизация работы установок обеспечивается промышленным контроллером в следующих технологических режимах:

- режим подготовки к производству;
- режим производства чистой воды;
- режим ожидания;
- режим химической мойки мембранного блока.

Основные конструкционные материалы. Рама мембранного блока изготавливается обычно из нержавеющей или покрытой антикоррозийными составами стали. Высоконапорные трубопроводы и запорно-регулирующая арматура установок изготавливаются из нержавеющей стали. Необходимо внимательно контролировать марки сталей, используемых для изготовления трубопроводов и арматуры для напорной части, во избежание неприятных сюрпризов при эксплуатации. Низконапорные трубопроводы и коллекторы изготавливаются обычно из поливинилхлорида (ПВХ). При необходимости могут быть использованы и другие материалы.

Комплектность поставки. Все оборудование устанавливается на общей раме; у крупногабаритных установок большой производительности отдельные узлы могут размещаться на индивидуальных рамах. Точное количество, состав и габаритные размеры отдельных узлов определяются при проектировании с учетом конкретных условий эксплуатации.

Типовая поузловая комплектация установки:

- блок микрофильтрации;
- насосная станция;
- мембранный блок;
- средства КИП и А;

- станция химической мойки;
- обвязка из трубопроводов с арматурой.

Дополнительное оборудование:

- станция дозирования ингибитора солесотложений;
- станция дозирования метабисульфита натрия;
- станция дозирования биоцида (-ов);
- насосная станция между каскадами/ступенями;
- станция определения индекса SDI_{15} ,
- промежуточная емкость для пермеата между ступенями.

Состав блока автоматического управления (тип контроллера, наличие верхнего уровня, количество передаваемых сигналов и т.д.) обычно определяется по согласованию с Заказчиком, также, как и выбор дополнительного оборудования.

Технические характеристики одного из типовых рядов установок ОО серии «ДВС-М» производства, например, НПК «Медиана-Фильтр» представлены в табл. 5.14.

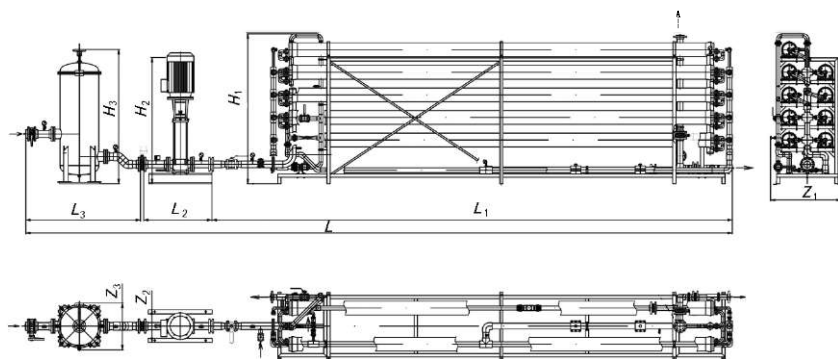
Таблица 5.14

Технические характеристики ОО установок серии ДВС-М

Обозначение модели	Производительность по filtrату, $m^3 \cdot \text{ч}^{-1}$	Электрическая мощность насосов, кВт при $t = 10/25 \text{ } ^\circ\text{C}$,	Потребление исходной воды, $m^3 \cdot \text{ч}^{-1}$	Сброс концентрата, $m^3 \cdot \text{ч}^{-1}$
ДВС-М/150-8-6	5,5	7/4	7,3	1,8
ДВС-М/150-8-12	11	11/6	15	4
ДВС-М/150-8-15	14	14/8	19	5
ДВС-М/150-8-18	16	16/9	21	5,5
ДВС-М/150-8-36	32	27/15	43	11
ДВС-М/150-8-54	50	44/24	67	17
ДВС-М/150-8-72	65	56/31	87	22
ДВС-М/150-8-90	81	69/38	108	27
ДВС-М/150-8-108	100	88/49	133	33
ДВС-М/150-8-126	115	100/55	153	38
ДВС-М-150-8-144	130	112/62	173	43
ДВС-М-150-8-162	150	132/73	200	50

Компоновка и габариты ДВС-М/150-8-54 производительностью $50 m^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ приведены на рис. 5.36, состав и устройство – на рис. 5.37. Установка представляет собой раму из нержавеющей стали

на которой размещены микрофильтры $\Phi 1$, $\Phi 2$, насос высокого давления $H1$, блок обратноосмотических мембран, ротаметры $F1$, $F2$, $F3$, щит управления, регулирующие вентили и клапаны.



Габаритные размеры

Тип установки	L , мм				H , мм			Z , мм			Масса, кг		
	L	L_1	L_2	L_3	H_1	H_2	H_3	Z_1	Z_2	Z_3	M_1	M_2	M_3
ДВС-М/150-8-54	11000	8050	1050	1800	2350	2050	2100	1100	510	750	2000	510	500

Рис. 5.36. Обратносмотическая установка серии ДВС-М/150-8-54

Технические характеристики установки обессоливания воды обратным осмосом:

- марка – ДВС-М/150-4;
- режим работы – автоматический с выключением при снижении давления питающей воды или повышении давления на выходе установки;
- производительность: номинальная – $0,7 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ при $10 \text{ }^\circ\text{C}$; максимальная – до $1,25 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- габариты, мм: ш×д×в – $750 \times 800 \times 1800$;
- регенерация мембран в ручном режиме при повышении перепада давления, снижении производительности или снижении качества фильтрата;
- масса установки – 180 кг;
- рабочее давление на мембранном блоке – 10–12 атм;
- максимально допустимое давление для мембранных элементов – 18 атм;

- максимально допустимый перепад давлений (на один мембранный элемент) – не более 1 атм;
- рабочий диапазон pH – 2–11;
- диапазон pH при химической мойке и санировании (30 мин) – 1–13;
- установленная мощность – 2,2 кВт;
- степень обессоливания входной воды – 98%.

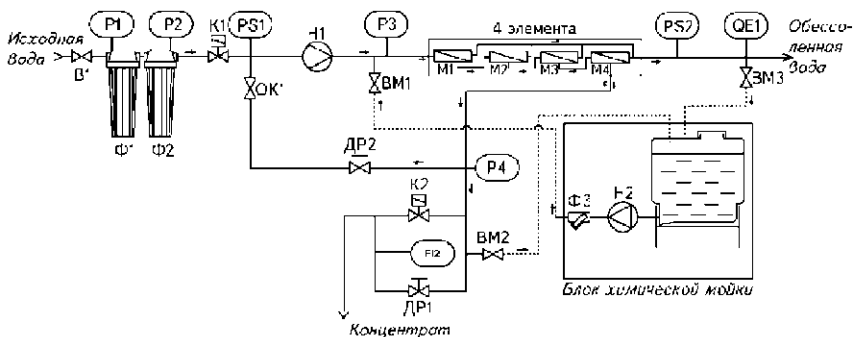


Рис. 5.37. Технологическая схема обратноосмотической установки ДВС-М/150-4

5.4.6. Работа обратноосмотической установки

В состав установки ДВС-М/150-4 входят: блок микрофльтрации, мембранный блок, блок управления работой установки и контроля качества воды, блок химической мойки и регенерации, контрольно-измерительные приборы, запорно-регулирующая арматура (рис. 5.37.).

Предварительно подготовленная вода, соответствующая требованиям к воде для установок ОО, подается на блок предварительной очистки, состоящий из фильтров Ф1 с рейтингом 20 мкм и Ф2 с рейтингом 5 мкм и удаляющий из воды взвешенные нерастворимые частицы размером более 5 мкм. Степень загрязнения фильтрэлемента определяется по перепаду давления на манометрах $P1$ и $P2$.

Далее вода поступает на повышающий насос $H1$. Под давлением, создаваемым насосом $H1$ (в зависимости от типа установ-

ленных мембран – около 10–12 атм или 14–16 атм), вода проходит через мембранный блок, где происходит разделение потока исходной воды на пермеат и концентрат.

В данной конструкции используются от 1 до 4 мембранных элементов типа *ВW30* типоразмера 4040, размещенных в индивидуальных мембранных корпусах из нержавеющей стали. Мембранные модули включены последовательно по концентрату – т.е. концентрат с первого модуля поступает на второй, где из него дополнительно извлекается пермеат, затем на третий и четвертый. Это даст возможность существенно сократить расход подготовленной исходной воды и объем сбрасываемого концентрата. Так, при одинаковом давлении воды на входе в мембранный блок поток концентрата по отношению к потоку фильтрата приблизительно составит:

- 4–5 для ДВС-М/150-4-1 с одним модулем
- 2–3 для ДВС-М/150-4-2 с двумя модулями
- 2 для ДВС-М/150-4-3 с тремя модулями
- 1,8–2 для ДВС-М/150-4-4 с четырьмя модулями

Концентрат частично направляется на вход насоса по петле рециркуляции, а остальная его часть сливается в дренаж (канализацию).

Рециркуляция концентрата, расход которого регулируется дросселем Др2, позволяет дополнительно сократить потребность в исходной воде при незначительном ухудшении качества очищенной воды. В этом случае расход концентрата от объема фильтрата составляет:

- 2,5 для ДВС-М/150-4-1
- 1–1,5 для ДВС-М/150-4-2
- 0,75–1 для ДВС-М/150-4-3
- 0,6–0,75 для ДВС М/150-4-4

Установка рабочего режима производится дросселем концентрата Др1, которым регулируется рабочее давление на мембранном блоке.

Очень важным для обеспечения максимальной продолжительности эксплуатации обратноосмотических элементов является наличие так называемой фазы гидравлической промывки мембранного блока, проводимой перед началом производства чистой воды, и периодически – в течение рабочего режима очистки, с ин-

тервалом в 1 ч. Быстрая гидравлическая промывка осуществляется путем открытия клапана К2, расположенного параллельно дросселию Др1. Вследствие этого резко возрастает поток воды через мембранный блок в линии концентрата и падает рабочее давление на мембранах. Длительность гидравлической промывки составляет 10–60 с.

Пермеат, т.е. обессоленная вода, поступает в накопительную емкость. Его качество контролируется по показаниям датчика электропроводности QЕ1. При несоответствии качества заданному, контроллер включает режим промывки мембран.

При необходимости внеочередную гидравлическую промывку можно провести вручную, полностью открыв дроссель концентрата Др1.

Блок автоматического управления работой установки и контроля качества воды. Блок управления реализован на электронном программируемом контроллере, который позволяет максимально автоматизировать процесс получения очищенной воды. Блок включает встроенные кондуктометры, к нему подсоединены датчики давления, сухого хода, температуры и исполнительные электромагнитные клапаны.

На экране монитора контроллера отображаются величины значений электропроводности, температуры, состояние насосов, клапанов и т.д. Также по сообщениям в бегущей строке (в автоматическом режиме работы) можно судить о фазе работы установки и наличии аварийных ситуаций.

Блок химической мойки и регенерации. В процессе эксплуатации мембраны загрязняются отложениями солей жесткости, коагулировавшими коллоидами и органическими соединениями, что влечет за собой снижение производительности и ухудшение качества получаемого пермеата. Для устранения этих отрицательных явлений периодически производится химическая мойка мембран. Для ее проведения все промышленные установки комплектуются стационарным модулем промывки. Он содержит емкость, насос, подогреватель, микрофильтр и систему запорных кранов, комплект дополнительных шлангов для подключения блока мойки к мембранному блоку.

Применяются разные виды кислотных растворов (все они используются при температуре 30–45°C):

- для удаления с поверхности мембран минеральных загрязнений (CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4); pH рабочего раствора 2,2–2,3; эффективность отмывки контролируется по динамике изменения pH моющего раствора; отмывка считается завершенной, когда pH моющего раствора стабилизируется, но при этом не будет превышать 3,4;

- для удаления с поверхности мембран минеральных загрязнений, содержащих соединения железа. pH рабочего раствора 2,2–2,3; отмывка считается завершенной, когда pH моющего раствора не будет превышать 3;

- для удаления с поверхности мембран минеральных загрязнений, включающих соединения железа на основе фосфорорганических кислот. pH рабочего раствора 1,6–1,7; отмывка считается завершенной, когда pH моющего раствора не будет превышать 3,0.

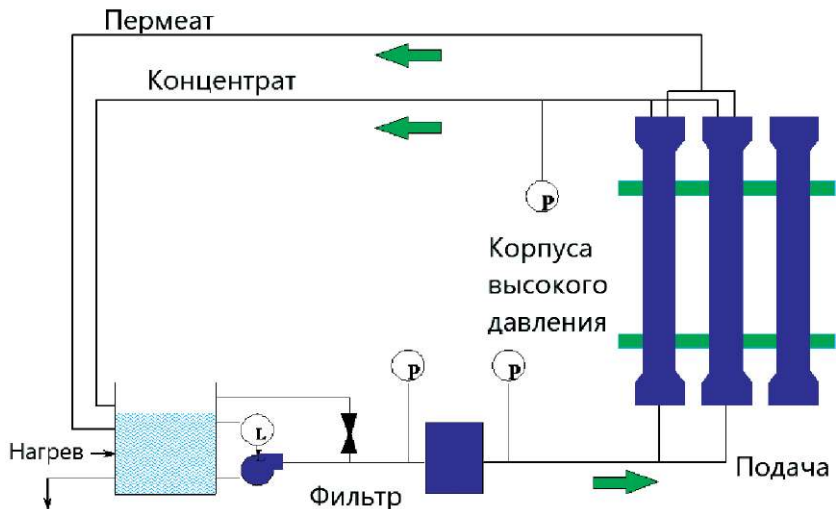
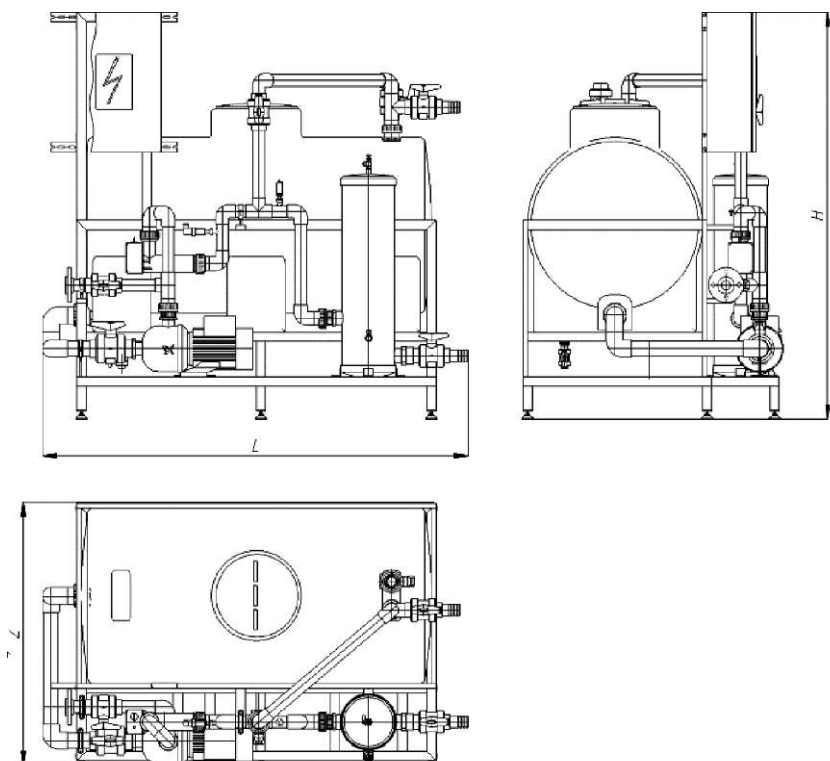


Рис. 5.38. Принципиальная схема блока химической мойки для установок ОО



Наименование	Масса, кг	L	H	Z
БХМ ДВС – М/150-8-6	150	1830	1740	1130

Рис. 5.39. Габариты блока химической мойки для установок серии ДВС-М/150-8-6-(18)

Щелочной раствор, содержащий неорганические комплексообразователи, используется для удаления с поверхности мембран илистых, биологических и органических загрязнений. pH рабочего раствора 12,2–12,5. Отмывка считается завершенной, когда pH будет превышать 10,5.

Щелочной раствор с исходным pH 11,0–11,25 используется для удаления загрязнений, включающих соединения кремния. Отмывка считается завершенной, когда pH моющего раствора стабилизируется, но при этом будет превышать 10.



Рис. 5.40. Внешний вид блока химической мойки для промышленных установок серии ДВС-М/150-8-54

Как правило, цикл обработки моющим составом состоит из нескольких операций, включающих: нагревание раствора, циркуляционную промывку раствором реагента в течение от 20–30 мин до суток, выдержку мембранных элементов в моющем растворе от 20 мин до нескольких часов, его дополнительную рециркуляцию в течение 15–20 мин и отмывку установки от остатков раствора очищенной водой. Такой цикл проводится для каждого из применяемых химических агентов.

5.4.7. Способ повышения надежности эксплуатации и сокращения затрат при эксплуатации мембранных установок с ролонными нанофильтрационными и обратноосмотическими элементами

По механизму образования указанные осадки традиционно подразделяются на две группы:

– осадки, формируемые частицами твердой фазы, присутствовавшими в исходной воде в нерастворенном состоянии (взвешенные вещества, коллоиды, вирусы и бактерии); в этом случае осадок является результатом «засорения» поверхности мембраны и механизм его образования характеризуется англоязычным термином «fouling»;

– осадки, состоящие из малорастворимых соединений и образующиеся в результате фазового перехода (т.е. кристаллизации из раствора при достижении им состояния пересыщения); для определения механизма образования осадка в последнем случае используют термин «отложение» («scaling»).

Рисунок 5.41 дает представление о видах загрязнений, отлагающихся на поверхности обратноосмотических (ОО) и нанофильтрационных (НФ) мембран при эксплуатации. Следует отметить, что «засорению» наиболее подвержены мембранные элементы, расположенные в головной части мембранного модуля, а «отложения» наиболее интенсивно формируются в хвостовых мембранных элементах.



Рис. 5.41. Загрязненные рулонные мембранные элементы:
а) внешний вид, б) после вскрытия (аутопсии)

В процессе эксплуатации на поверхности рулонных мембранных элементов происходит формирование отложений, которые в головных элементах состоят, главным образом, из взвешенных в обрабатываемой жидкости нерастворимых твердых частиц и коллоидов, а в хвостовых элементах – из малорастворимых соединений, образующихся в процессе кристаллизации из пересыщенных растворов. Такое осадкообразование приводит к резкому снижению производительности мембранной установки или качества пермеата. Если не принимать специальных мер, то отложения на поверхности мембран накапливаются в процессе эксплуатации постепенно и способны формировать такие осадки, для

удаления которых приходится разрабатывать специальные программы химической мойки, подбирая реагенты и определяя условия для их применения или, в случае при необратимого загрязнения, вообще заменять мембранные элементы.

Для проведения работ по подбору реагентов надо выключать действующую установку, извлекать из нее мембранные элементы, заменяя их новыми, а извлеченные элементы подвергать вскрытию и анализировать образовавшиеся депозиты. Как правило, в мембранных модулях, применяемых для промышленных установок, используются от 5-ти до 8-ми так называемых 8-и дюймовых мембранных элементов (диаметром 200 мм и длиной 1000 мм). С учетом того, что стоимость каждого из таких элементов может составлять от 300 до 1000 долларов США (а их совокупность – 20–25% от стоимости всей мембранной установки), а также убытков от простоя оборудования во время операций по замене мембранных элементов и выводу установки на рабочий режим, такие мероприятия сопряжены с ощутимыми затратами для потребителя.

Критериями, позволяющими судить о формировании отложений на поверхности мембран в рулонных элементах УОО или УНФ, являются:

- снижение селективности,
- снижение производительности,
- увеличение перепада давления в линии концентрата.

Считается, что если проводить промывки мембранных установок с использованием химических реагентов при достижении отклонений указанных выше показателей от «нормализованных» значений не более, чем на 10–15%, то минимизируются риски необратимого загрязнения мембран. Под «нормализацией», как уже отмечалось выше, подразумевается «приведение» условий эксплуатации оборудования к пусковым характеристикам установок с новыми элементами при заданном рабочем давлении и температуре.

На практике далеко не всегда удается отследить момент, когда нормализованные показатели приблизились к установленному 15%-ому пределу, из-за чего увеличивается риск формирования необратимых загрязнений. Данная проблема особенно актуальна для новых УОО и УНФ, а также установок, в которых осуществлена замена мембранных элементов.

Кроме того обязательно возникает необходимость решения задачи по оптимизации процедуры промывки, как с точки зрения выбора самих моющих растворов, так и с позиций определения режимно-технологических параметров их применения.

Особенно усложняется рассматриваемая задача при эксплуатации установок, исходная вода для которых забирается из поверхностных источников или для случаев, когда в процессе эксплуатации приходится переходить на ингибитор другого производителя.

Наиболее достоверная картина состояния мембран в рулонных элементах может быть получена только при проведении аутопсии, т.е. извлечения мембранных элементов из установки, их вскрытия, анализа отложений и подбора/разработки эффективных и экономичных способов очистки мембранной поверхности.

Очевидно, что процедура аутопсии сопряжена с трудоемкими операциями и ощутимыми затратами, в том числе и по причинам, обусловленным заменой мембранных элементов, простоями оборудования и последующим выводом его на эксплуатационные режимы.

Полезная модель по патенту РФ № 141347 (ПМ) позволяет модернизировать УОО и УНФ, работающие на основе рулонных обратноосмотических или нанофильтрационных мембран.

Модифицированная схема установки (рис. 5.41) позволяет заблаговременно обнаруживать формирование отложений, определять природу загрязнений, разрабатывать мероприятия по их устранению и осуществлять химические промывки в прерывном режиме, гарантированно очищая мембраны, экономя реагенты и увеличивая межпромывочные интервалы.

Требуемый технический результат достигается за счет оснащения УОО и УНФ двумя дополнительными мембранными элементами бытового класса, один из которых устанавливается параллельно головному рабочему модулю на трубопроводе исходной воды, а второй – последовательно относительно хвостового модуля на концентратном трубопроводе.

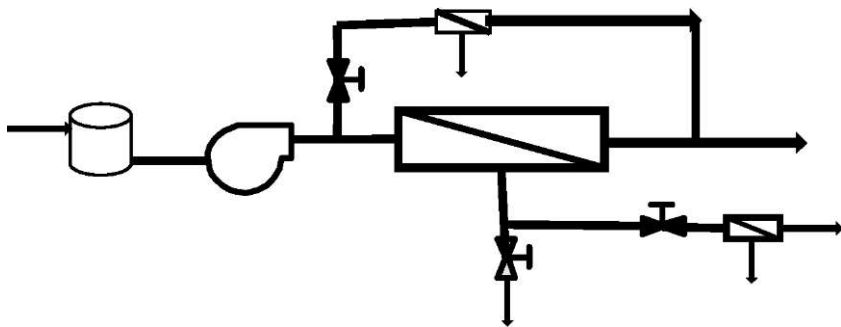


Рис. 5.42. Принципиальная схема установки по патенту РФ на ПМ № 141347

Использование патента РФ на ПМ № 141347 позволяет:

- определять характер загрязнений и разрабатывать программы по их удалению в превентивном режиме без вывода установки из эксплуатации;
- резко сократить издержки, связанные с заменой промышленных мембранных элементов и простоями основного оборудования;
- существенно снизить расходы, ассоциированные с проведением аутопсии и анализов
- минимизировать затраты в случае необходимости поиска альтернативных вариантов реагентов (ингибиторов солеотложений, биоцидов, растворов для химической промывки) в условиях эксплуатации промышленных установок, а также оперативно проверять их эффективность.

5.5. Технология и оборудование для вибрационного мембранного разделения

Стандартные решения при применении технологий мембранного разделения (НФ и ОО) в подавляющем большинстве случаев основаны на использовании в оборудовании рулонных (или, как их еще называют, спиральнонамотанных) элементов. Установки мембранного разделения с рулонными элементами (МРРЭ) предъявляют очень жесткие требования к качеству посту-

пающей на них воды, а, следовательно, требуют тщательной подготовки. Так в воде, поступающей на установки нано-фильтрации и обратного осмоса с РЭ, рекомендуемое значение показателя SDI_{15} (индекса плотности осадка, или коллоидного индекса) не должно превышать 5, жестко лимитируются уровни содержания нефте- и маслопродуктов (в пределах $0,1 \text{ мг/дм}^3$), железа и марганца, предъявляются требования по минимизации количеств органических и микробиологических загрязнений.

Необходимость соблюдения указанных выше рекомендаций приводит к существенным затратам на стадии подготовки перед установками МРРЭ, что в свою очередь сказывается как на росте эксплуатационных расходов на обработку воды, так и капитальных затрат при создании установки. К тому же могут возникать сложности со сбросом стоков (концентрата), содержащих ингибиторы процессов солеотложения.

Альтернативным решением, позволяющим эффективно использовать достоинства процессов НФ и ОО, является технология вибрационного мембранного разделения (ВМР). Она практически не требует подготовки воды перед ее подачей на мембранные элементы и тем самым резко снижает уровень эксплуатационных расходов, а также капитальных затрат, ассоциированных с созданием установки (строительство зданий и инженерных коммуникаций, оборудование для стадии подготовки).

Чтобы получить представление о факторах, определяющих эффективность применения установок ВМР, обратимся к рис. 5.43 и 5.44.

В РЭ режим течения жидкости всегда ламинарный. Благодаря тангенциальному движению жидкости происходит перемешивание в ядре потока, а пограничный слой на поверхности мембран сохраняется практически неподвижным и не подвергается перемешиванию. Поэтому даже в условиях фильтрования из тангенциального потока в пограничном слое концентрационная поляризация достигает своих максимальных значений, что приводит к созданию условий благоприятных для формирования на поверхности мембран отложений (рис. 5.43).

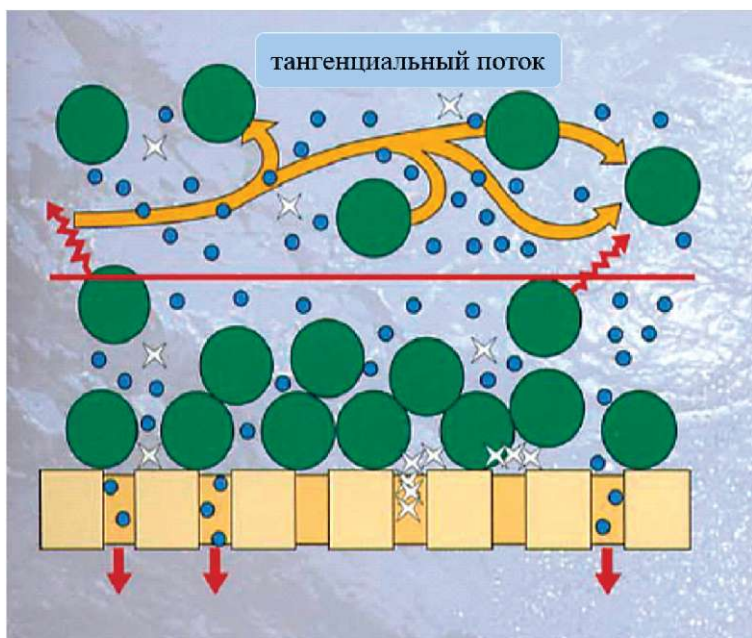


Рис. 5.43. Состояние пограничного слоя в РЭ при режиме фильтрации из тангенциального потока

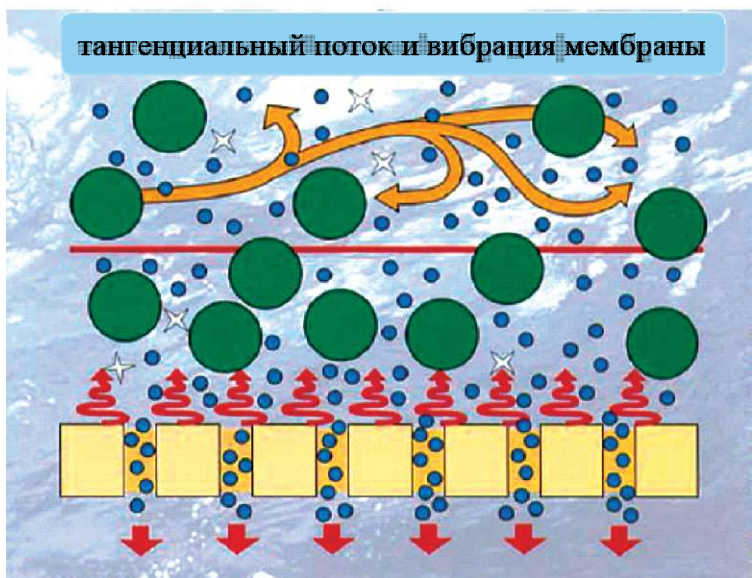


Рис. 5.44. Состояние пограничного слоя на поверхности мембраны в условиях ВМР

Применение технологии ВМР позволяет обеспечить эффективное перемешивание в первую очередь именно в пограничном слое (рис. 5.43). При колебательном движении мембраны в горизонтальной плоскости на ее поверхности под действием сил вязкого трения возникают усилия сдвига, которые приводят к нарушению стабильности пограничного слоя и его активному перемешиванию с тангенциально движущейся жидкой фазой. В результате снижается негативное воздействие эффекта концентрационной поляризации и минимизируются риски образования отложений на поверхности мембран.

Для реализации ВМР применяется вибропривод (рис. 5.45), включающий электродвигатель с установленным на его валу эксцентрик 1, балансировочную плиту 2, основание 3 (на котором размещается мембранный модуль – на схеме не изображен) и торсионной пружины 4, передающей колебания от эксцентрика основанию. Мощность электродвигателя привода может составлять до 15 кВт.

Принципиальная технологическая схема установки ВМР и конструкция мембранного модуля показаны на рис. 5.46. Как для любого другого оборудования, в котором реализуется принцип фильтрации из тангенциального потока, характерной особенностью установок ВМР является формирование потоков пермеата и концентрата на выходе из установки из единственного потока исходной жидкости, поступающей на обработку. Мембранный модуль для ВМР представляет собой набор из плоских порфорированных дисков, помещенный в цилиндрическую обечайку, оснащенную плоскими крышками со штуцерами для ввода и вывода жидкости. С обеих сторон каждого диска закрепляется листовая мембрана. Канал, образованный отверстиями в центральной части дисков, служит для отвода пермеата, а каналы из перфораций в периферийных зонах – для распределения исходной жидкости и отвода концентрата.

В процессе работы обеспечиваются условия, при которых достигается резонансное состояние системы. Амплитуда колебаний дисков в мембранном модуле, закрепленном на основании, в состоянии резонанса достигает 25 мм при частоте 50–55 Гц. При этом происходит активное перемешивание содержимого в междисковом пространстве, благодаря которому создаются условия, препятствующие образованию отложений на поверхности мембран.

Следствиями последнего обстоятельства являются:

- возможность обработки исходных жидкостей с высоким содержанием взвешенных веществ непосредственно на установках ВМР (без предочистки);
- отсутствие необходимости применения ингибиторов солеотложения в процессах нанофильтрации и обратного осмоса;
- возможность достижения высоких значений гидравлического к.п.д. (отношение расхода пермеата к расходу исходной жидкости, выраженное в процентах) при использовании единственного модуля ВМР.

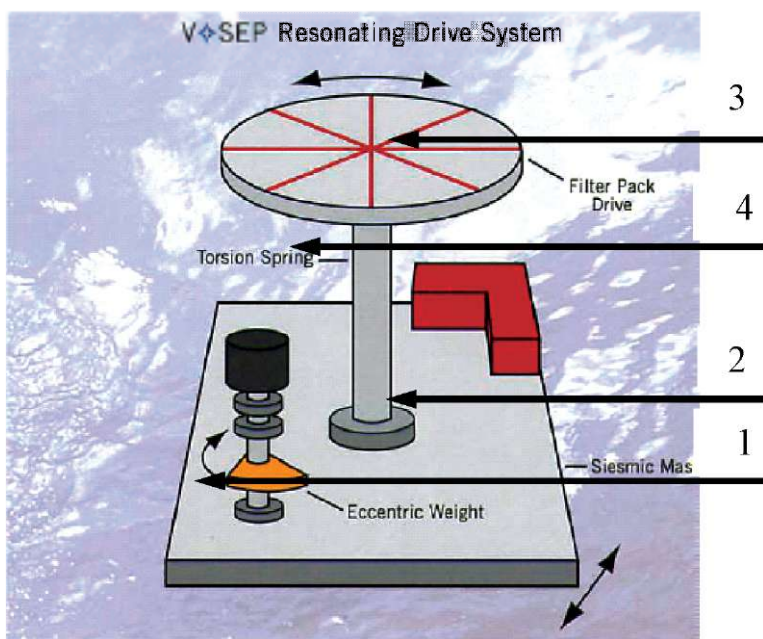


Рис. 5.45. Схема вибропривода для установки ВМР

В качестве наглядной иллюстрации возможностей установок ВМР предлагается рис. 5.47, где приведены визуальные характеристики качества пермеата (а) и концентрата (б) после обратноосмотической установки ВМР. Подобная сметанообразная консистенция концентрата недостижима при использовании любой другой из известных на сегодняшний день технологий обратноосмотического разделения!

На рисунке 5.48 представлены общие виды: мембранного модуля ВМР с приводом на раме (а) и установки ВМР в условиях действующего производства (б).

Технология ВМР активно применяется на практике в течение последних 25 лет и на сегодняшний день в 25 странах мира успешно эксплуатируются около 300 установок, оснащенных ультра-, нано-фильтрационными и обратноосмотическими мембранами.

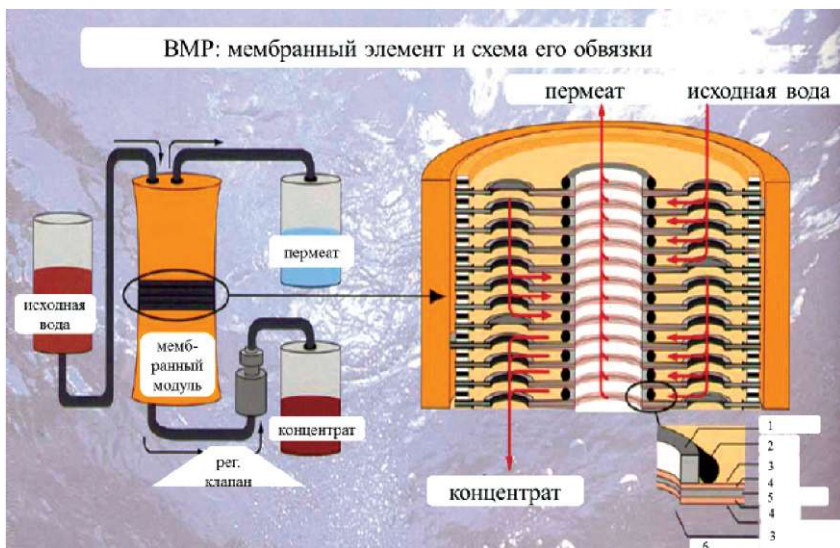
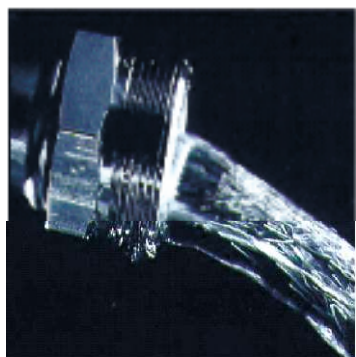


Рис. 5.46. Принципиальная технологическая схема установки ВМР и конструкция мембранного модуля



а)



б)

Рис. 5.47. Пермеат (а) и концентрат (б) после обратноосмотической установки ВМР

Высота цилиндрической обечайки промышленного модуля может варьироваться в пределах 0,38–2,14 м, а площадь активной поверхности мембраны в модуле ВМР составляет до 120 м². В составе установок модули могут подключаться как по параллельным, так и по последовательным схемам, производительность единичного модуля по пермеату составляет 5–25 м³·ч⁻¹. По опыту эксплуатации срок службы мембранного модуля в самых тяжелых условиях эксплуатации (обработка стоков) составляет не менее 3 лет. При этом рабочая температура составляет до 60°С, значение гидравлического к.п.д. – 85–99%, отсутствует потребление ингибиторов солеотложения, значение удельного съема пермеата с единицы поверхности активной мембраны лежит в пределах 40–70 л·м⁻² ч⁻¹. Для сравнения: предельно допустимое значение аналогичного показателя для РЭ при использовании обратноосмотического пермеата в качестве исходной воды составляет (в соответствии с рекомендациями производителя мембран и РЭ *Filmtec* – компании *Dow Chemical*) не более 37 л·м⁻² ч⁻¹.



Рис. 5.48. Мембранный модуль ВМР с приводом на раме (а) и установка ВМР (б)

Приведенная табл. 5.15 дает представление о возможностях ВМР при обработке нефтесодержащих вод (стоков при нефтедобыче). В рассматриваемом случае использовались модули с нанофильтрационными мембранами, рабочее давление на установке ВМР составляло 15 бар и обеспечивался гидравлический к.п.д. 92%.

Таблица 5.15

Пример обработки сточных вод нефтедобычи

Показатель	Единицы измерения	Значение	
		исходная вода	пермеат
Нефтепродукты	мг·дм ⁻³	635	Не обнаружено
Взвешенные твердые вещества	мг·дм ⁻³	2080	Не обнаружено
Соле содержание	мг·дм ⁻³	8230	1640
рН		10	10
Эл. проводимость	мкСм·см ⁻¹	-	2620 μS
ХПК	мгО ₂ ·дм ⁻³	46000	22000
Температура	°С	28	28

Несомненными достоинствами технологии и установок ВМР следует признать:

- исключительную компактность;
- высокое значение гидравлического к.п.д.;
- низкие эксплуатационные расходы;
- экономичность (энергосбережение);
- простоту обслуживания;
- постоянство и качество разделения (очистки);

В заключение приведем перечень основных областей применения, в которых успешно эксплуатируются установки ВМР:

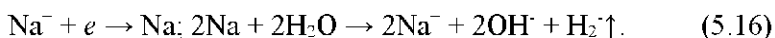
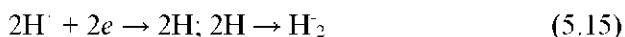
- опреснение концентрата обратноосмотических установок с РЭ;
- очистка стоков полигонов захоронения промтоходов;
- переработка барды в спиртовых производствах;
- переработка стоков животноводческих хозяйств (в первую очередь свиноферм);
- очистка вод в нефте-газодобыче;

- очистка стоков прачечных с целью их повторного использования;
- переработка стоков целлюлозно-бумажной отрасли;
- промывка и концентрирование красок и пигментов;
- гидрометаллургия;
- очистка жидких радиоактивных отходов;
- очистка растворов в процессах химической технологии;
- микроэлектроника;
- водоподготовка.

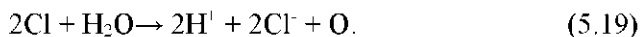
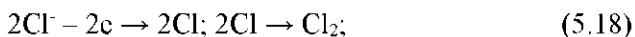
5.6. Технология электродиализа

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 отрицательному заряженному катоду, а анионов – к аноду. При контакте ионов с соответствующими электродами протекают следующие реакции:

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 – анионитную, пропускающую только анионы, что исключит перенос ионов H^+ и OH^- , образующихся у электродов, то объем ячейки будет разделен на три камеры. В этом случае в катодную камеру из средней могут проходить только катионы,

движущиеся к катоду, а в анодную – только анионы, движущиеся к аноду. Концентрация ионов в средней камере будет уменьшаться, т.е. вода станет менее минерализованной, а в приэлектродных камерах она будет увеличиваться.

Теоретическое количество электричества $Q_{\text{теор}}$, расходимого на перенос 1 г-экв вещества по закону Фарадея равно 26,8 А·ч или 96491 Кл, а количество электричества, А·ч, необходимого для деминерализации 1 м³ воды от концентрации C_1 до концентрации C_2 (г-экв·м⁻³), будет определяться по формуле:

$$Q_{\text{теор}} = (I \cdot t)_{\text{теор}} \cdot (C_1 - C_2), \quad (5.20)$$

где I – сила тока, пропускаемого через раствор, А; t – время, ч.

На практике при реализации электродиализа наблюдаются потери напряжения на преодоление омических сопротивлений в ячейках и на электродах, поэтому потребляемое фактическое количество электричества превышает теоретическое. Степень совершенства электродиализа характеризуется *коэффициентом выхода по току* η_b , выражаемого как:

$$\eta_b = \frac{(I \cdot \tau)_{\text{теор}}}{(I \cdot \tau)_{\text{факт}}}, \quad (5.21)$$

Значение η_b 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 омическое 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. 5.49), 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. 5.9), теряет ионы примесей, т.е. обессоливается. В нечетных камерах вода обогащается солями. Обессоленная вода и концентрат (рассол) собираются и отдельно выводятся из аппарата.

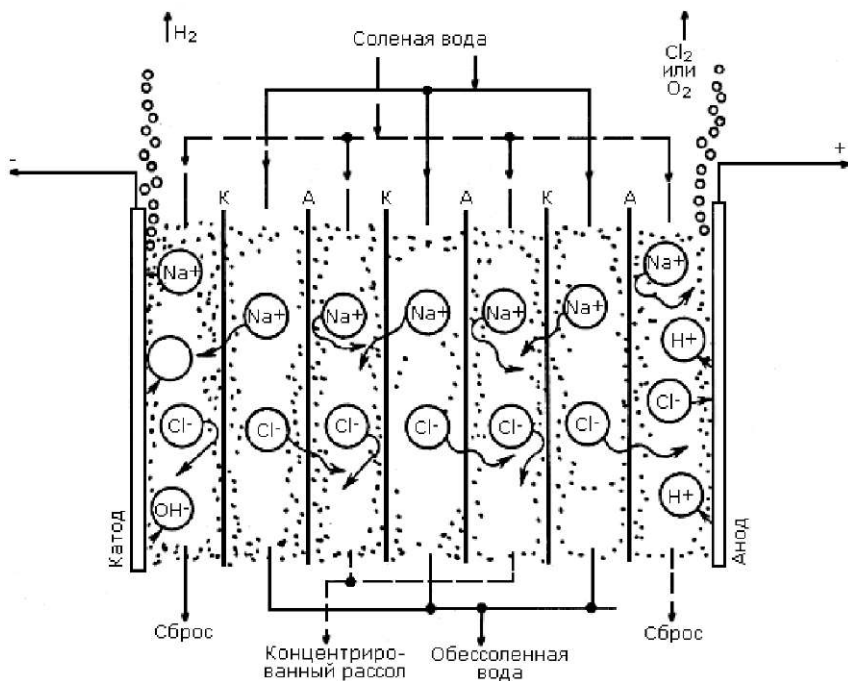


Рис. 5.49. Схема многокамерного электродиализатора:

К – катионитная мембрана, пропускающая только катионы;

А – анионитная мембрана, пропускающая только анионы

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 таблице 5.16 приводятся характеристики некоторых отечественных мембран, причем мембраны, изготовленные из катионита, имеют обозначение МК, а из анионита – МА.

Серьезным препятствием для глубокого обессоливания воды в технологии 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. Экспериментально показано, что при концентрации солей в камерах обессоливания ниже $200\text{--}300\text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ резко возрастает расход энергии, что ограничивает глубину обессоливания воды указанными пределами.

Таблица 5.16

Характеристики ионообменных мембран

Марка мембраны	Размер, мм	Селективность в 0,1 н растворе NaCl	Удельное электрическое сопротивление 1 н раствора 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

Ограничение плотности тока при электродиализе связано с явлением *концентрационной поляризации*, возникающей 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 концентрации около отдающей стороны (рис. 5.50). Существует такая плотность тока, называемая предельной, при которой концентрация переносимого иона около принимающей стороны мембраны снижается до 0 и начинается перенос ионов H^+ и OH^- , образовавшихся при электролизе воды. Этот процесс вызывает перерасход электроэнергии, не снижая солесодержания воды, и приводит 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, переполусовку напряжения, попеременный пропуск воды через обессоливающие и рассольные камеры.

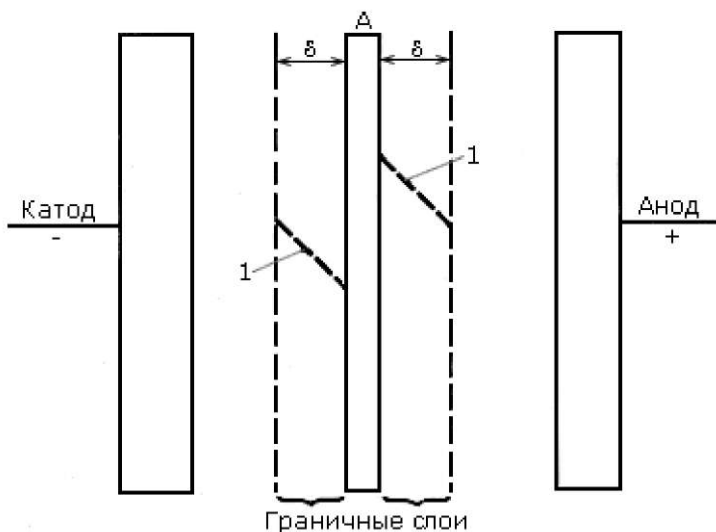


Рис. 5.50. Схема возникновения концентрационной поляризации на анионитной мембране:

A – анионитная мембрана, пропускающая только анионы; δ – толщина граничного слоя воды; 1 – концентрация анионов

Электродиализные аппараты конструируются по типу фильтр-пресса (рис. 5.51) и включаются в схему водоприготовления последовательно или параллельно в зависимости от условий применения. Чередование обессоливающих и рассольных камер обеспечивается рамками-прокладками из диэлектрика (паронит, полиэтилен и т.п.) 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 с тем, чтобы свести к минимуму возможность образования осадков в камерах из взвешенных частиц; подвергнутых 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 не менее $50 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ по каждому, присутствие которых приводит к «отравлению» мембран, т.е. к снижению их электрической проводимости.

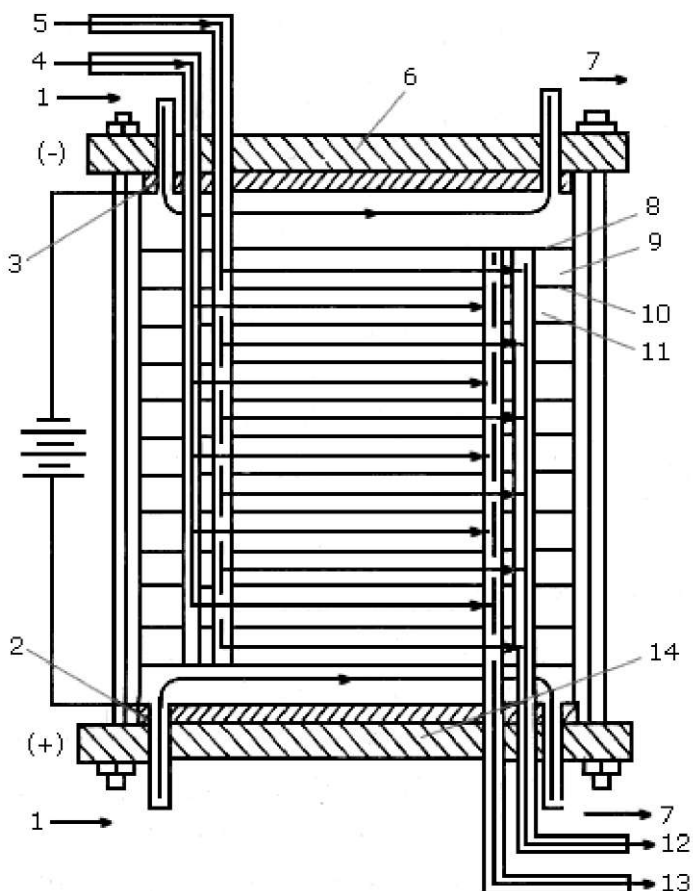


Рис. 5.51. Схема многокамерного электродиализного аппарата:

- 1 – вода на промывку электродной камеры; 2 – анод; 3 – катод;
- 4 – вода на промывку рассольных камер; 5 – подача обрабатываемой воды
- в обессоливающих 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; 3 – нижняя плита

Необходимость предварительной очистки воды и относительно низкая (до 50% в одну ступень) степень обессоливания на выходе из электродиализных аппаратов определили возможность комбинирования мембранной технологии с ионитным обессоливанием при обработке вод с повышенным исходным соледер-

жанием (более $500 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$) 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 с ВПУ.

5.7. Электродеионизация

5.7.1. Принцип работы

Электродеионизация (ЭДИ) преодолела существенные недостатки, свойственные взятым в отдельности электродиализу и ионному обмену. Электродиализ не эффективен для обработки воды с низким солесодержанием, т. к. высокое электрическое сопротивление воды ведет к резкому росту энергопотребления и снижает эффективность процесса очистки.

Одним из возможных решений этой проблемы является заполнение ячейки, через которую проходит обрабатываемая вода, ионообменными смолами. Под влиянием приложенного электрического потенциала ионы могут двигаться значительно быстрее через зерна ионообменных смол, обладающих значительно более высокой электропроводимостью, по сравнению с водной средой с низким солесодержанием.

Процесс ЭДИ базируется на ионообменных реакциях обессоливания воды с применением ионитов, электрохимических реакциях регенерации и удалении примесей из воды через ион-селективные мембраны.

В ЭДИ непрерывно и одновременно происходят:

- ионный обмен, при котором содержащиеся в исходной воде ионы, проходя через ионообменную загрузку, сорбируются на зернах катионита и анионита;
- отвод ионов через слои ионитов и ионселективные мембраны в зону концентрата;
- регенерация ионитов ионами водорода и гидроксидов, возникающими в результате электролиза молекул воды под воздействием постоянного тока.

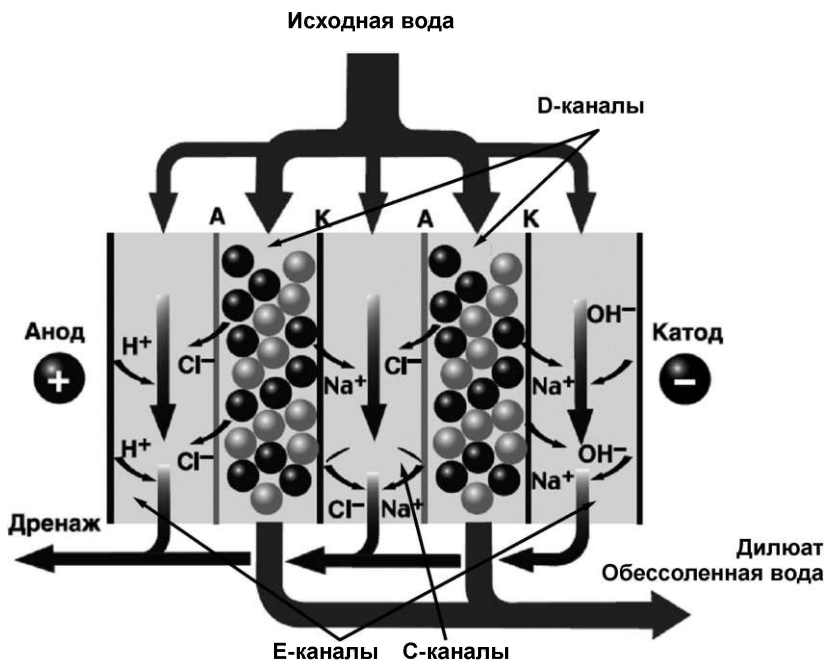


Рис. 5.52. Схема организации процесса непрерывной ЭДИ

Для реализации указанных процессов используют специальные модули ЭДИ. Схема конструкции модуля показана на рис. 5.52. Он содержит три типа проточных каналов: деминерализации (D-каналы), концентрата (C-каналы) и электролита (E-каналы).

Один D-канал, одна катионитная мембрана, один C-канал и одна анионитная мембрана вместе образуют ЭДИ-ячейку. ЭДИ-модуль представляет собой сборку параллельно работающих ЭДИ-ячеек. Исходная вода поступает в D-каналы, заполненные ионитами, которые сорбируют катионы и анионы из раствора, обменивая их на ионы водорода и гидроксила. На выходе из D-канала получается глубоко обессоленная вода.

E-каналы образованы электродами совместно с последней мембраной. Проходя через E-каналы, поток концентрата обогащается трансмембранным ионным потоком от замыкающей мембраны. В катодный E-канал попадает также небольшое количество газообразного водорода, а в анодный E-канал попадает небольшое количество газообразного кислорода и хлора, образующихся в

результате электрохимических реакций на электродах так же, как и при электродиализе. Поток из E-каналов отводится в дренаж, чтобы предотвратить деструкцию мембран (под воздействием сильных окислителей – хлора и кислорода).

Под действием электрического поля катионы по катиониту и анионы по аниониту движутся через соприкасающиеся зерна смол в направлении соответствующих электродов. Прощедшие через соответствующие мембраны ионы попадают в C-каналы, в которых организуется постоянный проток воды, и откуда они в виде концентрата выводятся из модуля.

Протекающий через исходную воду электрический ток инициирует реакцию расщепления молекул воды с образованием ионов H^+ и OH^- . Эти ионы непрерывно регенерируют иониты, обеспечивая условия для непрерывного удаления ионов из обрабатываемой воды.

Эффективность работы ЭДИ-модуля определяется двумя основными факторами: скоростью переноса ионов в поперечном сечении ячейки и скоростью непрерывной электрорегенерации ионита. Отклонение от оптимальных условий осуществления этих процессов может привести к неполной регенерации зерен ионита и снижению качества очищенной воды. Скорость массопереноса лимитируется диффузией удаляемых ионов из потока воды к поверхности зерен ионита и противоионов от ионита в ядро потока воды. Влияние диффузионных процессов можно уменьшить, снизив силу тока. Оптимизация процесса ЭДИ направлена на создание условий, при которых активная поверхность зерен ионита, т.е. поверхность, омываемая потоком воды и образующая токопроводящую цепочку от зерен ионита к мембранам, будет максимальной. Конструктивно это достигается ограничением толщины D-канала. Непрерывная электрорегенерация ионита осуществляется ионами водорода и гидроксидом, образующимися в процессе электролиза молекул воды. Высокая подвижность ионов водорода и гидроксидов обеспечивают им свободный доступ к зернам ионита и регенерацию поверхности последних. Десорбируемые ионы мигрируют в направлении соответствующих ионоselectивных мембран.

Основными технологическими параметрами, от которых зависит эффективность работы ЭДИ-модуля, являются: сила тока, скорость потока в D-канале и соотношение потоков в D- и

C-каналах, определяющее солесодержание концентрата (высокое солесодержание создает опасность образования кристаллических осадков на поверхности мембран, а при низком солесодержании возрастает расход электроэнергии), температура и солесодержание исходной и очищенной воды, рабочее давление и величина гидравлического КПД.

Рабочее давление в процессе электродеионизации составляет 1,5–4,0 атм. Температура исходной воды – от 5 до 35–45 °С.

Скорость рециркуляции потока концентрата и доля сброса его в дренаж рассчитываются, исходя из условий недопущения осадкообразования в канале концентрата.

Способы интенсификации режима электрогенерации.

1. Интенсификация процесса гидролиза молекул воды. Сочетание ионитов и мембран должно быть подобрано таким образом, чтобы поддерживалась высокая скорость гидролиза молекул воды в слое ионита, которая определяется толщиной слоя ионита и поверхностными свойствами ионита и мембран.

2. Увеличение электропроводности в C-каналах, путем размещения в них слоя ионита или дозированием раствора сильного электролита.

Для ЭДИ-модулей, которые не содержат ионитов в C-каналах, интенсивность электрогенерации лимитируется проводимостью концентрата, т.е. его солесодержанием, которое необходимо поддерживать на определенном уровне. Поэтому часто в C-каналах организуется циркуляция солевого раствора. Более предпочтительной является конструкция с размещением ионитов как в D-, так и в C-каналах, что позволяет увеличить скорость переноса ионов при одинаковом уровне расхода электроэнергии (рис. 5.53).

Степень очистки, достигаемая в ЭДИ-процессах, зависит от солесодержания питающей воды и может составлять 99,9%. При солесодержании исходной воды, соответствующем ее электропроводности $1000 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$, селективность ЭДИ-модуля составляет – 95%, при электропроводности $100 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ – 99%, при электропроводности исходной воды $1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ можно получить особо чистую воду с электропроводностью $0,056 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (т.е. с удельным электрическим сопротивлением $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$).

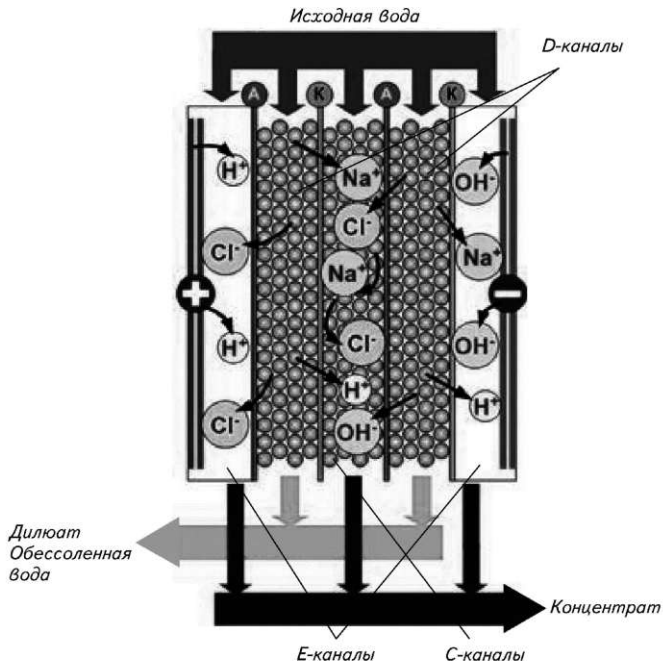


Рис. 5.53. Схема организации ЭДИ-процесса с размещением нонитов в D- и C-каналах (модули Ionpurg типа LX)

На рисунке 5.54 показана зависимость качества ЭДИ-дилуата от соледоержания исходной воды.

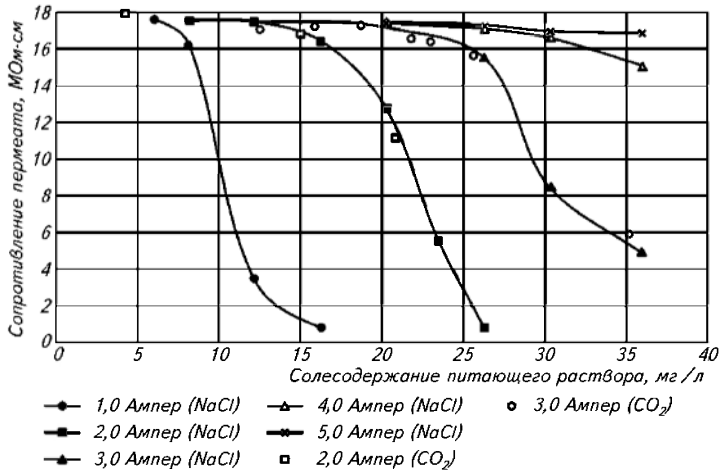


Рис. 5.54. Зависимость сопротивления дилуата от соледоержания питающего раствора и силы тока

5.7.2. Требования к качеству исходной воды для ЭДИ

Требования к качеству исходной воды для ЭДИ определяются необходимостью обеспечения производства воды заданного качества, предотвращением загрязнения в D-каналах и осадкообразования в C-каналах.

Для этого лимитируются присутствие коллоидов и взвешенных частиц, значения жесткости и содержания органики (по растворенному органическому углероду: DOC – Dissolved Organic Carbon, но допускается и по TOC).

В большинстве случаев наибольшую опасность представляют риски отложения нерастворимых солей на анионитной мембране со стороны камеры концентрата. Действительно, попадающие сюда ионы Ca^+ и Mg^+ мигрируют к анионитной мембране. В пограничном слое мембраны существует высокая концентрация ионов OH^- , движущихся через анионитную мембрану к аноду, что увеличивает pH у поверхности мембраны, способствуя возникновению здесь идеальных условий для отложения нерастворимых солей.

Для того чтобы предотвратить солесотложение, устанавливается предельно допустимое значение концентрации в исходной воде ионов жесткости.

Типичные требования к исходной воде для установок ЭДИ представлены в табл. 5.17.

Таблица 5.17

Требования к исходной воде для установок ЭДИ (по данным Ionpure)

Характеристика исходной воды	Единицы измерения	Значения
pH		4-11
Эквивалентная удельная электропроводимость (ЭУЭ)	мкСм·см ¹	< 40
Жесткость	мг·дм ⁻³ CaCO ₃	< 1,0
Общий органический углерод	мг·дм ⁻³	< 0,5
Свободный хлор	мг·дм ⁻³	< 0,02
Fe, Mn, S	мг·дм ⁻³	< 0,01
Кремниевая к-та (по SiO ₂)	мг·дм ⁻³	< 1,0
Рабочая температура	°C	5-45
Входное давление	атм	1,4-7,0
SDI		до 1

Особое внимание необходимо уделить соблюдению показателя эквивалентной удельной электропроводности (ЭУЭ), который рассчитывается как:

$$\text{ЭУЭ} = \text{УЭ} + 2,66 C_{\text{CO}_2} + 1,94 C_{\text{SiO}_2}, \quad (5.22)$$

где УЭ – измеренная кондуктометром удельная электропроводность исходной воды, $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$, C_{CO_2} – концентрация CO_2 в исходной воде, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, C_{SiO_2} – концентрация кремниевой кислоты (по SiO_2) в исходной воде, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Обессоленная вода для питания ЭДИ требуемого качества теоретически может быть получена с применением не только обратного осмоса, но и ионного обмена. Но оптимальным вариантом в данном случае является безусловно установка двухступенчатого обратного осмоса.

5.7.3. Варианты исполнения модулей электродеионизации

Модули электродеионизации имеют два основных варианта исполнения: плоскоруамный (*Ionpure, GE, Electropure, QUA*) и рулонный (*Christ, Dow Chemical*). На рисунке 5.55–5.58 представлены схемы соответствующих типовых конструкций модулей ЭДИ.



Рис. 5.55. Внешний вид плоскоруамного модуля ЭДИ типа *E-CELL*

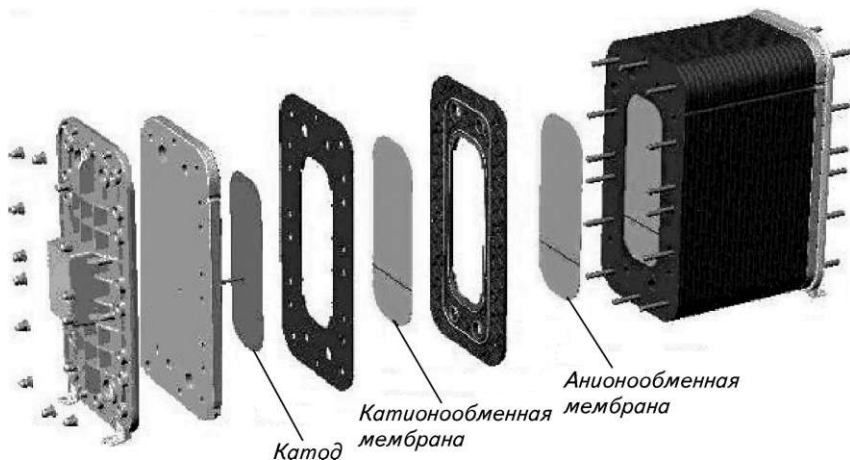


Рис. 5.56. Устройство плоскостранного модуля ЭДИ типа *LX*

В таблицах 5.18 и 5.19 представлены данные по основным параметрам ЕДИ модулей типа *E-CELL* компании *General Electric* и *LX* компании *Ionpure*.

Таблица 5.18

Параметры ЭДИ-модулей типа *E-CELL*

Параметр	Значение
Производительность единичного модуля	0,6–2,84 м ³ ·ч ⁻¹
Выход чистой воды, % от исходной	90–95%
Удельная электрическая проводимость концентрата	150–1250 мкСм/см
Электропитание для блока управления	380 Вольт/50 Гц/3 фазы
Удельное электрическое сопротивление пермеата	до 16 МОм·см
Удельное потребление электрической энергии	0,32–0,66 кВт·ч/м ³
Материал анода	IrO/TiO ₂
Материал катода	Нержавеющая сталь
Входное давление	3,1–6,8
Перепад давлений между входом и выходом	1,4–2,4

Таблица 5.19

**Параметры очищенной воды, обеспечиваемые
модулями серий LX компании Ionpure**

Модель	LX-Z	LX-X	LX-HI
ЭУЭ исходной воды	< 40 мкСм·см ¹		
Сопротивление пермеата	10–16 МОм·см		
Температура, °С	5–45		
Гидравлический КПД, %	90–95		
Извлечение силикатов	95%		
Рабочее давление	≈0,14 МПа		
Допуск для производства лекарств и продуктов	+	+	+
Гарантия отсутствия протечек	+	+	+
Санитарная обработка горячей водой	–	–	+

Плоскорулонные модули Ionpure серии VNX отличаются размещением всех мембран, прокладок, слоев ионита в герметичном цилиндрическом корпусе (рис. 5.57). Это гарантирует отсутствие протечек.

Модули серии VNX фирмы «Ionpure» обеспечивают параметры очищенной воды, приводимые в табл. 5.20.

Таблица 5.20

Параметры модулей серии VNX

Модель	VNX-50	VNX-E	VNX-EX
ЭУЭ исходной воды, мкСм·см ¹	< 40	< 10	< 10
Уд. сл. сопротивление диализата, МОм·см	> 10	> 18	> 18
Температура, °С	5–45	20–45	20–45
Гидравлический КПД, %	90–95	98,5–99	95–97,5
Извлечение силикатов, %	90–95	95	99
Извлечение боратов, %	90	95	99+
Извлечение натрия, %	99+	99,8+	99,9+
Извлечение хлоридов, %	99+	99,8+	99,9+

Принципиально другим вариантом исполнения ЭДИ-модулей являются рулонные элементы компаний Omexell (подразделения Dow Chemical и Christ). Такие элементы более ком-

пактны, герметичны, не содержат многочисленных прокладок, но отличаются неоднородностью показателей собственного электрического сопротивления, что затрудняет их использование.

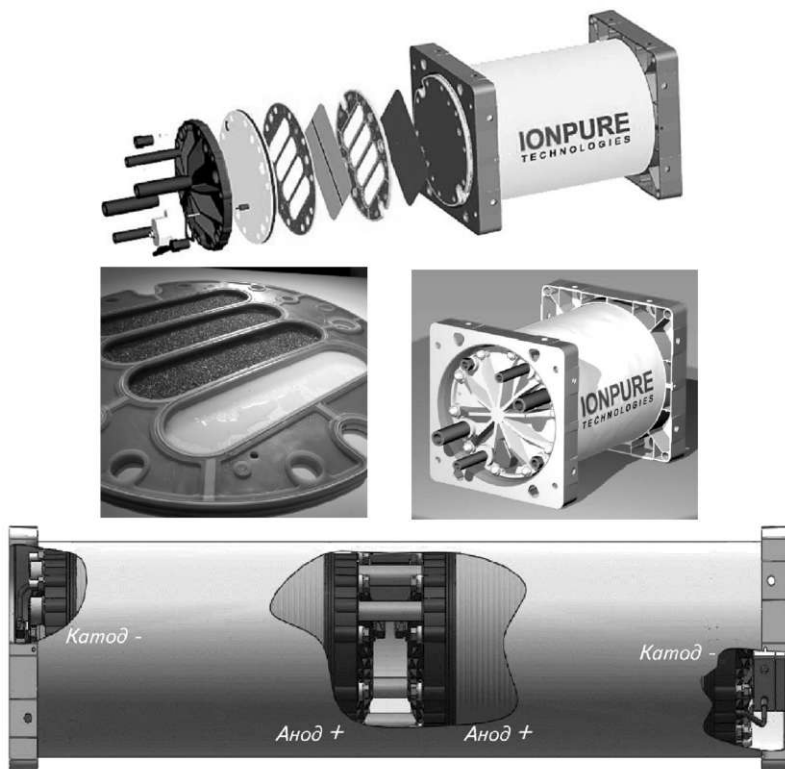


Рис. 5.57. Внешний вид и схема плоскостороннего модуля *IONPURE* серии *VNX*, в цилиндрическом корпусе

Технические характеристики модулей *Omexell* приведены в табл. 5.21.

Также рулонные модули разработаны и выпускаются под маркой *SEPTRON* компанией *Christ*. Производитель не раскрывает их устройство, но заявленные характеристики близки к характеристикам модулей *OMEXELL*.

Сравнение плоскосторонних и рулонных модулей по ряду параметров приведено ниже.

Параметры ЭДИ-модулей серии *EDI-x10 Omexell*

Параметр	<i>Omexell EDI-210</i>	<i>Omexell EDI-310</i>
Производительность по пермеату, м ³ ·ч ⁻¹	1,5–2,2	1,5–2,2
Сопротивление пермеата, МОм·см	> 5	> 15
Гидравлический КПД, %	80–95	95
Температура, °С	5–38	
Входное давление, атм	2,5–7,0	
Давление пермеата, атм	1,5–2,2	
Расход концентрата в контуре циркуляции, м ³ ·ч ⁻¹	0,5–1,0	
Давление концентрата, атм	0,35–0,7	
Поток электролита, л·ч ⁻¹	50–70	
Проводимость концентрата, мСм·см ⁻¹	250–1000	
Рабочий ток, А	1–9	
Рабочее напряжение, мах, В	160	

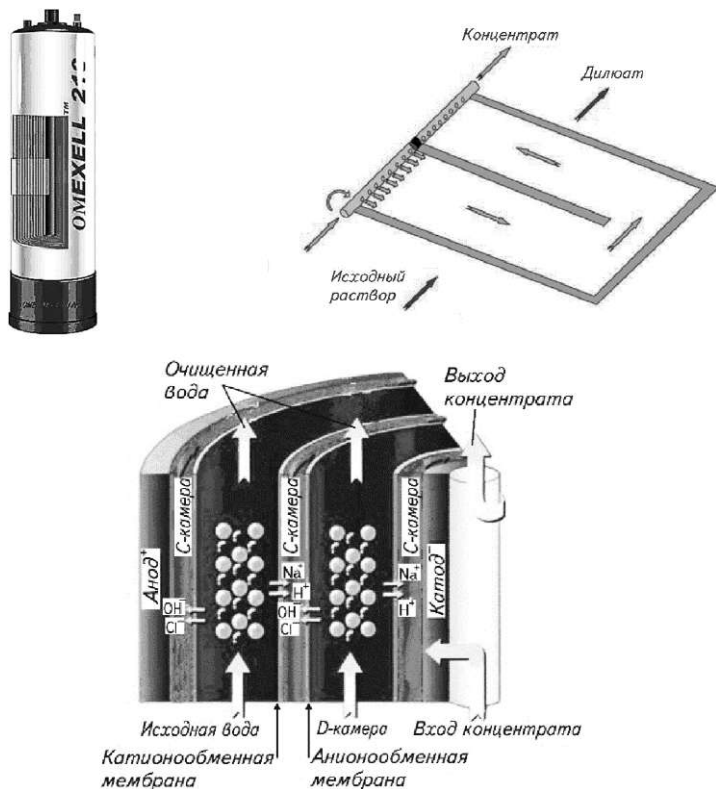


Рис. 5.58. Внешний вид рулонного элемента, схема и организация потоков внутри него

Нельзя не отметить ЭДИ-модули, производимые компанией *QUA*. Они представляют так называемый тип фракционной электродеионизации (*Fractional Electro Deionization – FEDI*). По конструкции эти модули относятся к плоскорамному типу. Их характерной особенностью является секционирование рабочей зоны на две части, в каждой из которых можно поддерживать различные значения напряжения электрического поля и силы тока. Такое решение позволяет минимизировать риски образования отложений на входном участке модуля (за счет снижения значений силы тока и напряжения) и, наоборот, повысив параметры электрического поля на выходном участке модуля, добиться улучшения показателей качества обработки воды. Если качество исходной воды достаточно высокое, то *FEDI* – модули позволяют реализовать схему обработки, при которой производительность каждого модуля может быть увеличена в 2 раза.

5.7.4. Установки электродеионизации

Установка ЭДИ, как правило, включает (рис. 5.59): автоматическую насосную станцию, модуль электродеионизации, блок управления, трубопроводы обвязки с запорно-регулирующей арматурой, средства КИПиА и блок химической мойки.

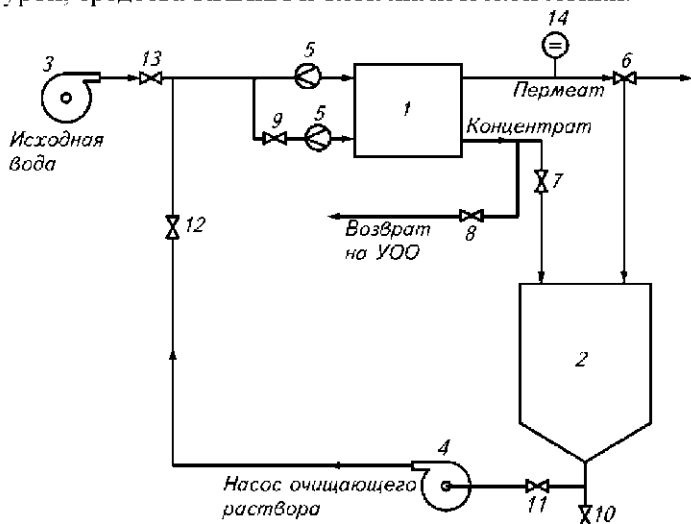


Рис. 5.59. Принципиальная технологическая схема типичной установки ЭДИ:

- 1 – ЭДИ-модуль; 2 – емкость для химических моек; 3 – насосная станция;
- 4 – насос блока химической мойки; 5 – расходомеры;
- 6–13 – регулировочные и запорные вентили; 14 – кондуктометр

Насосная станция предназначена для обеспечения необходимого расхода и рабочего давления на выходе установки, которое поддерживается автоматически.

Насосная станция состоит из следующих основных узлов: центробежного насоса с электродвигателем и частотным преобразователем, блока автоматики и реле давления. Насосная станция рассчитана на непрерывную круглосуточную работу.

Электродеионизационный модуль 1 предназначен для глубокой непрерывной деионизации воды.

В системе устанавливаются *расходомеры 5* для регистрации потока исходной воды, направляемого на деионизацию (например, пермеата с установки обратного осмоса), и потока исходной воды, направляемого на охлаждение ячейки и формирование потока концентрата. Последний расходомер обладает возможностью сигнализации о минимальном и максимальном потоках воды на ячейку, что важно для предотвращения перегрева ячейки и выхода ее из строя.

Обязательна установка *датчиков давления* на трубопроводе исходной воды, на выходе деионизованной воды и на выходе концентрата. Датчики выполняют функцию индикации давления в соответствующих точках системы, а контроллер, который обрабатывает поступающие от них сигналы, вычисляет разность давлений между линией чистой воды и линией концентрата, которая должна поддерживаться в пределах 0,1–0,3 атм. Разница давлений необходима для предотвращения протечек концентрата в зону деминерализованной воды. Для достижения этого условия трубопроводы снабжены дросселями, позволяющими регулировать потоки и давления.

В трубопроводе деионизованной воды устанавливается *кондуктометр 14*, непрерывно измеряющий электропроводность получаемой воды. По фактическому значению электропроводности воды происходит управление работой трехходового клапана на выходе из установки: если качество очищенной воды отвечает установленному требованию (по электропроводности), то вода направляется потребителю, если нет, то в дренаж.

Емкость 2 предназначена для приготовления растворов для отмывки модуля от загрязнений.

Работой установки управляет *контроллер*, он же выдает на ЖК-дисплее сообщения о состоянии и режимах работы установки, а также о качестве обессоленной воды. В случае отсутствия воды в подающем трубопроводе (установка обратного осмоса по каким-либо причинам отключена) или низком потоке исходной воды контроллер отключает электропитание ячейки электродеионизации.

Обессоленная вода после обратноосмотической (или ионообменной установки) подается через входной клапан и разделяется на два потока. Основной поток представляет собой собственно воду, подвергающуюся электродеионизации. Вспомогательный поток используется на собственные нужды ячейки, он необходим для охлаждения электродов, а также для вывода ионов растворенных солей. Модуль электродеионизации, соответственно, снабжен двумя выходами: выход дилуата (очищенной воды), который подается на трехходовой электромагнитный клапан, и выход концентрата, направляемого в дренаж или возвращаемого на вход установки обратного осмоса через клапан 8.

Установка работает в автоматическом режиме и не требует дополнительного контроля.

Для увеличения производительности установки соединяют параллельно необходимое количество модулей.

Борьба с загрязнением узлов установки

Внутри модуля на поверхности анионитной мембраны *pH* составляет 13–14. При таком высоком значении *pH* и жесткости питающей воды, превышающей $1,0 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ (по CaCO_3) отложение малорастворимых солей гарантировано. Поэтому одним из важнейших требований для нормальной работы установки является соответствующее ограничение жесткости питающей воды.

При жесткости питающей воды менее $1,0 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ отложения солей можно избежать, правильно подобрав степень концентрирования, для чего расчетное количество концентрата должно выводиться из системы в дренаж.

Органическое загрязнение ионообменного материала в камерах фильтра имеет место, когда содержание органических загрязнений в питающей воде превышает допустимый уровень (задается требованиями производителя ЭДИ-модулей к питающей воде).

Для удаления органических молекул из ионообменного материала используется циркуляция щелочно-солевого раствора с высоким рН через камеры фильтрата. Циркуляция такого же раствора через петлю прохождения концентрата способствует удалению любых органических загрязнений, которые могли накапливаться в камерах концентрата.

Если существует вероятность наличия неорганического загрязнения или отложения солей, сначала выполняется этап промывки в режиме циркуляции кислоты.

Биологическое загрязнение модулей и компонентов установки возникает из-за присутствия в питающей воде или осеменения модулей на этапе хранения любыми видами бактерий, микроорганизмов или микроводорослей ввиду наличия благоприятных условий для их размножения.

Таблица 5.22

Меры по устранению загрязнения модулей ЭДИ

Этап	Солеотложение в камере <i>C</i>	Солеотложение в камере <i>D</i>	Органическое загрязнение	Органическое загрязнение и отложение солей	Биологическое загрязнение	Сильное биологическое загрязнение	Тяжелое биологическое загрязнение	Тяжелое биологическое загрязнение и солеотложение
1	Кислота	Кислота	Щелочь	Кислота	Солевой р-р	Кислота	Солевой р-р	Кислота
2	Промывка	Промывка	Промывка	Щелочь	Промывка	Солевой р-р	Промывка	Солевой р-р
3	–	Регенер.	Регенер.	Промывка	Сан. обр.	Промывка	Сан. обр.	Промывка
4	–	–	–	Регенер.	Солевой р-р	Сан. обр.	Щелочь	Сан. обр
5	–	–	–	–	Промывка	Солевой р-р	Промывка	Щелочь
6	–	–	–	–	Регенер.	Промывка	Регенер.	Промывка
7	–	–	–	–	–	Регенер.	–	Регенер.

Биологические загрязнения могут быть удалены посредством промывки в режиме рециркуляции щелочно-солевого раствора (табл. 5.22).

Регулярная превентивная дезинфекционная обработка более предпочтительна, нежели попытки очистить сильнозагрязненный модуль. Щелочно-солевой раствор с высоким рН используется и при регулярной санитарной обработке, исключающей возможность сильного загрязнения. После химических промывок модули должны быть отмыты и отрегенерированы включением электропитания. Регенерация продолжается до 16 часов.

5.7.5. Практика применения установок электродеионизации

В отечественной энергетике электродеионизация начала применяться только в нынешнем столетии. В таблице 5.23 приведен список электростанций, где применяется ЭДИ, а на рис. 5.60 – общий вид установки ЭДИ на Ноябрьской ПГЭС.

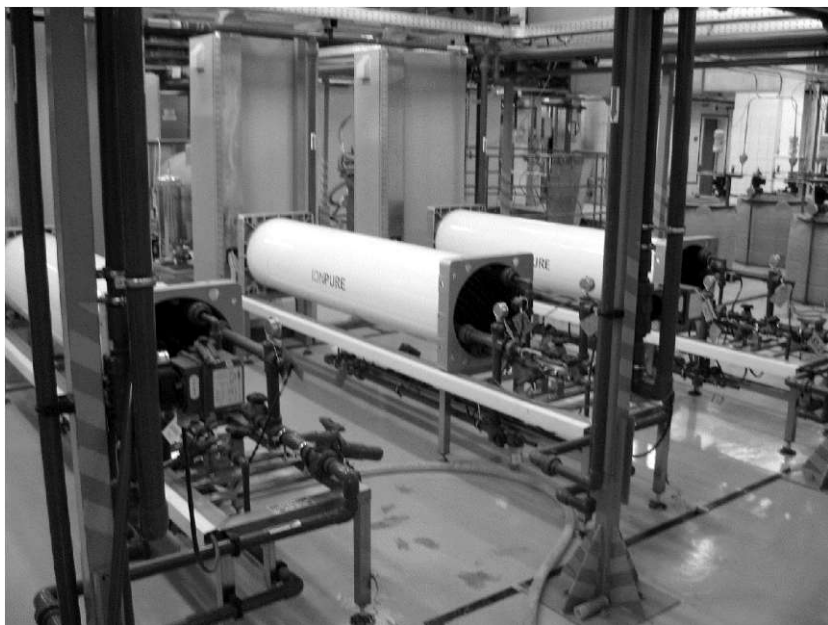


Рис. 5.60. Установка с максимальной производительностью $35 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ для получения обессоленной воды на Ноябрьской ПГЭС

**Действующие установки ЭДИ
в отечественной энергетике на 2012 г.**

Название предприятия	Производительность, м ³ ·ч ⁻¹
Ноябрьская ПГЭС. 2010 г.	3×7,5
Первомайская ПГУ, 2011 г.	3×12,5
Краснодарская ТЭЦ, 2012	30
Ставропольская ГРЭС (2012 г.)	210
Новочеркасская ГРЭС (2011 г.)	210
Адлерская ТЭЦ, 2012	50
Сочинская ТЭЦ, 2011	12*
Сургутская ГРЭС-2, 2011	40*
Шатурская ГРЭС. 2011	15*
Москва-Сити, 2008	12*
Уренгойская ГРЭС, 2012	30*

* значение подлежит уточнению

Установки ЭДИ при использовании наиболее совершенных модулей и грамотной реализации позволяют:

- гарантировать остаточную электропроводимость обессоленной воды в пределах 0,1 мкСм·см⁻¹;
- минимизировать потребление реагентов;
- практически исключить потребление воды на собственные нужды (не более 0,2%);
- обеспечить энергопотребление в пределах 0,1-0,2 кВт·ч·м⁻³ обессоленной воды;
- заменять модули не чаще 1 раза в 5 лет;
- лимитировать эксплуатационные затраты значением 1 руб·м³ обессоленной воды;
- при уровне капитальных затрат в пределах 120 тыс. руб·м³·ч обессоленной воды.

Принимая решение о применении ЭДИ необходимо иметь ввиду, что, в отличие от ионного обмена, ЭДИ не способна компенсировать недостатков предшествующих стадий обработки, а потому качество обессоленной воды после ЭДИ всегда будет напрямую зависеть от того, насколько соответствовала требованиям питающая вода, поступающая на ЭДИ.

К тому же, уже в который раз, приходится указывать на отсутствие нормативной базы, регламентирующей применение противоточного ионного обмена, обратного осмоса или ЭДИ для задач финишной очистки.

5.8. Емкостная деионизация и/или мембранная емкостная деионизация

В начале текущего века была разработана новая технология для очистки воды, получившая название емкостной деионизации (ЕДИ) и модернизированная в дальнейшем до мембранной емкостной деионизации (МЕДИ).

Мы намеренно рассматриваем ее после подробного ознакомления с технологией ЭДИ, поскольку с точки зрения организации процесса обработки между ними имеется много общего.

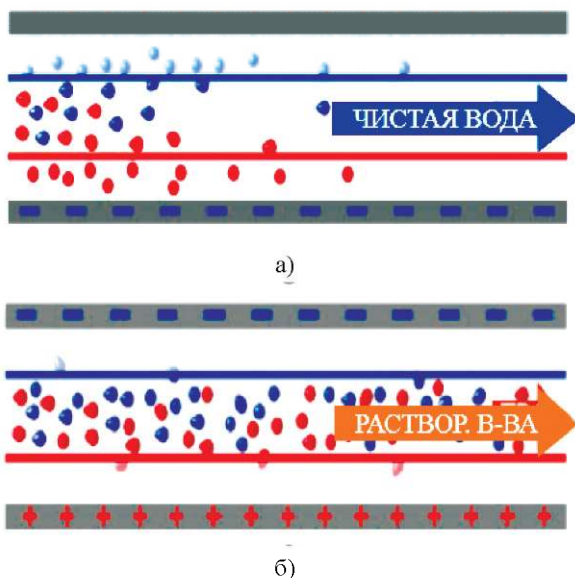


Рис. 5.61. ЕДИ/МЕДИ:
а) очистка; б) регенерация

В основу ЕДИ заложен принцип извлечения нежелательных ионных компонентов из потока жидкости, протекающего в электрическом поле между двумя противоположно заряженными угольными

ми электродами и вызывает ассоциации с технологией обратимого электролиза. Ключевой особенностью ЕДИ/МЕДИ являются угольные электроды, которые благодаря своей микропористой структуре, способны аккумулировать противоположно заряженные ионы на стадии очистки воды и выделять эти ионы в окружающую среду при изменении полярности в процессе регенерации.

Чтобы повысить степень селективности процесса между электродами размещают ионоселективные мембраны (катионо- и анионообменные), между которыми на стадии очистки формируется поток очищенной жидкости, а на стадии регенерации – поток концентрата.

ЕДИ/МЕДИ является менее затратной с точки зрения потребления энергии технологией, чем обратный осмос, однако пока уступает ему по достигаемой глубине разделения. Другим ограничением является неспособность рассматриваемой технологии очищать воду от коллоидов и неполярных органических соединений. И, наконец, данная технология не является безреагентной, так как периодически может возникать необходимость реагентных промывок внутрипорового пространства тела электродов.

ЕДИ/МЕДИ пока еще находится на этапе развития и не достигла стадии зрелости для широкого применения на практике: случаи ее использования в промышленности единичны. В том числе, по-видимому, и потому, что имеющиеся публикации об эффективности данного метода носят противоречивый характер. Также весьма узок круг компаний, занятых изготовлением соответствующего оборудования. Но большой объем исследований, проводимых по рассматриваемой технологии и аспектам ее применения, сулит ей многообещающие перспективы.

Уже на нынешнем этапе своего развития МЕДИ привлекает к себе внимание не столько даже с точки зрения применимости для процессов обработки воды с целью ее глубокой деминерализации, сколько для подготовки воды для систем охлаждения, теплоснабжения, очистки сточных вод, т.к. весьма востребованна к качеству подготовки и теоретически предоставляет возможность обеспечить селективное извлечение определенных ионов из обрабатываемой среды путем применения ионоселективных мембран с заданными свойствами.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие процессы очистки воды условно относятся к без-реагентным?
2. Перечислите преимущества мембранных методов очистки воды.
3. Рассчитайте осмотическое давление 0,1 н раствора NaCl при 20°C?
4. Поясните строение и механизм обратноосмотического процесса в полупроницаемой мембране.
5. Какие основные показатели характеризуют свойства полупроницаемых мембран?
6. Какие основные типы установок обратного осмоса используются в промышленности?
7. Приведите типы катодных и анодных реакций для электродиализных установок.
8. С каким видом потерь в электродиализных установках связано понятие коэффициента выхода по току?
9. Какие факторы ограничивают возможность получения глубоко обессоленной воды в технологии электродиализа?
10. Какие присмы ограничения образования осадков в камерах электродиализных аппаратов Вам известны?
11. В чем состоит назначение рамок и гофрированных сеток в конструкции электродиализного аппарата?
12. Какие требования предъявляют к воде, поступающей на электродиализаторы?
13. Одинаков ли напор воды, подаваемой для обработки в аппараты для обратного осмоса и электродиализа?

Глава 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 (см. гл. 1), образующиеся в результате процессов водоподготовки (см. гл. 2 и гл. 4) или термического воздействия, а также поступающие в вакуумную часть циклов ТЭС с присосами воздуха.

Растворенные в водных носителях газы можно подразделить на химически взаимодействующие с водой (CO_2 , NH_3 , Cl_2) и не взаимодействующие (N_2 , O_2 , H_2). Эти же газы разделяются также на коррозионно-активные (O_2 , CO_2 , Cl_2) и инертные (N_2 , H_2). Основной целью удаления из теплоносителя растворенных в нем газов является предотвращение коррозии оборудования.

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: *десорбция* газов из воды; *химическое связывание* газов с превращением их 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.д.

Процессы выделения газов из воды (*десорбция*) и растворения газов в воде (*абсорбция*) подчиняются общим законам массопереноса в системе жидкость – газ и протекают до тех пор, пока не будет достигнуто равновесия, зависящее от температуры, давления и концентраций в обеих фазах. В условиях равновесия процессы десорбции и абсорбции подчиняются *закону Генри*, кото-

рый утверждает, что при данной температуре концентрация растворенного газа в жидкости пропорциональна давлению этого газа над жидкостью :

$$C_{\Gamma} = k_{\Gamma} \cdot P_{\Gamma}, \quad (6.1)$$

где C_{Γ} – концентрация газа в воде, моль · дм⁻³; P_{Γ} – давление данного газа над водой, Па; k_{Γ} – коэффициент абсорбции (величина обратная константе Генри). Коэффициент абсорбции характеризует объем газа, растворяющегося при стандартных условиях в единице объема раствора, его значения приводятся в справочной литературе.

Из уравнения (6.1) следует, что для осуществления массообмена между водой и газом, парциальное давление в газовой фазе должно либо уменьшаться, либо увеличиваться в зависимости от требуемого направления массообмена. Если газ взаимодействует с водой (CO_2 , NH_3), то физически растворенная часть газа должна быть связана как с законом Генри, так и 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 газов, 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 и т.д., то есть каждый газ в смеси ведет себя так, как если бы он один заполнял весь объем:

$$P_0 = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n. \quad (6.2)$$

Из формул (6.1), (6.2) видно, что полное удаление газов ($C_{\Gamma} = 0$) можно достичь при $P_{\Gamma} = 0$ или, что то же самое, при $P_0 = 0$ или $P_0 = P_{\text{H}_2\text{O}}$. Это достигается созданием над поверхностью воды вакуума, либо атмосферы, не содержащей удаляемого газа, в частности путем нагрева воды до кипения, когда парциальное давление паров воды становится равным общему давлению ($P_0 = P_{\text{H}_2\text{O}}$), что равносильно снижению парциального давления удаляемого газа до нуля.

Как отмечалось, содержание газа в воздухе соответствует закону Генри лишь в равновесных условиях, поэтому из законов

Генри и Рауля нельзя определить скорость удаления газов (кинетику процесса). Между тем от *скорости десорбции* зависит конечный эффект дегазации, т.е. степень приближения системы к равновесному состоянию. В общем виде скорость десорбции газа определяется уравнением:

$$-\frac{dC_r}{dt} = (C_r - C_r^p) \cdot k \cdot F, \quad (6.3)$$

где C_r – концентрация газа в воде в данный момент времени; C_r^p – равновесная концентрация газа в воде, соответствующая парциальному давлению этого газа над водой; F – удельная поверхность раздела фаз, k – коэффициент пропорциональности.

Подставив в это уравнение $C_r^p = 0$ ($P_r = 0$), разделив переменные и проинтегрировав для концентрации газа в пределах от C_r до 0, а для времени – от 0 до T , получим:

$$\begin{aligned} -\int_{C_r}^0 \frac{dC_r}{C_r} &= k \cdot F \int_0^T dt, \\ \ln\left(\frac{C_r}{0}\right) &= k \cdot F \cdot T, \\ \text{или } k \cdot F \cdot T &= \Psi. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Так как $k \cdot F$ – величина конечная и положительная, то только T может равняться бесконечности, поэтому получить $C_r = 0$ невозможно за конечный промежуток времени даже при условии, что $P_r = 0$. Конечную концентрацию C_k газа можно получить из уравнения (6.4), приняв определенное значение поверхности раздела фаз и времени t_k :

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_k}\right) = k \cdot F \cdot t_k \quad (6.5)$$

$$\text{или } C_k = C_1 \cdot e^{k \cdot F \cdot t_k}.$$

Эффект дегазации можно повысить в соответствии с (6.5) увеличением удельной поверхности раздела фаз, что приводит к сокращению путей диффузии удаляемого газа из капли или пленки жидкости, а при прочих равных условиях увеличивает время контакта воды с газовой фазой, свободной от удаляемого из воды газа. На эффективность дегазации также существенно влияет повышение температуры очищаемой газосодержащей воды. Это обусловлено тем, что с повышением температуры уменьшается коэффициент абсорбции газа водой, что можно видеть на рис. 6.1.

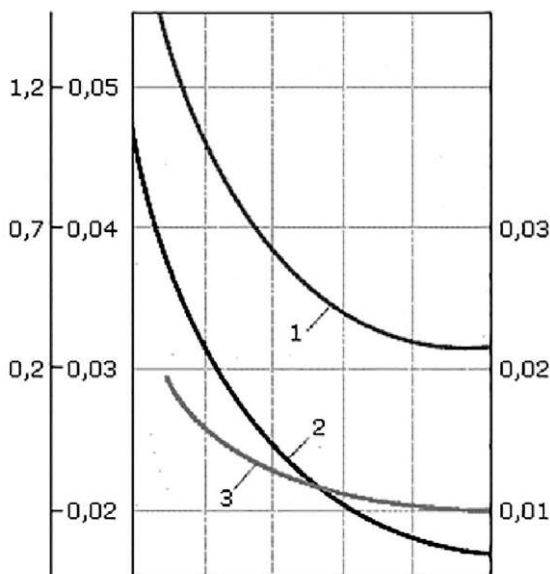


Рис. 6.1. Зависимость коэффициентов абсорбции CO_2 (1), N_2 (2) и O_2 (3) водой от температуры

Количество удаляемого в десорбере газа G , $\text{кг} \cdot \text{ч}^{-1}$, может быть подсчитано по уравнению:

$$G = Q \cdot (C_{\text{H}} - C_{\text{K}}) = k_{\text{M}} \cdot F \cdot DC_{\text{Г}}, \quad (6.6)$$

где Q – расход воды, $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; C_{H} , C_{K} – начальная и конечная концентрация газа в воде, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; k_{M} – коэффициент массопередачи, $\text{м} \cdot \text{ч}^{-1}$; F – поверхность раздела фаз, м^2 ; $DC_{\text{Г}}$ – средняя движущая сила процесса десорбции, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

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 реализуются 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 растворен-

ных газов зависит от природы и избытка добавляемого реагента, температуры, состава примесей обрабатываемой воды и продолжительности взаимодействия газа и реагента.

6.2. Технология удаления диоксида углерода в декарбонизаторе

Способ удаления из воды свободной 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:



При Н-катионировании или подкислении, его необходимо удалить из воды. Осуществляется это в специальных аппаратах – декарбонизаторах – путем продувки воды воздухом, подаваемым вентилятором.

Декарбонизатор (рис. 6.2) представляет собой колонну, заполненную насадкой (*деревянная*, керамические кольца Рашига и др.) для дробления потока воды, подаваемой сверху на стекающие пленки, что увеличивает поверхность контакта воды и воздуха. Воздух, нагнетаемый вентилятором, движется в насадке навстречу потоку воды и затем вместе с выделившимся CO_2 выводится через верхний патрубок. Расход воздуха принимается равным 20 м^3 на 1 м^3 воды.

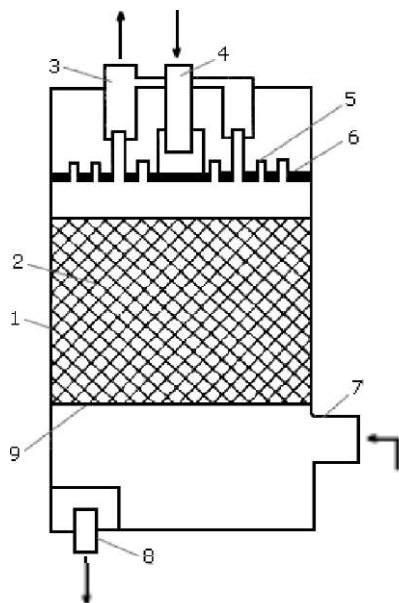


Рис. 6.2. Схема конструкции декарбонизатора:

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

Теоретически растворимость CO_2 в воде при 40°C при контакте с атмосферным воздухом, парциальное давление CO_2 в котором равно 30 Па (0,03% по объему), составляет $0,4 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, практически содержание CO_2 в декарбонизированной воде значительно выше (в среднем $4\text{--}5 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$). Это объясняется, в первую очередь, значительным отклонением процесса десорбции от равновесия. Кроме физических факторов большое значение на эффективность процесса декарбонизации оказывает величина pH , которая регулирует соотношение форм угольной кислоты в воде ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). С уменьшением pH доля CO_2 возрастает и увеличивается эффективность декарбонизации воды. При $pH > 8,5$ 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 де-

карбонизатора f_d 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 $60 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, откуда:

$$f_d = \frac{Q_d}{60}, \quad (6.7)$$

где Q_d – производительность декарбонизатора, $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$.

Диаметр декарбонизатора, м, определяют из уравнения:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot f}{3.14}}, \quad (6.8)$$

Размер колец Рашига, используемых при создании насадки в декарбонизаторах любой производительности, составляет $25 \times 25 \times 3$ мм, удельная поверхность – $204 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$, масса – $532 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, свободный объем 1 м^3 насадки – $0,74 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}$.

Требуемую площадь поверхности насадки F_H , м^2 определяют по уравнению:

$$F_H = \frac{G}{k_M \cdot \Delta C_{cp}}, \quad (6.9)$$

Значения k_M и ΔC_{cp} определяют по графикам, приведенным на рис. 6.3 и рис. 6.4. Количество удаляемой CO_2 в декарбонизаторе находят по (6.6).

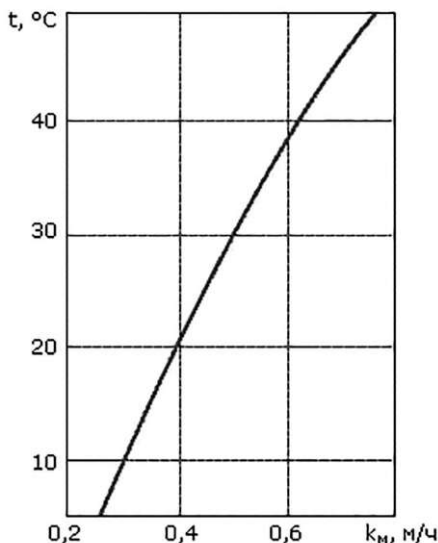


Рис. 6.3. Зависимость коэффициента массопередачи от температуры воды

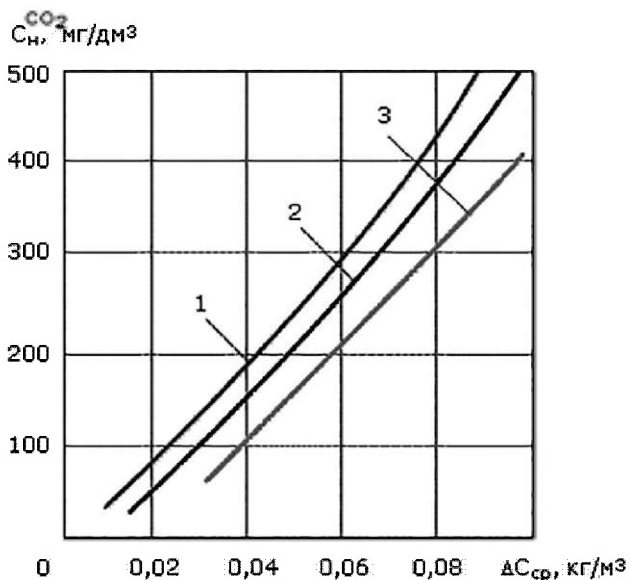


Рис. 6.4. Зависимость средней движущей силы десорбции от концентрации углекислоты в воде до декарбонизатора при концентрации CO_2 в декарбонизованной воде, мг·дм⁻³:
1 – 3.0; 2 – 5.0; 3 – 10.0

Значение $C_k^{CO_2}$ обычно принимают в пределах 4–5 мг·дм⁻³. Значения $C_n^{CO_2}$, мг·дм⁻³ рассчитывают, исходя из технологической схемы ВПУ и ее предочистки:

1) для схем предочистки с коагуляцией без известкования:

$$C_n^{CO_2} = 0,268 \cdot (\text{Щ}_{\text{исх}})^3 + 44 \cdot \text{Щ}_{\text{коаг}}, \quad (6.10)$$

где $\text{Щ}_{\text{исх}}$, $\text{Щ}_{\text{коаг}}$ – щелочность соответственно исходной и коагулированной воды, мг-экв·дм⁻³;

2) для схем предочистки с $pH > 10,2$ C_n рассчитывается с учетом связывания CO_2 исходной воды при известковании и остаточных бикарбонатной и карбонатной щелочностей (см. рис. 2.7):

$$C_n^{CO_2} = 44 \cdot \text{Щ}_{\text{б}}^{\text{ИК}} + 22 \cdot \text{Щ}_{\text{к}}^{\text{ИК}}, \quad (6.11)$$

где $\text{Щ}_{\text{б}}^{\text{ИК}}$, $\text{Щ}_{\text{к}}^{\text{ИК}}$ – соответственно щелочность бикарбонатная и щелочность карбонатная известково-коагулированной воды.

Высота слоя h_n , м, насадки из колец Рашига определяется из уравнения:

$$h_n = \frac{V_n}{f_d \cdot h_n}, \quad (6.12)$$

где V_n – объем, м^3 , занимаемый кольцами Рашига:

$$V_n = \frac{F_n}{204}. \quad (6.13)$$

При выборе вентилятора к декарбонизатору определяют:

1) расход воздуха на декарбонизацию воды, $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$:

$$Q_{\text{возд}} = 40 \cdot Q_d; \quad (6.14)$$

2) аэродинамическое сопротивление декарбонизатора, Па

$$H_d = 300 \cdot h_n + 400h_n. \quad (6.15)$$

Пример 6.1. Рассчитать декарбонизатор по исходным данным табл. 4.4 и табл. 4.5: $Q_d = 163,4 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $C_n^{\text{CO}_2} = 61,6 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, $C_k^{\text{CO}_2} = 4,0 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Решение:

1. Площадь поперечного сечения декарбонизатора (см. 6.7):

$$f_d = 163,4 / 60 = 2,72 \text{ м}^2.$$

2. Диаметр декарбонизатора (см. 6.8):

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,72}{3,14}} = 1,86 \text{ м}.$$

3. Количество CO_2 , удаляемого в декарбонизаторе (см. 6.6):

$$G_{\text{CO}_2} = 163,4 \cdot (61,6 - 4,0) = 9,41 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

4. Необходимая площадь поверхности насадки (см. 6.9) при температуре 30°C , значениях $k_M = 0,45 \frac{\text{м}}{\text{ч}}$ (см. рис. 6.3) и $DC_{\text{ср}} = 0,02 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ (см. рис. 6.4):

$$F_n = \frac{9,41}{(0,45 \cdot 0,02)} = 1045,5 \text{ м}^2$$

5. Объем насадки (см. 6.13):

$$V_n = \frac{1045,5}{204} = 5,13 \text{ м}^3$$

6. Высота насадки колец Рашига (см. 6.12):

$$h_n = \frac{5,13}{2,72} = 1,88 \text{ м}$$

7. Расход воздуха на декарбонизацию воды (см. 6.14):

$$Q_{\text{возд}} = 40 \cdot 163,4 = 6536 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

8. Аэродинамическое сопротивление декарбонизатора (см. 6.15):

$$H_d = 300 \cdot 1,88 + 400 = 964 \text{ Па (96,4 мм. вод. ст.)}$$

Кроме декарбонизаторов с насадками и вентиляторами в химических цехах эксплуатируются декарбонизаторы струйного типа (ДКС), в которых растворенная углекислота удаляется за счет контакта капель воды, получаемых при распыливании ее в форсунках, с подсосываемым в эжектирующем устройстве воздухом. Рассмотрим конструкцию такого аппарата на примере промышленного декарбонизатора ДКС-630, производительностью $630 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, рассчитанным на снижение концентрации CO_2 от 250 до $5 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Декарбонизатор (см. рис. 6.5) состоит из корпуса 1, устройства с форсунками для распыления воды 2, бака для сбора 3 и отвода 4 декарбонизированной воды. Цилиндрический корпус ДКС содержит кроме наружной, также и внутреннюю обечайку 5, которая служит для отвода воздуха 6. На наружной обечайке крепится площадка обслуживания 7. В кольцевом зазоре между обечайками на радиальных перегородках закреплен кольцевой коллектор 8, разделенный проглушками на три секции с индивидуальным подводом к каждой секции обрабатываемой воды 9 под требуемым давлением 0,15 МПа. На нижней образующей коллектора равномерно установлены 60 штуцеров с форсунками, из которых струи воды попадают в эжектирующее устройство 10, где смешиваются с подсосываемым воздухом для десорбции CO_2 . Для снижения уноса брызг в верхней части внутренней обечайки закреплена жалюзийная решетка 11. Секционирование кольцевого коллектора позволяет ступенчато (100, 65, 33%) изменять производительность струйного декарбонизатора. Чистка форсунок при загрязнении производится путем отключения секции и снятия форсунок со штуцеров.

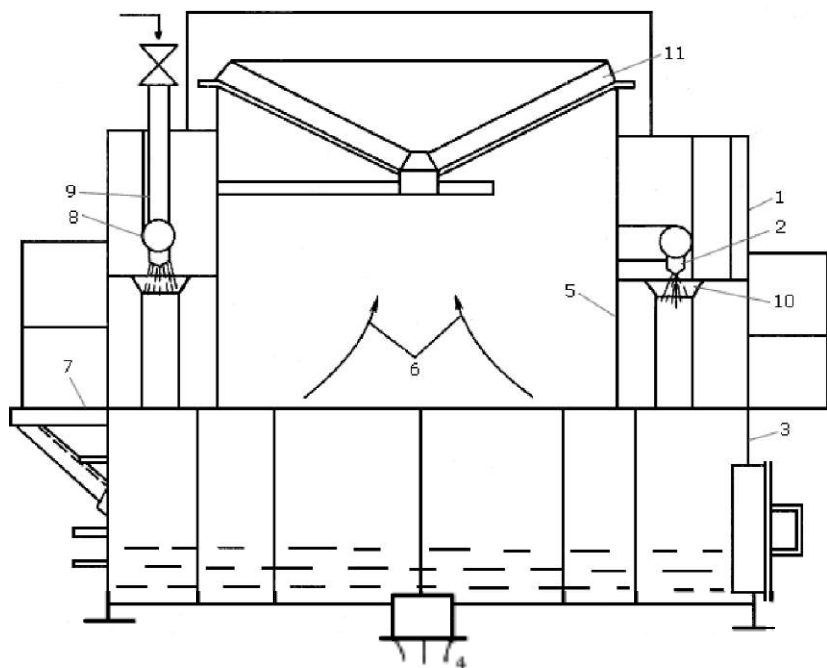


Рис. 6.5. Схема декарбонизатора струйного типа

6.3. Технология удаления газов в деаэратах

Термическая деаэрация – это процесс десорбции газа, при котором происходит переход растворенного газа из жидкости в находящийся с ней в контакте пар. Наличие такого процесса возможно 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 $P_0 = P_{H_2O}$, не является достаточным для полного удаления из нее растворимых газов. Удаление газов при термической деаэрации происходит в результате диффузии и дисперсного выделения их. При этом должны быть созданы условия перехода газов из воды в паровое пространство. Одним из таких условий

является увеличение площади поверхности контакта воды с паром, чтобы максимально приблизить частицы потока деаэрируемой воды к поверхности раздела фаз. Это достигается *дроблением* потока воды на тонкие струи, капли или пленки, а также при *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*. Значение выпара оказывает существенное влияние на эффект деаэрации. Для деаэраторов повышенного давления величина 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 другие с подогревом воды на 10–40°C; *деаэраторы атмосферные* (с давлением 0,12 МПа) типов ДА-300, ДА-150 и другие с подогревом воды на 10–50°C и *деаэраторы вакуумные* (с давлением 0,0075–0,05 МПа) типа ДВ-2400, ДВ-2000 и другие с подогревом воды на 15–25°C (числа в типоразмерах указывают производительность, т·ч⁻¹).

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, барбатажные*. При этом часто используются комбинированные схемы контакта (например, струйно-барбатажные).

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).

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

В деаэраторных колонках *пленочного типа* деаэрируемая вода разбивается на тонкие пленки, стекая вниз по поверхности насадки. Используется упорядоченная или неупорядоченная насадка. Упорядоченная насадка выполняется из вертикальных, наклонных или зигзагообразных листов, концентрических цилиндров, укладываемых правильными рядами колец или других элементов, обеспечивающих непрерывное направленное движение воды.

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

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

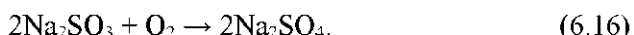
удельная площадь поверхности контакта фаз может достигать $1500 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$. При проходе пара через слой воды происходит ее перегрев относительно температуры насыщения, соответствующей давлению в паровом пространстве над поверхностью воды. При этом пузырьки пара увлекают за собой слой воды, которая вскипает при движении вверх. Это способствует лучшему выделению из воды растворенных газов. В процессе барботажки интенсивно выделяется не только кислород, но и углекислота, которая в деаэраторах других типов полностью не удаляется из воды.

6.4. Химические методы связывания кислорода и диоксида углерода

Применение десорбционных методов позволяет удалять газ до известного предела, недостаточного в ряде случаев по условиям использования воды. Кроме того, не всегда имеется 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 в вещества, являющимися безопасными в коррозионном отношении.

Строгое нормирование кислородосодержания при использовании восстановительных водных режимов в контуре ТЭС с барабанными котлами определило необходимость использования не только физических методов дегазации, но и химических методов дообескислороживания, основанных на окислительно-восстановительных процессах с использованием кислорода и специальных восстановителей. К числу используемых восстановителей относятся сульфит натрия Na_2SO_3 и гидразин-гидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

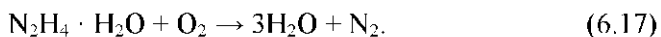
Обработка воды сульфитом натрия основана на реакции окисления сульфита растворенным в воде кислородом:



Реакция (6.16) протекает достаточно быстро при температуре воды не менее 80°C и $pH \leq 8$. При сульфитировании воды ее солесодержание увеличивается в количестве $10\text{--}12 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ на $1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ растворенного кислорода. При температуре выше

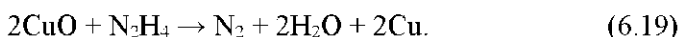
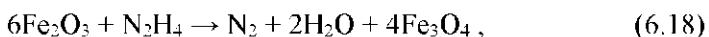
275°С (давление насыщения 6 МПа) сульфат натрия разлагается, поэтому он может быть использован только для обескислороживания воды котлов среднего давления (3–6 МПа), испарителей и для подпиточной воды тепловой сети. Раствор сульфата натрия концентрацией 3–6% готовят в бакс, защищенном от контакта с атмосферой, и затем с помощью дозатора вводят в обрабатываемую воду с избытком 2–3 г·м⁻³ 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 солевого содержания воды:



Скорость реакции (6.17) зависит от температуры, pH среды, избытка гидразина в соответствии с законом действия масс, а также присутствия катализаторов. При температуре менее 30°С гидразин практически не взаимодействует с O₂, но при $t = 105^\circ\text{C}$, $pH = 9-9,5$ и избытке гидразина около 0,02 мг·дм⁻³ время практически полного связывания кислорода составляет несколько секунд.

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



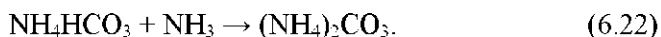
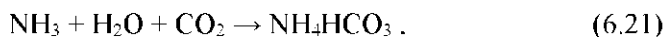
В котловой воде и в пароперегревателях избыток гидразина разлагается с образованием аммиака:



При организации гидразинной обработки воды следует учитывать, что гидразин является высоко токсичным веществом, при его 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 pH 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 pH воды до значений выше 8,5:



Из приведенных уравнений следует, что для связывания $1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ CO}_2$ достаточно $0,26 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ аммиака.

Аммиак обычно вводится в обрабатываемую воду в виде 1–5%-ного раствора NH_4OH с помощью насосов-дозаторов, автоматизированных по расходу воды.

При концентрации свободной углекислоты в воде или паре свыше $8 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ применение аммиака обычно недопустимо, так в присутствии кислорода, всегда содержащегося в конденсате турбин за счет присоса воздуха, при содержании аммиака в теплоносителе свыше $2\text{--}3 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ может протекать аммиачная коррозия медных сплавов (латуни), применяющихся для изготовления оборудования конденсатно-питательного тракта.

6.5. Каталитическое связывание кислорода

Одним из альтернативных методов удаления кислорода из обрабатываемой воды является его катализ на палладии:



Реакция (6.23), кроме всего прочего, требует инъекции водорода в эквивалентных количествах удаляемому кислороду, а также обеспечению как можно большей площади контакта ката-

лизатора с водой. Компания *Lanxess* (ранее *Bayer*) в 1979 г. предложила использовать в качестве катализатора специальные анионообменные смолы марок *Lewatit K 3433* (макропористая), *Lewatit K 6333* (гелевая) и *Lewatit K 7333* (гелевая), покрытые тонким слоем палладия.

При прохождении через фильтр, загруженный этой смолой, происходят следующие реакции (см. рис. 6.6):

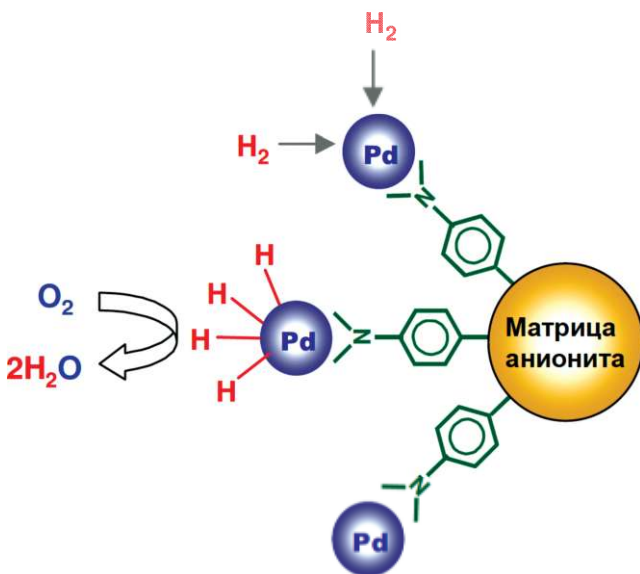
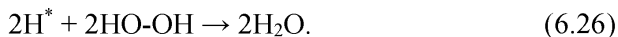


Рис. 6.6. Реакции с растворенными кислородом и водородом

По сравнению с применением термической деаэрации или химических реагентов, такая технология, несмотря на использование дорогостоящего палладиевого катализатора, имеет следующие преимущества:

– относительные низкие капитальные затраты в сравнении с использованием термической деаэрации;

- малое количество реагентов (требуется только 4 г H_2 на 32 г O_2) по сравнению с использованием химического обескислороживания;
- низкие эксплуатационные затраты (до 70% ниже по сравнению с термической деаэрацией);
- продукт реакции – только молекулы воды, что является преимуществом при обработке обессоленной воды;
- широкий диапазон температуры эффективного применения, обусловленный только термической стойкостью матрицы анионита (0–120°C);
- минеральные примеси не оказывают влияния на реакцию катализа.

Для минимизации стоимости катализатор наносится только на поверхность зерна ионита (диаметром 0,4–1,25 мм) в виде nano-частиц палладия размером 2–4 нм (см. рис. 6.7). Таким образом производится экономия дорогостоящего материала и одновременно обеспечивается большая площадь контакта с водой ($250 \text{ м}^2 \cdot (\text{г Pd})^{-1}$). Содержание палладия в катализаторе составляет 1 г на дм^3 ионита.

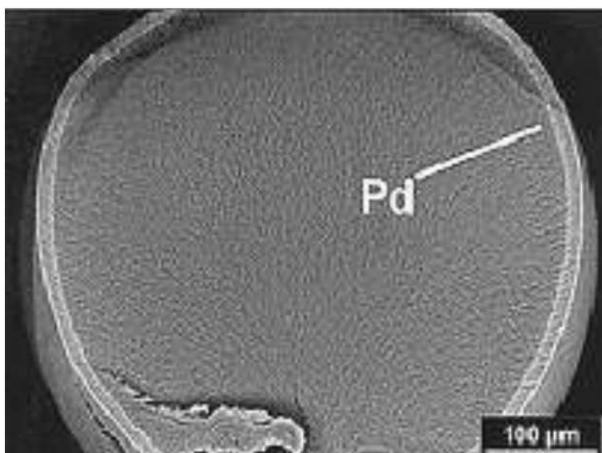


Рис. 6.7. Фотография зерна ионита с палладием на сканирующем электронном микроскопе

Данный метод позволяет достигать остаточной концентрации кислорода на уровне $10 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ и ниже.

Устройство для каталитического удаления кислорода состоит из генератора водорода, устройства для равномерного распределения водорода, устройства для растворения газа (статического миксера) и слоя катализатора. Статический миксер располагается над газораспределительным устройством по направлению движения очищаемой воды, как показано на рис. 6.8. Водород сначала диспергируется в воде в виде мелких пузырьков, а потом растворяется в статическом миксере. Поток воды, выходящий из статического миксера, не должен содержать пузырьков газа. В системе должно быть, как минимум, давление 1,7 бар при 25°C и 2,2 бара при 5°C, чтобы водород оставался в растворенной форме.

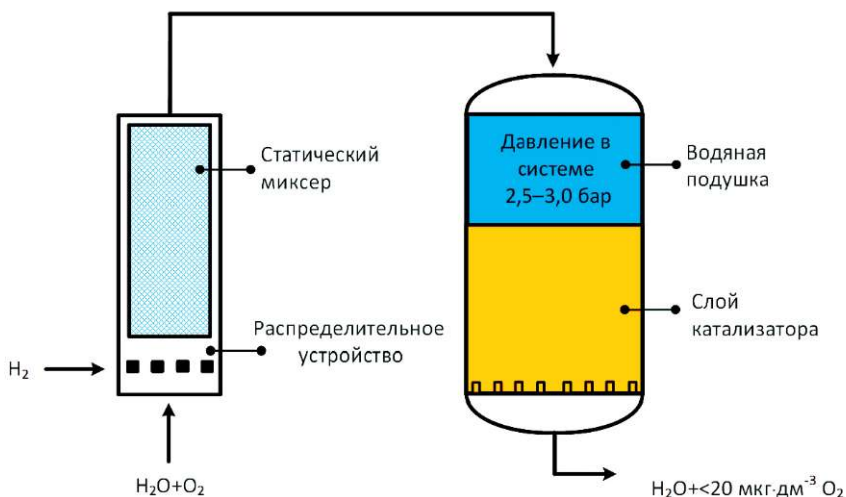


Рис. 6.8. Схема установки по удалению кислорода

Каталитическая активность ионообменной смолы зависит от способности адсорбировать кислород на поверхности палладия. Максимум активности можно достичь только в том случае, если катализатор будет насыщен водородом. В связи с этим, наблюдается 20-ти минутная задержка между началом работы устройстве, и тем моментом, когда уровень остаточного кислорода в обрабатываемой воде будет ниже $50 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Аналогично, если прекратить подавать водород, то пройдет некоторое время, прежде чем концентрация кислорода начнет расти.

Сразу после начала работы рекомендуется добавлять 50% избыток водорода в течение 30 мин для насыщения катализатора. Перед окончанием работы рекомендуется пропустить дополнительно 5–6 объемов воды (равных объему катализатора), чтобы десорбировать весь водород с поверхности палладия.

Как показано на рис. 6.9, концентрация остаточного кислорода зависит от начальной концентрации и объемной скорости потока. Производителем рекомендуется работать на скоростях порядка 80 объемов смолы в час, когда требуется остаточная концентрация кислорода менее $20 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

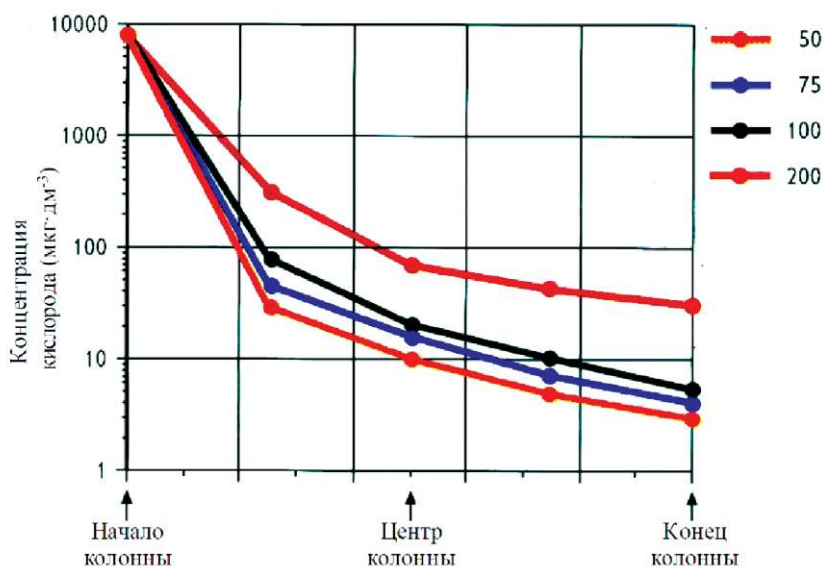


Рис. 6.9. Концентрация кислорода при различных скоростях обрабатываемой воды (объем смолы·ч⁻¹) при температуре 20°C и концентрацией O₂ на входе $8 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$

При эксплуатации может происходить потеря активности катализатора, вследствие воздействия ртути, кадмия или веществами, содержащими сульфидную группу. Органические вещества, в частности гуминовые кислоты, а также рост бактерий на поверхности смолы также приводят к отравлению катализатора, что может требовать предварительной обработки воды.

Контрольные вопросы и задания

1. С какими целями организуется очистка воды от растворенных газов?
2. Напишите зависимость, связывающую растворимость газа в воде с его параметрами, и проанализируйте условия, приводящие к уменьшению растворимости газа в воде.
3. Какие принципы очистки воды от растворенных газов вам известны?
4. Как изменится концентрация CO_2 , если в декарбонизатор подать природную воду из поверхностного источника?
5. Что произойдет, если в декарбонизатор подавать вместо воздуха такие газы, как N_2 , O_2 , CO_2 ?
6. Какие типы деаэраторов вам известны?
7. Почему эффект удаления O_2 в деаэраторах выше, чем при удалении CO_2 и NH_3 ?
8. Охарактеризуйте значение выпара для работы деаэрационных установок.
9. Какие реагенты используются для химического связывания растворенных в воде O_2 и CO_2 ?
10. В чем состоит различие в использовании сульфита натрия и гидразина для химического обескислороживания?
11. Какие причины могут ограничивать реализацию процесса аминирования?
12. Какие реакции ионного обмена протекают при использовании анионита *Lewatit K 6333*?

Глава 7. ОБРАБОТКА ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЫ

7.1. Системы охлаждения и стабильность охлаждающей воды

Основная часть природной воды, потребляемой ТЭС и АЭС используется в системах охлаждения для конденсации пара. Расходы охлаждающей воды достаточно велики (60–100 кг на конденсацию 1 кг пара), например, ее расход для конденсаторов одной турбины К-800-240 составляет около $36 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, или 108 тыс. $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, соответственно для ГРЭС мощностью 2400 МВт – 325 тыс. $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$.

Основные требования к качеству охлаждающей воды сводятся к тому, чтобы она имела температуру, обеспечивающую требуемую глубину вакуума в конденсаторе, не вызывала при нагреве образования в системе охлаждения минеральных отложений и биологических обрастаний, а также коррозии оборудования и трубопроводов. Естественно, что при столь больших расходах воды, охлаждающей конденсаторы, масло- и газоохладители, неправомерно ставить вопрос об ее тщательной очистке с удалением всех примесей, склонных к образованию отложений и коррозионному воздействию на материалы охлаждающей системы.

Для охлаждения конденсаторов используются прямоточные системы при наличии водотоков с большим дебитом воды или оборотные системы двух типов:

- 1) с прудами – охладителями;
- 2) с градирнями или брызгальными бассейнами.

При прямоточной системе вода для технических нужд забирается непосредственно из естественного источника, и после использования сбрасывается в тот же источник ниже по течению (рис. 7.1), что приводит к повышению температуры водотока. Система оборотного охлаждения с прудами-охладителями реализуется при сооружении плотины на малых и средних реках. При этом площадь поверхности искусственных водоемов и соответственно мест затопления получают значительными. Наибольшее распространение (до 70%) получили системы оборотного охлаждения (ОО) с градирнями, в которых один и тот же объем

воды используется многократно и требуется лишь небольшой добавок воды для восполнения потерь, сопутствующих охлаждающим устройствам. В градирнях или брызгальных бассейнах оборотная вода снижает температуру за счет испарения части подогретой в конденсаторе воды и конвективного теплообмена при контакте с воздухом, затем вода вновь подается в теплообменники – конденсаторы (рис. 7.2). В градирнях часть оборотной (охлаждающей) воды теряется за счет капельного уноса ($P_{ун} = 0,05–3,5\%$) и испарения ($P_{исп} = 1–1,5\%$). Испаряемая влага является чистой водой, поэтому за счет испарения солесодержание воды в оборотной системе повышается. Регулирование солесодержания осуществляется методом водообмена с помощью продувки системы $P_{прод}$. Отмеченные потери компенсируются добавлением в систему технической воды:

$$P_{доб} = P_{исп} + P_{ун} + P_{прод}. \quad (7.1)$$

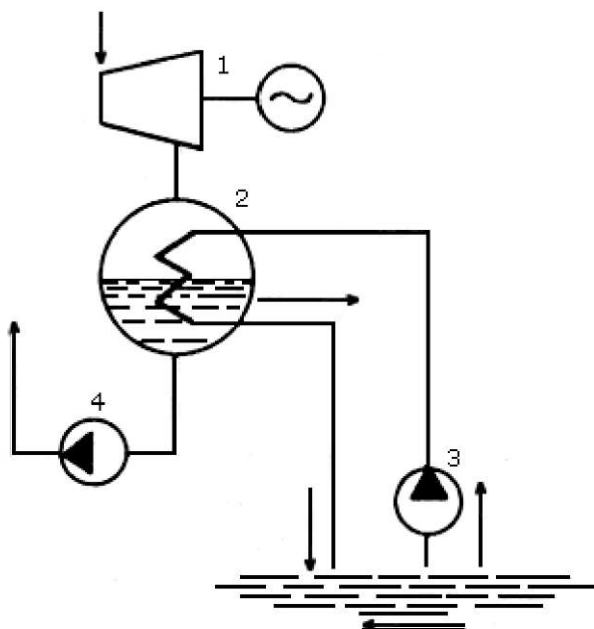


Рис. 7.1. Схема прямооточного охлаждения конденсаторов:
 1 – турбина; 2 – конденсатор; 3 – насосы береговой насосной;
 4 – конденсатный насос

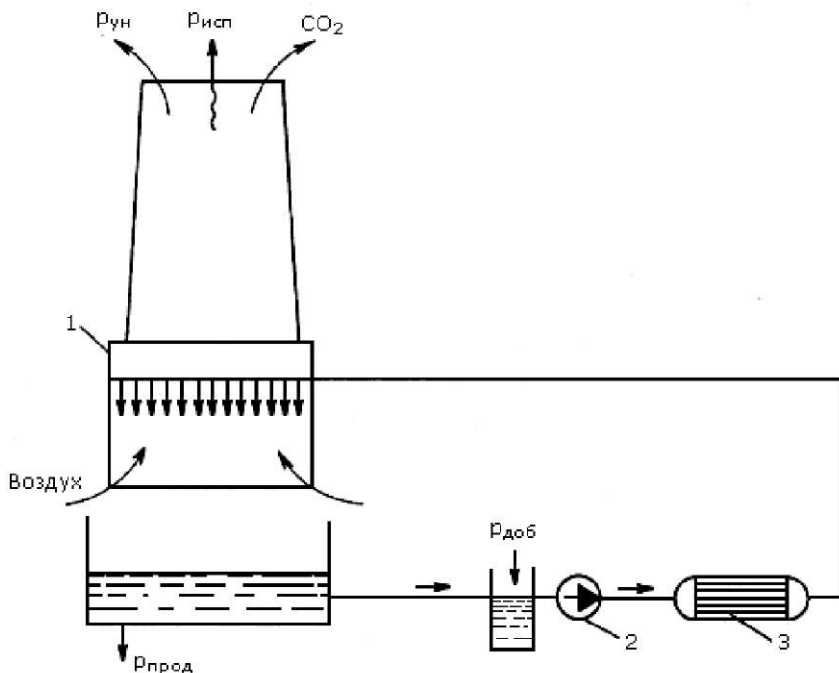


Рис. 7.2. Схема обратного охлаждения конденсатора с градирней:

1 – градирня; 2 – циркуляционный насос; 3 – конденсатор;

$P_{исп}$, $P_{ун}$ – потери воды в градирне на испарение и унос;

$P_{прод}$ – продувка оборотной воды; $P_{доб}$ – добавка в систему свежей воды

Для солей, не образующих трудно растворимых соединений при нагреве воды в системе охлаждения, баланс масс в установившемся режиме записывается в вид

$$\frac{C_{доб}}{P_{доб}} = C_{цирк} \cdot (P_{ун} + P_{прод}), \quad (7.2)$$

где $C_{доб}$, $C_{цирк}$ – концентрация соли (ионизированной примеси) в добавочной и циркуляционной воде.

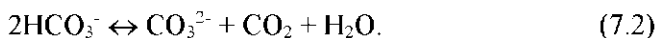
Из (7.1) следует, что отношение $\frac{C_{доб}}{P_{доб}}$, называемое *коэффициентом концентрирования* (k_k), определяется величиной потерь циркуляционной воды с продувкой и с капельным уносом (табл. 7.1). k_k называют также *коэффициентом упаривания*.

**Зависимость коэффициента концентрирования
от величины продувки системы оборотного охлаждения**

Продувка системы оборотного охлаждения	Коэффициент концентрирования	
	Градирни с каплеуловителями	Градирни без каплеуловителей
0	41,0	4,00
0,5	3,68	2,50
1,0	2,42	2,00
2,0	1,73	1,60
4,0	1,37	1,33
6,0	1,30	1,28

Сокращение величины продувки приводит к повышению кратности концентрирования и, следовательно, к значительному росту солесодержания циркуляционной воды. При $P_{пр} = 0$ величина k_k определяется потерями воды из системы за счет капельного уноса.

Наряду с концентрированием легко растворимых солей в системах оборотного охлаждения (СОО) увеличивается в той же кратности концентрация солей жесткости и гидрокарбонатов. С ростом температуры воды в СОО интенсифицируется гидролиз HCO_3^- , что характеризуется уравнением вида:



Сдвигу вправо реакции (7.2), т.е. распаду ионов HCO_3^- и образованию CO_3^{2-} способствует также потеря образующегося при гидролизе диоксида углерода в градирне (аналогично процессу в декарбонизаторе). Эти факторы приводят к возможности выделения на теплообменной поверхности отложений CaCO_3 , т.е. потере *стабильности* охлаждающей воды, в тех случаях, когда произведение активностей взаимодействующих компонентов превысит $\text{IP}_{\text{CaCO}_3}$. Сульфат кальция обладает сравнительно большой растворимостью при $t = 20\text{--}40^\circ\text{C}$ (ок. $1800 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$) и поэтому редко встречается в составе низкотемпературных накипсй.

Так как теплопроводность кальциевых отложений на порядок меньше теплопроводности металла конденсаторных трубок, с ростом толщины накипи на них повышается температура конденсации пара и снижается вакуум в конденсаторе. Ухудшение вакуума на 1% требует увеличения расхода пара на 1,4% для поддержания номинальной мощности энергоустановки. Таким образом, отложения в СОО приводят к значительному пережогу топлива при выработке электроэнергии.

Несмотря на отмеченный факт, а также на то, что в СОО температура охлаждающей воды на входе в конденсаторы выше, чем при использовании прямоточных систем охлаждения или в оборотных системах с водохранилищами, использование градирен позволяет резко снизить сброс подогретой воды в водотоки и водоемы, предотвращая их «тепловое» отравление. Кроме того, оборотные системы единственно приемлемы в условиях ограниченного дебита воды.

Для предотвращения образований минеральных отложений в конденсаторах в оборотных системах применяют:

- 1) продувку системы;
- 2) стабилизационную обработку циркуляционной воды различными реагентами;
- 3) физическую обработку воды в магнитном или акустическом полях.

Для предотвращения биологических обрастаний в системах охлаждения, которые являются идеальной средой для роста живых организмов, так как снабжаются кислородом, теплом, светом, а также для удаления сформировавшихся удалений применяются очистка конденсаторных трубок резиновыми шариками и обработка воды сильными окислителями.

Повсеместно используемым методом снижения минерализации охлаждающей воды является продувка СОО, т.е. отвод части циркулирующей воды с заменой ее свежей. При продувке происходит общее понижение концентраций всех примесей, в том числе, кроме ионов Ca^{2+} и HCO_3^- , ионов Cl^- и SO_4^{2-} , что способствует ослаблению процессов коррозии в оборотной системе. Вывод солей из оборотной системы организуется за счет организо-

ванной продувки и потерь при капельном уносе из градирни. Так как основным назначением продувки является поддержание карбонатной жесткости циркуляционной воды ниже предельно допустимой величины ($J_{к. пред.}$), значение требуемой продувки можно определить из модифицированного уравнения 7.1.

$$J_{к. пред.} \cdot (P_{ун} + P_{прод}) = J_{к. лоб} \cdot (P_{исп} + P_{ун} + P_{прод}), \quad (7.3)$$

откуда:

$$P_{прод} = \frac{P_{исп} \cdot J_{к. доб}}{J_{к. пред} - J_{к. доб}} - P_{ун}, \quad (7.4)$$

где $J_{к. доб}$ – карбонатная жесткость добавляемой воды на восполнение потерь в CO_2 , мг-экв·дм⁻³.

Значения $J_{к. пред.}$ обычно определяются опытным путем для конкретных условий работы СОО. На основе обобщения опытных данных для добавочных природных вод с окисляемостью до 25 мг·О₂ на 1 дм³ в интервалс температур от 30 до 60° Г.Е. Крушелем была предложена формула для определения $J_{к. пред.}$:

$$2,8 \cdot J_{к. пред.} = 8 + \frac{\text{ОК}}{3} - \frac{t - 40}{5,5 - \frac{\text{ОК}}{7}} - \frac{2,8 \cdot J_{нк}}{6 - \frac{\text{ОК}}{7} + \left(\frac{t - 40}{10}\right)^3}, \quad (7.5)$$

где ОК – окисляемость воды, мг·О₂·дм⁻³, $J_{нк}$ – некарбонатная жесткость воды, мг-экв·дм⁻³, t – максимальная температура воды в системе, °С (при $t < 40^\circ\text{C}$ в уравнение подставляют $t = 40^\circ\text{C}$).

Потери воды на испарение в градирнях, %, определяются из выражения:

$$P_{исп} = 0,16 \cdot x \cdot D_t, \quad (7.7)$$

где x – доля теплоты, отдаваемой охлаждающей водой за счет ее испарения в градирне (летом – 1,0, зимой – 0,5, весной и осенью – 0,75); Δt – снижение температуры в градирне.

Потери воды в результате уноса капель колеблется от 0,25–0,5 до 1,5–3,5% в зависимости от скорости ветра и типа градирни, а также зависят от наличия и эффективности работы брызгоуловителей в градирнях (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Потери воды с капельным уносом

Тип охлаждающих устройств	Потери, %
Брызгальные бассейны производительностью более 400 м ³ ·ч ⁻¹	1,5–2,5
Открытые градирни с решетками, жалюзи	1,0–3,0
Башенные градирни с площадью оросителя до 150 м ²	0,5–1,0
Башенные градирни с площадью орошения более 150 м ²	0,5
Башенные градирни с площадью орошения более 150 м ² (с каплеуловителями)	0,05
Вентиляторные градирни с кашеуловителями	0,2–0,3

Пример 7.1. Определить размер продувки СОО, стабилизирующей циркуляционную воду, при следующих условиях ее работы: $J_0 = 3,0$ мг-экв·дм⁻³; $J_k = 2,2$ мг-экв·дм⁻³; $OK = 16$ мг·О₂·дм⁻³; $t = 42^\circ\text{C}$; $\Delta t = 12^\circ\text{C}$; $x = 0,75$; $P_{\text{ун}} = 0,5\%$.

13. Определяем $J_{k \text{ пред}}$ по (7.5):

$$2,8 \cdot J_{k \text{ пред}} = 8 + \frac{16}{3} - \frac{42 - 40}{5,5 - \frac{16}{7}} - \frac{2,8 \cdot (3,0 - 2,2)}{6 - \frac{16}{7} + \left(\frac{42 - 40}{10}\right)^3} = 11,2$$

$$J_{k \text{ пред}} = \frac{11,2}{2,8} = 4,0 \frac{\text{мг} - \text{экв}}{\text{дм}^3}.$$

14. Определяем $P_{\text{исп}}$ для осенне-весеннего периода (7.7):

$$P_{\text{исп}} = 0,16 \cdot 0,75 \cdot 12 = 1,44\%.$$

15. Определяем $P_{\text{прод}}$ (7.5):

$$P_{\text{прод}} = \frac{1,44 \cdot 2,2}{4,0 - 2,2} - 0,5 = 1,26\%.$$

16. Определяем $P_{\text{доб}}$ для осенне-весеннего периода (7.1):

$$P_{\text{доб}} = 1,44 + 0,5 + 1,26 = 3,20\%.$$

17. В летний период при $x = 1,0$:

$$P_{\text{исп}} = 0,16 \cdot 1,0 \cdot 12 = 1,92\%.$$

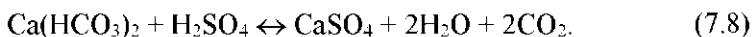
$$P_{\text{прод}} = \frac{1,92 \cdot 2,2}{4,0 - 2,2} - 0,5 = 1,85\%.$$

$$P_{\text{доб}} = P_{\text{исп}} + P_{\text{ун}} + P_{\text{прод}} = 1,92 + 0,5 + 1,85 = 4,27\%.$$

Отметим, что чем меньше разность $J_{к.пред} - J_{к.доб}$, тем больше должна быть величина продувки. Обычно для добавочной воды с $J_{к} > 2,0$ мг-экв·дм⁻³ стабилизацию циркуляционной воды проводят комплексным методом, совмещающим продувку и обработку циркуляционной воды химическими реагентами, к которым относят подкисление, фосфатирование, рекарбонизацию дымовым газом.

7.2. Предотвращение образования минеральных отложений

Подкисление циркуляционной воды проводится с целью частичного снижения $J_{к}$ до значения, равного или несколько ниже $J_{к.пред}$ с использованием H_2SO_4 в качестве наиболее дешевого и доступного реагента. Введенная в воду кислота разлагает гидрокарбонат кальция по реакции:



В дополнение к разрушению потенциального накипобразователя $Ca(HCO_3)_2$ при подкислении выделяется CO_2 , который стабилизирует оставшуюся часть гидрокарбоната кальция ($J_{к.ост}$). Последний служит буфером, предохраняющим систему от перекисления воды и соответственно от интенсификации коррозии. $J_{к.ост}$ находится из соотношения:

$$J_{к.ост} = J_{к.пред} \cdot \frac{P_{ун} + P_{прод}}{P_{исп} + P_{ун} + P_{прод}}, \quad (7.9)$$

Расход технической серной кислоты σ_k (г·ч⁻¹) на обработку охлаждающей воды подсчитывается по найденному значению $J_{к.ост}$ из соотношения:

$$\sigma_k = \frac{49 \cdot Q_{цирк} \cdot P_{доб}}{100 \cdot K} \cdot (J_{к.доб} - J_{к.ост}), \quad (7.10)$$

где $Q_{цирк}$ – расход охлаждающей воды в системе, м³·ч⁻¹; $P_{доб}$ – процент добавка в систему; K – содержание H_2SO_4 в техническом продукте, доли единицы.

Рекомендуется выбирать такой режим подкисления, при котором значение $J_{к.ост}$ не опускалось бы ниже 1,0 мг-экв·дм⁻³. При вводе концентрированной кислоты (рис. 7.3) необходимо обеспечить хорошее перемешивание кислоты с водой.

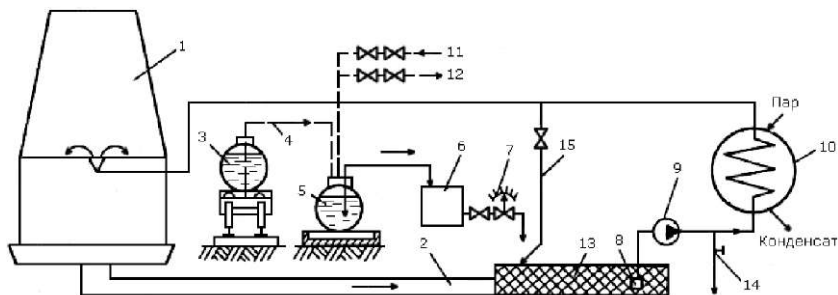


Рис. 7.3. Схема подкисления циркуляционной воды:

- 1 – градирня; 2 – канал; 3 – ж/д пистерна; 4 – сифонный слив;
- 5 – приемный резервуар для кислоты; 6 – расходный бак;
- 7 – дозирующий кран; 8 – приемный клапан; 9 – циркуляционный насос;
- 10 – конденсатор; 11 – сжатый воздух; 12 – вакуум;
- 13 – кислотоупорное покрытие канала и приемного колодца;
- 14 – отбор проб; 15 – циркуляционная вода для ускорения разбавления и смешивания воды с кислотой

Процесс подкисления нежелателен при большой щелочности добавочной воды, так как при этом значительно повышается концентрация сульфатов в охлаждающей воде и возрастает опасность образования отложений CaSO_4 в трубках конденсаторов и усиления сульфатной коррозии материалов СОО.

Фосфатирование охлаждающей воды в СОО производится с целью торможения процесса образования твердой фазы CaCO_3 , фосфаты тормозят их дальнейший рост, увеличивают допустимую степень пересыщения раствора и тем самым стабилизируют воду.

При использовании гексаметафосфата натрия $(\text{NaPO}_3)_6$ с избыточной концентрацией $1-2 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ в пересчете на PO_4^{3-} стабильный безнакипный режим оборотной системы сохраняется до значений $\text{Ж}_{\text{к.пред}} = 5-5,5 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$, а при использовании оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК – $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$) при тех же концентрациях – до $7,5 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$.

С течением времени стабилизирующие свойства фосфатов теряются за счет их гидролиза, поэтому требуется их непрерывное дозирование (рис. 7.4).

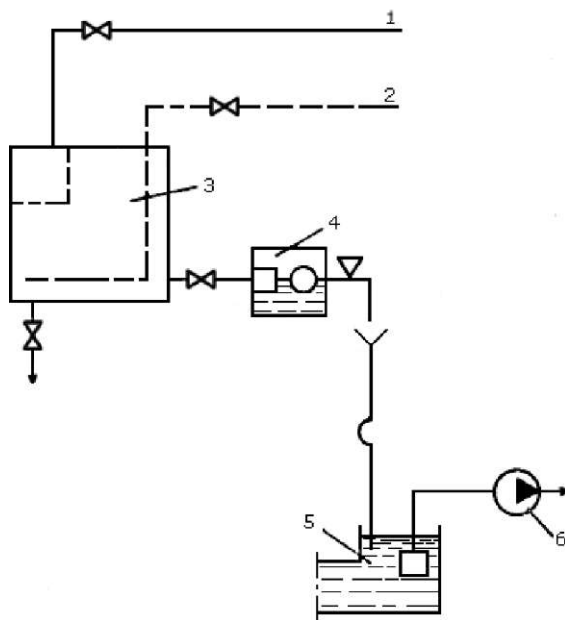


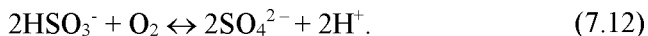
Рис. 7.4. Схема фосфатирования циркуляционной воды:

1 – умягченная вода для разбавления; 2 – пар; 3 – бак для растворения гексаметафосфата; 4 – промежуточная емкость; 5 – приемный колодец; 6 – циркуляционный насос

При высокой карбонатной жесткости добавочной воды ($J_{к.доб} > 4 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$) целесообразно обрабатывать охлаждающую воду комбинированным способом – совместно подкислением и фосфатированием. Кислота предназначена для снижения карбонатной жесткости до значения, стабилизируемого фосфатами, что позволяет сократить расход кислоты и обеспечить безнакипный режим системы охлаждения.

Предотвращения процесса гидролиза гидрокарбонатов с образованием иона CO_3^{2-} можно добиться методом восполнения десорбированного в градирне CO_2 до равновесного значения его в охлаждающей воде. Так как стабилизация воды в этом случае происходит в результате насыщения ее углекислым газом, процесс называется рекарбонизацией воды. В качестве источника CO_2 на ТЭС используют продукты сгорания топлива. Отметим, что при рекарбонизации не происходит заметного увеличения содержания воды, что упрощает сброс продувочной воды COO в естественные водоемы.

Продукты сгорания топлива содержат CO_2 , SO_2 , азот и кислород. Сернистый газ хорошо растворяется в воде и реагирует с гидрокарбонатами с образованием CO_2 :



Как видно, в этой технологии количество сульфатов в воде возрастает при эквивалентном снижении карбонатной жесткости (подобно процессу подкисления) и увеличении ее некарбонатной части.

Основной технологической операцией при введении CO_2 в циркуляционную воду является организация его растворения, составляющая 40–60% в известных технических устройствах. При обороте воды в градирне происходит непрерывный «отдув» CO_2 , поэтому требуется непрерывный ввод дымовых газов в циркуляционную воду. Продукты сгорания отбираются за дымососом и очищаются от золы в сухих мультициклонах. Наиболее рациональной среди различных систем насыщения воды газом является схема с использованием эжектора (рис. 7.5), который обеспечивает хорошее перемешивание дымовых газов с обрабатываемой водой. После эжектора водогазовая смесь поступает через барботажное устройство в приемный колодец циркуляционных насосов.

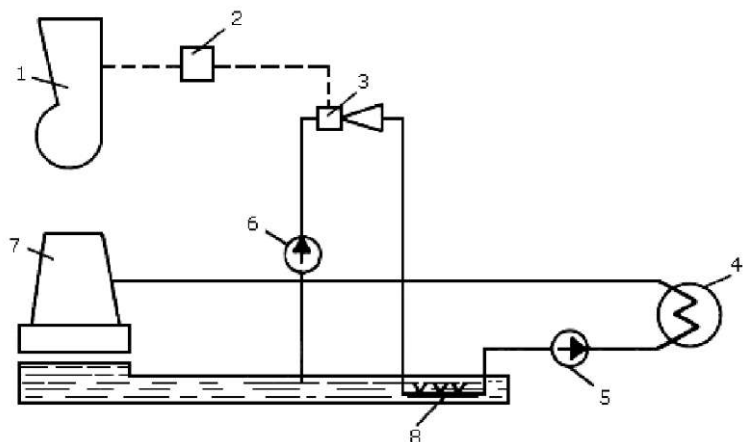


Рис. 7.5. Схема рекарбонизации охлаждающей воды дымовыми газами:
 1 – дымосос; 2 – золоуловитель; 3 – водоструйный эжектор; 4 – конденсатор; 5 – циркуляционный насос; 6 – насос подачи воды к эжектору;
 7 – градирня; 8 – барботажное устройство

Необходимый расход дымовых газов, $\text{нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, может быть определен по формуле:

$$G_{\Gamma} = \frac{5,1 \cdot \Delta C_{\text{CO}_2} \cdot Q_{\text{цирк}}}{\beta \cdot C_{\text{CO}_2}}, \quad (7.13)$$

где ΔC_{CO_2} – необходимое увеличение концентрации CO_2 в охлаждающей воде, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$; β – степень использования углекислоты, %; C_{CO_2} – концентрация углекислоты в дымовых газах, %.

Содержание в дымовых газах SO_2 уменьшает расход потребного CO_2 , так как 31 г SO_2 снижает карбонатную жесткость в 1 м^3 воды на 1 г-экв.

Магнитная обработка воды производится в аппаратах, в которых поток охлаждающей воды пересекает силовые линии магнитного поля, напряженностью до $10^5 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}$, создаваемое электромагнитной катушкой или постоянными магнитами. Несмотря на то, что теоретические основы воздействия магнитного поля на воду и ее примеси до сих пор не разработаны, экспериментально установлено, что при наложении магнитного поля на нестабильную по карбонату кальция воду, содержащую ферромагнитные примеси (Fe_3O_4 , $\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), происходит снижение интенсивности образования отложений на теплопередающих поверхностях. Механизм магнитной обработки объясняется агрегатированием ферромагнитных оксидов железа до размеров больше критических для данного пересыщения раствора и образования на этих затравочных кристаллах отложения кристаллизующейся соли. Накопленный промышленный опыт эксплуатации магнитных аппаратов для стабилизационной обработки охлаждающей воды на ряде ТЭС характеризуется различной эффективностью, что не позволяет рекомендовать эту технологию для широкого использования без предварительного получения результатов на пилотной установке.

Удаление отложений из конденсаторных трубок производится во время ремонта оборудования с помощью химических очисток или с применением шомполированных труб с шарошками или со шлангами, по которым вода под давлением до 75 МПа подводится к специальным насадкам, имеющим отверстия для выхода воды в таких направлениях, чтобы обеспечивалось как снятие отложений, так и движение насадок по конденсаторной трубке.

7.3. Предотвращение биологических обрастаний

Повышение температуры воды в системах охлаждения, наличие питательных веществ и кислорода являются причиной интенсивного развития в охлаждающей воде бактерий, грибов и водорослей различных видов. При окисляемости воды выше $10 - 15 \text{ мг} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$ биологические образования в форме слизистых отложений формируются на поверхностях СОО наиболее интенсивно.

Для борьбы с биообрастаниями, приводящими к ухудшению вакуума в конденсаторах и интенсификации коррозионных процессов, применяют обработку охлаждающей воды сильными окислителями, такими как хлор и его производные, а также медьсодержащими солями. Механизм бактерицидного действия молекулярного хлора и его производных заключается в окислении ферментов клетки с последующим отмиранием микроорганизмов. При растворении хлора в воде протекает его гидролиз с образованием хлорноватистой и хлороводородной (соляной) кислот:



Слабая хлорноватистая кислота диссоциирует в растворах с образованием гипохлорит-иона:



Стандартные окислительные потенциалы HClO и ClO^- составляют соответственно 1,63 и 0,40 В, поэтому хлорирование воды желательно проводить в условиях, при которых HClO находится главным образом в молекулярной форме, т.е. при $pH < 7$. Необходимое количество хлора для бактерицидной обработки воды устанавливается опытным путем с учетом заданной концентрации остаточного свободного хлора $0,1 - 0,2 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Хлор вводят в обрабатываемую воду в виде приготовленной хлорной воды с помощью водоструйного эжектора. Дозирование ведется с перерывами, так бактерии могут адаптироваться к изменению обстановки при постоянной подаче хлора, продолжительностью 40–60 мин 1–3 раза в сутки.

Для борьбы с твердыми, ракушечными обрастаниями в системах хлорирование охлаждающей воды недостаточно эффективно. В этих случаях применяют медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с дозой ионов меди около $1 - 2 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Ионы меди, взаимодействуя с цитоплазмой клеток, приводят к их гибели.

Положительные результаты в борьбе с ракушечными обрастаниями дает применение катодной защиты путем подвешивания на изоляторах по оси трубопровода стального стержня – анода диаметром 30–40 мм, к которому подведен постоянный ток. Плотности тока на катоде (трубопроводе) в летний период должна составлять $0,4\text{--}0,6 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$, в зимний период – $0,16\text{--}0,25 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$.

При обработке воды сильнодействующими неорганическими веществами необходимо помнить об их взаимодействии с флорой и фауной природных водоемов и водотоков при сбросе или продувке воды охлаждающих систем. В частности, поэтому не рекомендуется применять CuSO_4 в прямоточных охлаждающих системах. Этот метод пригоден только для оборотных систем при условии строгого контроля над сбрасываемой водой. Концентрация меди в сбросной воде не должна превышать $0,01 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$, а свободный хлор должен полностью отсутствовать.

Для удаления мягких, илистых биологических отложений – обрастаний в конденсаторных трубках может применяться очистка трубок «на ходу» монолитными резиновыми шариками плотностью $1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ с диаметром, равным внутреннему диаметру конденсаторных трубок. Схема установки приведена на рис. 7.6.

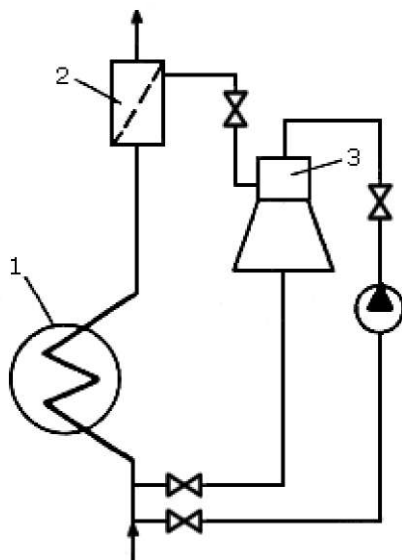


Рис. 7.6. Схема очистки конденсаторов резиновыми шариками:

1 – конденсатор; 2 – уловитель шариков с сеткой; 3 – эжектор

Число циркулирующих шариков, загружаемых во входную камеру, составляет 10% от числа трубок в конденсаторе. Шарик захватывается потоком воды, проходит с ним по трубкам и счищает отложения. В выходной камере конденсатора шарики задерживаются сетками и эжекторами вновь транспортируются во входную камеру. Система включается автоматически при включении в работу насоса с периодичностью, определяемой степенью загрязнения трубок и качеством охлаждающей воды.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем состоит принципиальное отличие прямоточных и оборотных (с градирнями) систем по качеству охлаждающей конденсаторы воды?
2. Перечислите составляющие, входящие в материальный баланс СОО с градирнями.
3. Какие факторы влияют на предельно допустимую карбонатную жесткость охлаждающей воды в СОО?
4. Какие эффекты стабилизации охлаждающей воды наблюдаются при ее подкислении?
5. Какие компоненты дымовых газов обеспечивают стабилизацию охлаждающей воды при их использовании?
6. К каким негативным результатам приводят биообрастания конденсаторов?
7. Какие реагенты применяют для борьбы с биологическими отложениями?
8. Поясните особенности технологии хлорирования охлаждающей воды.
9. Как соотносится обработка охлаждающей воды с защитой водных бассейнов от вредных примесей?
10. Какие, кроме реагентных, методы борьбы с отложениями и обрастаниями Вам известны?
11. Перечислите возможные причины удаления сформировавшихся в конденсаторе отложений.

Глава 8. СТОКИ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

8.1. Общие положения

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

- 1) сбросные воды систем охлаждения;
- 2) шламовые, регенерационные и промывочные воды водоподготовительных установок и конденсатоочисток;
- 3) сточные воды систем гидрозолаудаления;
- 4) воды, загрязненные нефтепродуктами;
- 5) отработанные растворы после химической очистки стационарного оборудования и его консервации;
- 6) воды от обмывки конвективных поверхностей ТЭС, сжигающих мазут;
- 7) воды от гидравлической уборки помещений;
- 8) дождевые и талые воды с территории энергообъекта;
- 9) сточные воды систем водопонижения.

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

Для минимизации влияния примесей сбросных вод на качество поверхностных природных вод для каждого выпуска сточных вод установлены нормативы предельно допустимых сбросов вредных веществ (ПДС), исходя из условий не превышения *предельно допустимых концентраций* (ПДК) вредных веществ в контрольном створе водосма.

Для питьевой воды установлены ПДК по сотням вредных химических веществ (СанПиН 2.1.4.559-96), попадающих в воду за счет геохимических процессов, а также характерных для стоков, образующихся в процессах обработки воды и поступающих в источники водоснабжения в результате производственно-хозяйственной деятельности человека. В дополнение к данным табл. 1.1 в табл. 8.1 приводятся ПДК вредных веществ, которые также могут содержаться в стоках энергетических установок.

Таблица 8.1

**Дополнительные нормативы ПДК
вредных химических веществ в мг·дм⁻³**

Показатель	ПДК, не более	Показатель	ПДК, не более
Бензол	0,01	ПАВ, анионоактивные	0,5
Ванадий	0,1	Перекись водорода	0,1
Каптакс	5,0	Пиперидин	0,06
Метанол	3,0	Сероводород	0,003
Метилмеркаптан	0,0002	Серовуглерод	1,0
Молибден	0,25	Толуол	0,5
Морфолин	0,04	Фреон 12	10,0
Патрий	200	Фреон 253	0,1
Питриты	3,0	Четыреххлористый углерод	0,006

В водоемах рыбохозяйственного значения приведенные данные могут быть более жесткими, например ПДК по нефтепродуктам для таких водосмывов не должна превышать 0,05 мг·дм⁻³.

Перечисленные типы сточных вод ТЭС подразделяются на две группы. К первой группе относятся стоки СОО, ВПУ и ГЗУ действующих ТЭС, характеризующихся либо большими объемами, либо повышенной концентрацией вредных веществ, которые могут влиять на качество воды водных объектов и поэтому в обязательном порядке подлежат контролю (табл. 8.2).

Примерный перечень контролируемых показателей качества сточных вод ТЭС

Показатель	Системы – источники сброса		
	СОО с градирнями	ВПУ	ГЗУ
Взвешенные вещества	+	+	+
рН	+	+	+
Биологическое потребление кислорода	-	-	+
Содержание	+	+	+
Хлориды*	+	+	+
Сульфаты	+	+	+
Нефтепродукты	+	+	+
Кальций	-	-	+
Железо*	-	+	+
Алюминий*	-	+	+
Медь	+	-	-

* Контролируется в зависимости от применяемого реагента.

Остальные 6 типов сбросных вод ТЭС необходимо использовать повторно после очистки в пределах ТЭС или по договоренности на других предприятиях, либо допускается их закачка в подземные пласты и т.п.

В качестве меры для экономии водопотребления на ТЭС, ограничения сброса сточных вод и защиты тем самым от загрязнения, засоления и истощения всех водных объектов в 1998 г. законодательно введена плата за забор и сброс воды, хранение и вывоз твердых отходов.

8.2. Сточные воды систем охлаждения

Сточные воды прямоточных систем охлаждения, сбрасываемые после конденсаторов турбин, газо-, воздухо-, маслоохладителей и других теплообменных аппаратов, где вода природных источников только нагревается, но не загрязняется химическими или механическими примесями, не требует очистки. Температура сбрасываемой воды в таких системах обычно превышает температуру водоисточника на 8–10К, вызывая его тепловое загрязнение.

При расчете сбросов подогретой воды необходимо учитывать, что расчетная летняя температура водных объектов питьевого и культурного назначения не должна повышаться более чем на 3К, зима – на 5К.

Для обеспечения требуемого уровня температуры воды применяют:

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

В СОО с градирнями продувочные воды являются не только подогретыми, но и характеризуются повышенным содержанием. Кратность концентрирования (k_k) в таких системах подсчитывается как:

$$K_k = 1 + \frac{Q_{\text{исп}}}{Q_{\text{прод}} + Q_{\text{ун}}}, \quad (8.1)$$

где $Q_{\text{исп}}$ – количество испаряющейся воды; $Q_{\text{прод}}$ – расход продувочной воды; $Q_{\text{ун}}$ – капельный унос.

Исходя из (8.1), сокращение величин продувки и капельного уноса приводят к увеличению значения k_k и росту содержания в системе охлаждения (см. табл. 8.1). При использовании маломинерализованных добавочных вод в СОО ее продувочные воды могут быть востребованы в других водоиспользующих системах на ТЭС. Так, нормативными документами рекомендуется направлять продувку СОО для использования на ВПУ в том случае, если кратность концентрирования в градирнях не превышает 1,5 при содержании исходной воды менее 500 мг·дм⁻³ и значение $k_k = 1,2$ при содержании более 500 мг·дм⁻³.

Примером комбинированной работы СОО и ВПУ ТЭС, рассчитанной на приготовление большого количества подпиточной воды в закрытую систему теплоснабжения, может служить схема, приведенная на рис. 8.1. Согласно схеме, например, в максимально-зимнем режиме максимальная величина подпитки теплосети (ПТС) определяет максимальную продувку СОО и соот-

ветственно снижение кратности концентрирования (δ – закрыта, 7, 8 – открыты). В летний период при уменьшении расхода на подпитку теплосети освобождающаяся мощность ВПУ ПТС используется для умягчения части подпиточной воды COO (δ – открыта), что снижает опасность нарушения водно-химического режима системы охлаждения.

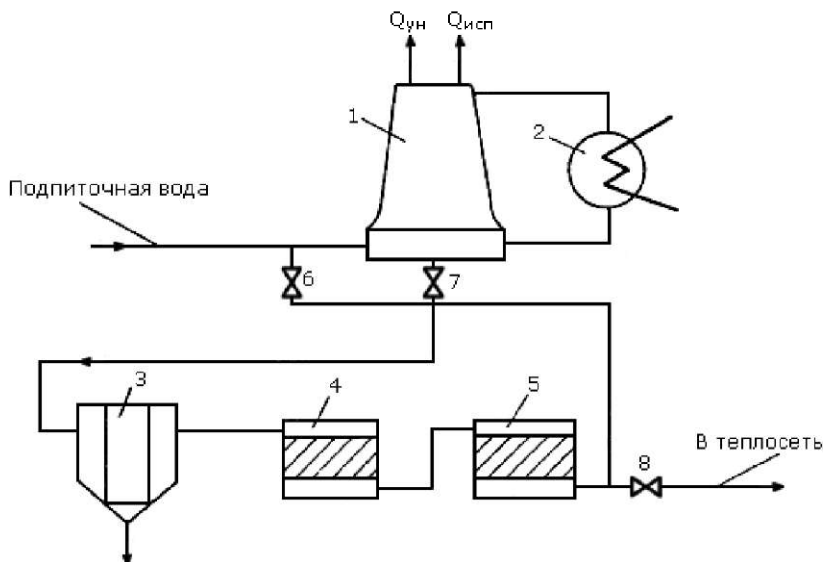


Рис. 8.1. Комбинированная схема работы COO и ВПУ ТЭС с закрытой системой теплоснабжения:

1 – градирня; 2 – конденсатор; 3 – осветлитель; 4 – осветлительный фильтр;
5 – натрий-катионитный фильтр; 6, 7, 8 – задвижки

8.3. Сточные воды водоподготовительных установок

Эксплуатация ВПУ связана с потреблением больших количеств извести, коагулянта, регенерантов (H_2SO_4 , NaOH , NaCl). Стоки предочистки содержат шлам различного состава, определяемого ее типом. Основная часть регенерирующих веществ переходит в сточные регенерационные воды и является потенциальным источником загрязнения природных водных объектов (табл. 8.3). Количественные характеристики сбросных вод ВПУ определяются при проведении технологических расчетов.

Характеристика основных солевых стоков ионитных ВПУ

Тип установки	Общая жесткость, мг-экв·дм ⁻³	Концентрация, г·дм ⁻³		
		Солеосодержание	Хлориды	Сульфаты
Na-катионирование	58–160	9,9–14,6	6,0–8,1	Исходное значение
H-катионирование с «голодной» регенерацией	40–64	3,3–4,7	Исходное значение	1,75–3,0
Химическое обессоливание по схеме «цепочки»	15,6–19,0	3,2–4,5	0,1–0,4	1,8–2,2

Сброс вод, содержащих такие загрязнения, даже после взаимной нейтрализации кислых и щелочных стоков обессоливающих установок (рис. 8.2), разрешается в редких случаях, когда естественный водоем имеет мощный дебит, способный разбавлять вредные химические вещества до значений их ПДК.

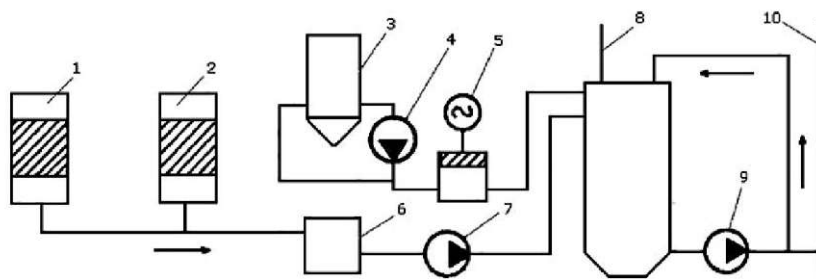


Рис. 8.2. Схема нейтрализации сточных вод обессоливающих установок:

- 1 – Н-катионитные фильтры; 2 – анионитные фильтры;
- 3 – мешалка известкового молока; 4 – перекачивающий насос;
- 5 – насос-дозатор; 6 – промежуточный бак сбора регенерационных вод;
- 7 – перекачивающий насос; 8 – бак-нейтрализатор;
- 9 – насос перемешивания и сброса;
- 10 – охлаждающая или природная воды

Внедрение экономических и экологических схем ВПУ в настоящее время ведется в следующих направлениях:

1) применение противоточных фильтров в схемах ВПУ (см. гл. 4);

2) использование мембранных технологий (см. гл. 5);

3) изменение внутренних взаимосвязей различных узлов технологических схем и применение оборудования, позволяющего снизить расходы реагентов и воды на собственные нужды, извлекать из сточных вод ценные компоненты, т.е. создавать малоотходные схемы ВПУ.

В качестве примера, связанного с изменением внутренних взаимосвязей в традиционных технологических схемах, рассмотрим принципиальную схему натрий-катионирования с частичной утилизацией сточных вод (рис. 8.3).

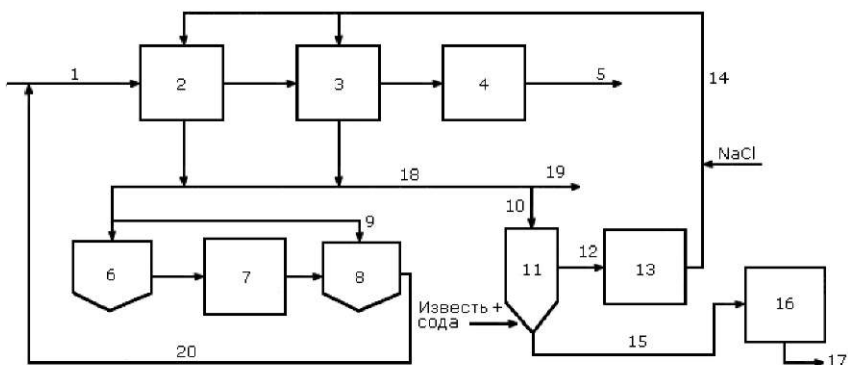


Рис. 8.3. Принципиальная схема натрий-катионирования с частичной утилизацией сточных вод:

- 1 – исходная вода; 2, 3 – Na-катионитные фильтры; 4 – деаэрактор;
 5 – умягченная вода в теплосеть; 6, 8 – баки; 7, 13 – осветлительные фильтры;
 9 – отмывочные воды; 10, 18 – регенерационные сточные воды;
 11 – кристаллизатор; 12 – осветленный раствор; 14 – регенерационный раствор;
 15 – осадок; 16 – вакуум-фильтр; 17 – обезвоженный осадок;
 19 – сброс в канализацию; 20 – осветленные сточные воды

Водопроводная вода умягчается на Na-катионитных фильтрах, деаэрируется и направляется на подпитку теплосети. Промывочные воды фильтров собираются в баке 6, осветляются на

фильтре 7 и поступают в бак 8, служащий также для сбора мало-минерализованной части отмывочных вод фильтров. Из бака 8 вода используется для взрыхления рабочих фильтров, а ее избыток смешивается с исходной водой. Основная часть регенерационных сточных вод 10 собирается в баке-кристаллизаторе 11 и подвергается содо-известковой обработке для снижения концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Осветленный раствор пропускается через механический фильтр, доукрепляется NaCl и используется повторно для регенерации катионитных фильтров. Шлам 15 из кристаллизатора подается для обезвоживания на вакуум-фильтр и затем утилизируется.

Внедрение приведенной схемы позволило на 60% сократить сброс в канализацию минеральных солей. К недостаткам рассмотренной технологии следует отнести ее сложность, необходимость использования дополнительных реагентов и оборудования.

8.4. Воды систем гидрозолоудаления

На ТЭС, сжигающих твердое топливо, зола и шлак обычно удаляются водой на золоотвалы. Расход воды на транспортировку золы и шлака составляет $15\text{--}40 \text{ м}^3 \cdot \text{т}^{-1}$. За счет растворения транспортная вода насыщается примесями в концентрации до нескольких тысяч $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, ее рН может меняться от сильнокислого до сильнощелочного. Состав и степень загрязненности вод систем ГЗУ должны приниматься на основе фактических данных химического контроля. Для поддержания солевого баланса и предотвращения интенсивного образования отложений в пульпопроводах, насосах, в линиях осветленной воды часть оборотной воды сбрасывают в водосмы и замещают свежей. Однако сбросные воды систем ГЗУ могут содержать токсичные элементы – мышьяк, ванадий, фтор и др., поэтому по современной классификации они относятся к токсичным стокам. В этой связи оборотные системы на новых и реконструируемых ТЭС должны быть бессточными с возможностью использования воды из оборотных систем для производственных нужд

ТЭС с возвратом их в систему ГЗУ. При создании оборотных систем ГЗУ без продувок целесообразно исключить сброс в них ливневых вод, продувочных вод градирен, минерализованных сточных вод ВПУ. При дефицитном водном балансе допустимо сохранить подачу в систему ГЗУ продувочной воды осветлителей и сточных вод от химических очисток оборудования.

Применение оборотных систем ГЗУ не являются единственным решением проблемы загрязнения окружающей среды. В ряде зарубежных стран применяют сухие методы складирования золы и шлака с последующей их переработкой в механически прочные и химически инертные гранулы.

8.5. Стоки, загрязненные нефтепродуктами

Мазутное хозяйство, маслосистемы котлотурбинного цеха и электротехнического оборудования, гаражи являются источником попадания нефтепродуктов в сточные воды ТЭС. Обычно такие воды содержат мазут, смазочные и изоляционные масла, бензин в суммарной концентрации от 30 до 200 мг·дм⁻³ (среднее расчетное значение 100 мг·дм⁻³), а их количество достигает нескольких десятков м³·ч⁻¹ в зависимости от типа используемого топлива и установленной мощности ТЭС.

Недостаточно очищенные нефтесодержащие сточные воды, попадая в водоемы, образуют пленку на поверхности воды, ухудшая условия аэрации, а тяжелые нефтепродукты, оседая на дно, губительно действуют на водную флору и фауну. Поэтому на нефтепродукты установлены очень жесткие ПДК (см. табл. 1.1), так как они являются слабо окисляющимися веществами. Согласно действующим нормативам, нефтесодержащие стоки ТЭС должны очищаться и повторно использоваться в качестве исходных для ВПУ, СОО и других систем, а уловленные нефтепродукты – сжигаться в котлах.

Очистка вод от нефтепродуктов осуществляется сочетанием комплексных методов (рис. 8.4), позволяющим обеспечить остаточное нефтесодержание на уровне 0,5–1,0 мг·дм⁻³.

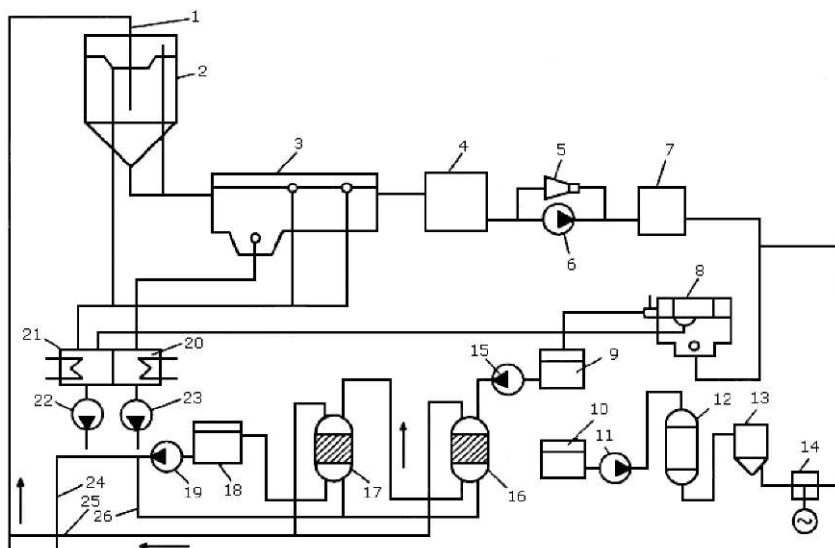


Рис. 8.4. Схема очистки вод, загрязненных нефтепродуктами:

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

Среди многочисленных элементов комплексной схемы очистки от нефтепродуктов ранее не были рассмотрены принципы действия нефтеловушек и флотаторов. В основу *нефтеловушки* (рис. 8.5) положен принцип отстаивания, реализуемый под действием разности плотностей воды и нефтепродуктов. Сточная вода подается в приемную камеру и, пройдя под полупогруженной

перегородкой, попадает в отстойную камеру, где и происходит процесс разделения эмульсии. Очищенная вода, пройдя под второй полупогруженной перегородкой, выводится из нефтеловушки, а частицы нефтепродуктов, всплывшие на поверхность воды, образуют пленку, которая перемещается специальным движущимся скребковым устройством к нефтесборным щелевым трубам.

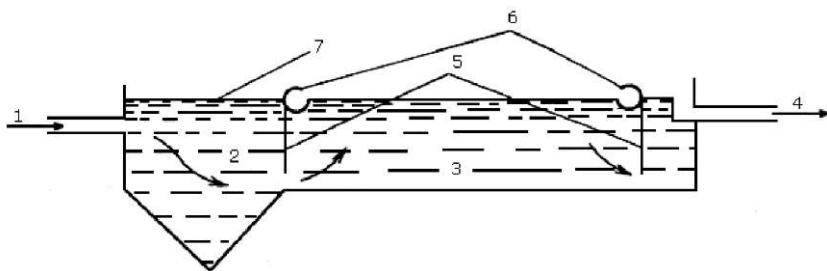


Рис. 8.5. Схема нефтеловушки:

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

Флотационная очистка воды (см. §2.6) заключается в образовании комплексов, состоящих из частиц нефтепродуктов и пузырьков воздуха, которыми предварительно насыщают обрабатываемую воду, реализуя принцип напорной флотации. При этом скорость всплытия комплекса превышает на два-три порядка скорость всплытия капли масла.

При напорной флотации (рис. 8.6) воздух растворяется в воде под избыточным давлением до 0,5 МПа, для чего он подается в трубопровод перед насосом (обычно с помощью эжектора), а затем водовоздушная смесь в течение 8–10 мин находится в специальной напорной емкости, откуда направляется во флотатор.

Во флотаторе происходит снижение давления, образование пузырьков воздуха и собственно флотационный процесс разделения воды и примеси.

На ТЭС используются горизонтальные многокамерные и радиальные флотаторы, в которые для повышения эффективности очистки может вводиться раствор коагулянта.

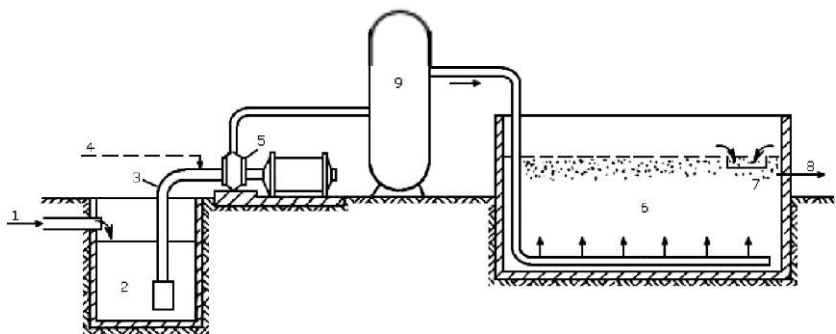


Рис. 8.6. Схема установки для напорной флотации:

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

При небольших концентрациях нефтепродуктов на уровне $10\text{--}20 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ в комплексной схеме очистки могут отсутствовать некоторые элементы, например, крупногабаритные нефтеловушка и флотатор. На сайте www.vpu.ru в MathCad-документе Calc_Oil_Water.mcd запрограммированы метоики расчета нефтеловушки и флотатора.

8.6. Стоки от химических очисток и консервации оборудования

Химическая очистка котлов и другого теплоэнергетического оборудования производится с помощью растворов неорганических (соляная, серная) и органических (лимонная, щавелевая, фталиевая и др.) кислот, содержащих различные ингибиторы, а также комплексонов (трилон Б и др.), композиций на основе комплексонов и с применением поверхностно-активных веществ (октадециламин и др.), используемых в концентрациях $1\text{--}50 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. При пассивации и консервации оборудования могут быть использованы аммиак, гидразин, октадециламин, трилон Б и др. Отработанные растворы помимо основных веществ содержат также соли и оксиды железа, меди, цинка; ионы кальция и магния и другие компоненты. Из этого перечня видно, что состав сбросных растворов весьма сложный, содержит вредные химические вещества,

что не допускает их сброса в природные водоемы. Технология очистки вод такого типа предусматривает их реагентную нейтрализацию, использование окислителей, бассейна-отстойника для осаждения оксидов и гидроксидов тяжелых металлов (рис. 8.7). Заканчивается обезвреживание стоков биохимическим разрушением остаточных органических соединений.

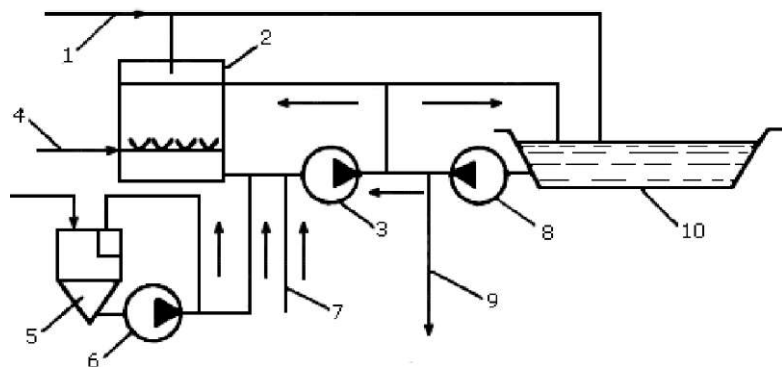


Рис. 8.7. Принципиальная схема нейтрализации и обезвреживания вод от химических очисток оборудования:

- 1 – сброс отработанных растворов; 2 – бак-нейтрализатор; 3 – насос рециркуляции; 4 – подача сжатого воздуха; 5 – мешалка; 6 – насос подачи окислителя; 7 – ввод реагентов; 8 – насос перекачки; 9 – сброс обезвреженных и нейтрализованных вод; 10 – накопитель-отстойник отработанных вод

В последние годы успешно реализована попытка отказа от применения химических реагентов при очистках и консервации теплоэнергетического оборудования путем использования пароводокислородного метода очистки и пассивации.

8.7. Обмывочные воды регенеративных воздухоподогревателей мазутных котлов

При сжигании в котлах сернистых мазутов на хвостовых поверхностях нагрева оседают зола, содержащая сульфаты ванадия, железа, никеля и меди. При обмывке РВП эти соединения переходят в раствор, который содержит также свободную серную кислоту концентрацией около 0,5%. Для нейтрализации обмывоч-

ных вод РВП и извлечения ванадийсодержащего шлама разработана технология, схема и оборудование которой приведены на рис. 8.8. В баке-нейтрализаторе (6) собранные воды подвергаются последовательной двух стадийной нейтрализации.

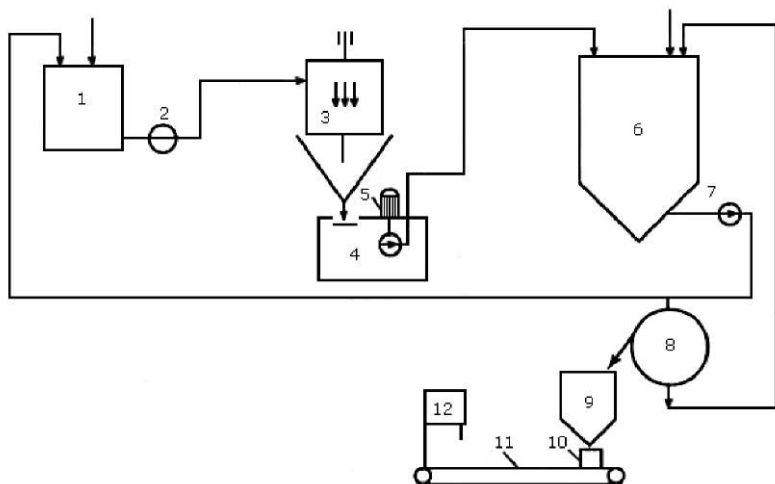


Рис. 8.8. Схема обезвреживания обмывочных вод РВП:

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

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

небольших количествах, был бы сильно загрязнен гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), что затрудняет выделение ванадия при переработке шлама на металлургических предприятиях.

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

8.8. Поверхностные сточные воды

Качественный состав поверхностного стока электростанций определяется интенсивностью и количеством выпадающих дождей, частотой мойки дорожных покрытий и поливочных работ, способами уборки снега. Поверхностный сток может содержать почти все компоненты, находящиеся в производственных сточных водах, однако основными загрязняющими примесями являются ГДП размером до 40 мкм, песок с частицами от 0,1 до 3 мм и нефтепродукты.

В целях уменьшения выноса загрязняющих веществ с поверхностным стоком необходимо иметь самостоятельную систему сбора и отведения таких стоков, которая не имела бы связи с другими системами водоотведения до очистки поверхностного стока. Кроме того, необходимо предусматривать организационные мероприятия, связанные с упорядочением складирования и хранения нефтепродуктов и других реагентов; установкой бордюров, исключающих смыв грунта во время ливневых дождей; регулярной уборкой территории и ремонтом дорожных покрытий и т.п. В качестве систем очистки поверхностных стоков на ТЭС могут быть использованы отстойники с устройствами удаления осадка, дополненные фильтрами с загрузкой антрацитом или активированным углем. Очищенная вода может подаваться в СОО или на другие технологические нужды вместо природной. К сожалению,

схемы сбора, очистки и использования поверхностного стока реализованы лишь на нескольких ТЭС, хотя использование таких стоков в масштабах отрасли может дать экономию десятков млн. м³ свежей воды в год.

8.9. Технологии минимального и нулевого жидкого сброса (MLD и ZLD)

В связи с ужесточением экологического законодательства в последнее время возрос интерес к технологиям, позволяющим минимизировать объем сброса сточных вод с промышленных предприятий, или даже прекратить его полностью. Речь идет о так называемых технологиях минимального жидкого сброса (*MLD, Minimum Liquid Discharge*) и нулевого жидкого сброса (*ZLD, Zero Liquid Discharge*). Экологические штрафы часто привязаны к объемам сбрасываемых сверх норматива вод, поэтому сокращение объема сбросов иногда становится для предприятий вопросом экономического выживания. При этом надо понимать, что количество солей, которое предприятие приняло из источника воды, вряд ли снизится в процессе промышленной деятельности, а в большинстве случаев – наоборот, повысится. Применительно к электростанциям можно упомянуть добавление солей при регенерации ионитов, при обработке котлов, теплообменников и турбин, нейтрализации и т.д. Поэтому речь идет о сбросе меньшего объема, но более засоленных стоков, и о частичном возврате очищенной воды для повторного использования. Конечно, при этом сократится забор воды из источника, однако суммарный положительный экологический эффект не всегда так велик как кажется на первый взгляд. В наибольшей степени это касается систем *ZLD*, где на финишной стадии всегда требуется выделение твердых солей путем выпаривания, что является весьма энергозатратной процедурой, а производство дополнительной энергии также отрицательно влияет на экологию. Помимо этого, возникают трудности с утилизацией выделенных солей, т.к., как правило, они представляют из себя смесь всех примесей, что были в воде, непригодную для какого-либо использования. Тем не менее использование технологий *MLD (Minimal Liquid Discharge) / ZLD (Zero*

Liquid Discharge) это общемировой тренд, и можно надеяться, что с ростом масштаба применения этих технологий, будет достигнут прогресс как в их технологической эффективности, так и в вопросах утилизации образующихся концентратов и солей.

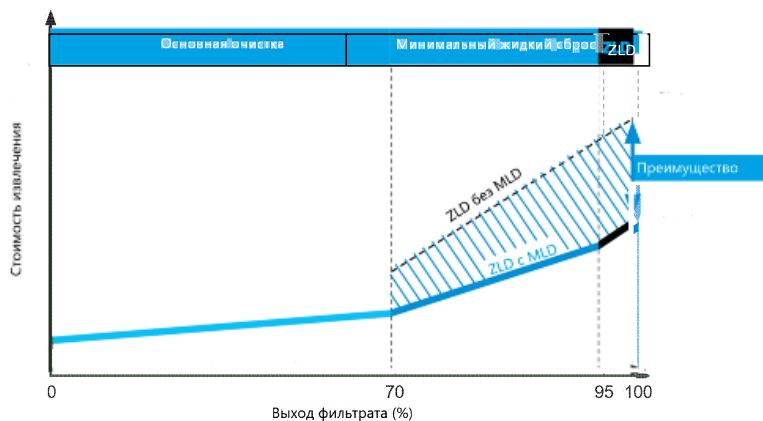


Рис. 8.9. Стоимость возврата сточных вод в зависимости от степени рекуперации

На рисунке 8.9 приведен график зависимости стоимости возврата сточных вод от доли возвращаемой воды. Солеосодержание исходной сточной воды предполагается на уровне $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. До 70% сточной воды с таким солеосодержанием возможно вернуть используя стандартные методы предварительной очистки и обессоливания методом обратного осмоса. Это позволит повысить солеосодержание стока примерно в 3 раза до $15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ с относительно низкими энергозатратами. Дальнейшее концентрирование, скорее всего, потребует более глубокой предварительной очистки (чтобы предотвратить выпадение загрязнений в осадок) и более значительных энергозатрат на этапе мембранного обессоливания – мы попадаем в область технологий *MLD*. Тем не менее, технология *MLD* позволяет значительно сэкономить энергозатраты на возврат стоков по сравнению с выпариванием и может работать вплоть до степени возврата 95%. Солеосодержание концентрата при этом достигает $100 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ (а иногда даже выше) – при этом фактически достигается предел по входному давлению для мембранных элементов обратного осмоса. Эта граница по солеосодержанию услов-

на, она зависит от многих факторов, в первую очередь от конструкции установки (типа мембран, выбранной конфигурации, удельного съема), температуры и солевого состава (а точнее суммарного осмотического давления солей в сточной воде). Дальнейшее концентрирование, а также получение твердых солей, возможно только с помощью выпарки.

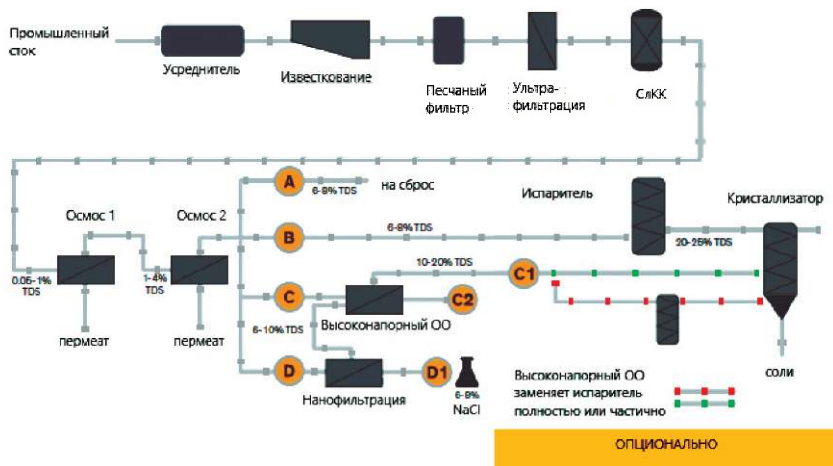


Рис. 8.10. Обобщенная технологическая схема системы *MLD/ZLD*

Типовая обобщенная технологическая схема установок *MLD/ZLD* приведена на рис. 8.10. На первом этапе сточные воды собираются в буферную емкость-усреднитель достаточно большого объема для того, чтобы обеспечить их взаимную нейтрализацию и усреднение состава по времени. Следующим этапом, как правило, производится известкование или реагентное умягчение. Это важнейший этап предочистки, во-первых, он позволяет вывести из системы соли жесткости в виде твердого осадка, предотвращая их накопление в процессе возврата воды, и, во-вторых, в этом процессе осаждаются ионы тяжелых металлов, которые являются серьезным загрязнителем мембран по мере концентрирования. Затем производится глубокое удаление ВВ посредством механического фильтрования и мембранной ультрафильтрации. Применение ультрафильтрации в технологии *MLD* практически безальтернативно, так как иначе коллоидные частицы будут

накапливаться в процессе концентрирования стока и забивать обратноосмотические мембраны. Далее, в зависимости от проскока жесткости и желаемой степени извлечения системы (доли отбора, гидравлического КПД), может применяться ионообменное умягчение, при этом наиболее часто используются слабокислотные катиониты в Н-форме или Na-форме (применение сильнокислотного катионита при солесодержании $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ и следовом количестве солей жесткости малоэффективно). Регенерационные стоки с ионного обмена возвращаются в голову процесса – в буферную емкость-усреднитель. Далее стоки подаются на многоступенчатую установку обратного осмоса – сначала на мембраны для солоноватых вод, затем на мембраны морского типа. При этом рекомендуется применять специальные типы мембранных элементов, устойчивые к загрязнению, для продления срока их службы. Таким образом можно достичь 10-кратного концентрирования стока (выход фильтрата 90%). Дальнейшее концентрирование требует применения специальных технологий. Среди таковых отметим нанофильтрацию (в том числе высокотемпературную), которая позволяет выделить одновалентные соли для возврата в производство, сверхвысоконапорный и высокотемпературный осмос, а также технологию вибрационного мембранного разделения (ВМР, см. §5.5). В конечном итоге концентрат систем осмоса либо утилизируется, либо направляется на выпарку и кристаллизацию.

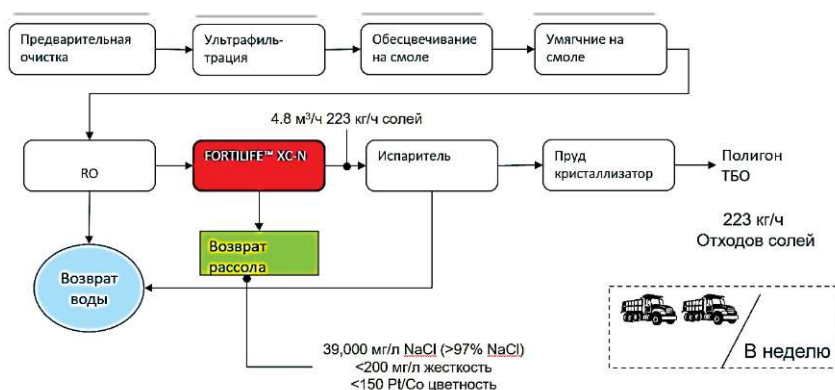


Рис. 8.11. Пример реализации технологии ZLD на стоках красильного производства, $120 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ с солесодержанием $4,2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$

Чтобы продемонстрировать возможности систем *MLD* и проблемы, которые при этом возникают, рассмотрим один из наиболее экстремальных случаев – систему рекуперации стоков красильного производства производительностью $120 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ со входным солесодержанием $4,2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, окисляемостью порядка $250 \text{ мг} \text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$ и цветностью 890 по Pt/Co шкале (рис. 8.11).

Такое солесодержание дает выходное количество солей $120 \cdot 4,2 = 504 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$ или примерно 4 грузовика в неделю (84 тонны солей за неделю при непрерывной работе).



Рис. 8.12. Пробы входной воды, пермеата и концентрата с установки, работающей по схеме рис. 8.11

Рисунок 8.12 показывает, как выглядит сточная вода такого типа по мере ее концентрирования. Использование нанофильтрации позволяет вернуть примерно половину солей в виде NaCl 97% чистоты обратно в производство (розовая соль на рис. 8.12).

Тем не менее предприятие вынуждено сбрасывать порядка 20 тонн смеси солей в неделю, что является высокой экологической нагрузкой, к сожалению, совершенно неизбежной для производства такого типа.

Другим типичным примером применения технологий ZLD является очистка жидкостей из скрубберов системы сероочистки дымовых газов угольных электростанций.

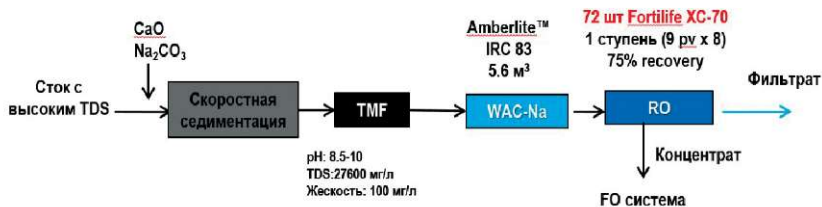


Рис. 8.13. Система рекуперации стоков скруббера сероочистки угольной электростанции:
 TMF – трубчатая микрофльтрация, FO – прямой осмос,
 WAC – слабокислотный катионит

В скрубберах применяется щелочной раствор, который собирает сернистые газы (SO_3 и SO_2) в виде сульфатов, а также сорбирует летучие тяжелые металлы (ртуть, олово, свинец, кадмий и т.п.). Данная жидкость имеет солесодержание порядка $30 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ и может быть утилизирована только путем выпаривания. Перед ее выпариванием используется содоизвесткование для осаждения тяжелых металлов и жесткости, трубчатая микрофльтрация для удаления взвесей в том числе сажи, Na-катионирование на слабокислотном катионите и система обратного осмоса для получения чистой воды и концентрирования стока перед испарением. Иногда для более глубокого концентрирования применяют системы высоконапорного осмоса или прямого осмоса. Также следует отметить, что *EPR* рекомендовало к использованию технологию *BMP* (см. §5.5) для обработки данного вида стоков.

В целом необходимо сказать, что в будущем общемировом плане интерес к процессам и оборудованию для рекуперации сточных вод будет только возрастать, а, соответственно, применяемые технологии и сами системы будут становиться все сложнее и эффективнее. Наша страна в этом плане следует глобальным тенденциям.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите типы сточных вод, которые могут возникать при эксплуатации ТЭС.
2. Приведите определение понятия ПДК вредных веществ.

3. Перечислите основные показатели сточных вод, подлежащих контролю.
4. Чем опасны воды прямоточных систем охлаждения?
5. Приведите и проанализируйте зависимость, связывающую кратность концентрирования в СОО с расходами испаряющейся и продувочной вод.
6. Что определяет повышенную минерализацию сточных вод ионитных ВПУ?
7. В каких направлениях ведется совершенствование экологических и экономических схем ВПУ?
8. Какой основной принцип должен реализовываться при создании экологических схем ГЗУ?
9. Перечислите основные элементы, входящие в полную комплексную схему очистки вод от нефтепродуктов.
10. Какие основные технологические процессы включаются в схему обезвреживания сточных вод от химических очисток?
11. Какие преимущества имеет схема двух стадийной нейтрализации обмывочных вод РВП?
12. Какие основные примеси содержат поверхностные стоки площадки ТЭС?

Глава 9. ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ В ЭНЕРГЕТИКЕ

9.1. Введение

Для водоподготовки (обессоливания) воды исторически использовались четыре технологии: термический метод (дистилляция), ионный обмен, обратный осмос и электродиализ.

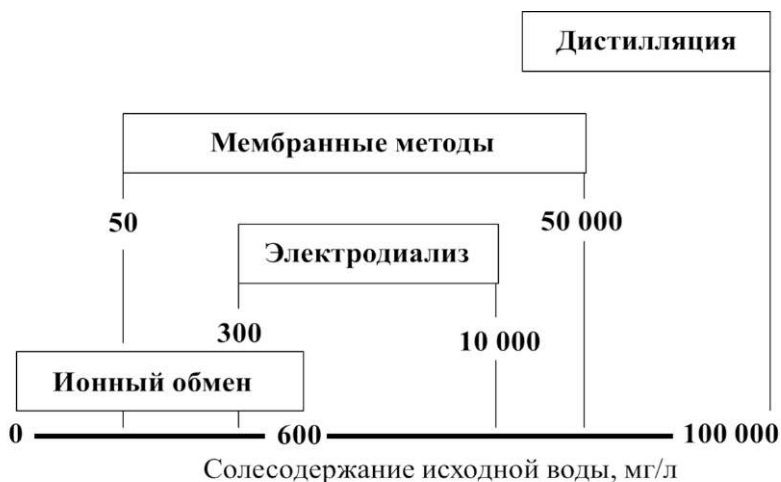


Рис. 9.1. Границы рациональной применимости различных процессов обессоливания

Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Рисунок 9.1 иллюстрирует распределение областей солесодержаний исходной воды по диапазонам, в которых применение каждого из перечисленных методов представляется обоснованным по технико-экономическим показателям.

Область солесодержания исходной воды, для которой применение электродиализа может быть рациональным, перекрывается с лихвой диапазоном применимости обратного осмоса. Поэтому в настоящее время электродиализ (с учетом ограничений по глубине достигаемого разделения) для задач водоподготов-

ки/деминерализации воды в энергетике и промышленности практически не используется, но, правда, сохраняет за собой позиции в процессах очистки сточных вод. Поскольку предметом рассмотрения являются процессы водоподготовки, электродиализ далее не рассматривается.

Перечислим основные достоинства и недостатки каждого из методов.

Достоинства:

Ионный обмен

- возможность получения особо чистой воды;
- отработанность и надежность;
- способность работать при резко меняющихся параметрах исходной воды;
- минимальные энергозатраты;
- минимальные значения потребления воды на собственные нужды;
- возможность переработки вторичных отходов и их относительно небольшой объем.

Обратный осмос (с рудонными элементами)

- стабильно высокое качество воды по взвесям, биологическим и органическим загрязнениям;
- минимальные количества реагентов и суммарных сбросов солей в окружающую среду;
- возможность сброса концентрата без обработки в канализацию;
- относительно низкие эксплуатационные затраты;
- отсутствие агрессивных реагентов.

Термический метод

- минимальные количество реагентов и сброс солей в окружающую среду;
- высокое качество воды по взвесям;
- возможность минимизации объема отходов, вплоть до полного исключения жидких стоков;
- возможность утилизации избыточного тепла;
- удаление из воды растворенных газов.

Недостатки:

Ионный обмен

- высокий расход агрессивных реагентов;
- эксплуатационные расходы, растущие пропорционально солесодержанию воды;
- необходимость обработки регенератов и сложности с их сбросом.

Обратный осмос (с рулонными элементами)

- необходимость высококачественной предподготовки;
- плохая адаптивность к изменению нагрузки и работе с остановами;
- большой расход воды на собственные нужды;
- большие энергозатраты.

Термический метод

- необходимость предподготовки;
- большие энергозатраты;
- большие капзатраты.

Хотя сравнений экономической эффективности ВПУ, использующих тот или иной метод обессоливания, в литературе встречается немало, практически всегда наиболее выгодной оказывалась технология, используемая авторами соответствующей публикации. Причина таких противоречий кроется в различиях, как методов расчета, так и условий, для которых проводилось сравнение.

Следует отметить, что достоинства и недостатки методов дсминерализации находятся во взаимосвязи с солесодержанием обрабатываемого раствора. Поэтому корректное сравнение эффективности различных методов возможно только для конкретных условий эксплуатации.

Ранее, в 1960–1980 гг., считалось, что для воды, содержащей до $2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ солей, выгодно использование ионного обмена, а при большем солесодержании – дистилляция.

Развитие и совершенствование всех методов обессоливания, особенно стремительное для мембранных процессов, постоянно меняет соотношение между капитальными затратами на создание установок и эксплуатационными расходами на обессоливание воды. Кроме того, в настоящее время все большее значение приобретает экологическая безопасность применяемых технологий и стремление минимизировать количество сбрасываемых в

окружающую среду солей, а также тарифы на водоснабжение и водоотведение.

При обессоливании и умягчении воды методом ионного обмена объемы ионитов, габариты оборудования, а также расход реагентов возрастают пропорционально солесодержанию исходной воды, т.е. наблюдается прямо пропорциональный рост капитальных и эксплуатационных расходов. Даже в условиях оптимально организованной регенерации (противоток с зажатым слем) при минимальном избытке реагентов в сточные воды поступают извлеченные соли плюс избыток использованных при регенерации реагентов. Значение этого избытка составляет от 10% до 100% от количества извлеченных при деминерализации солей. Следовательно, суммарное количество сбрасываемых солей составит 2,1–3,0 от их извлекаемого количества. Следует учитывать, что эти соли находятся в небольшом объеме регенератов, соответственно, в высокой концентрации. Регенераты, как правило, требуют дополнительной нейтрализации. Прямой сброс таких стоков запрещен. Поэтому чаще всего прибегают к разбавлению нейтрализованных регенерационных стоков или исходной водой, или другими образовавшимися стоками. Эксплуатационные расходы практически прямо пропорциональны солесодержанию исходной воды (рис. 9.2). Количество отходов составляет 3–10% от количества обессоленной воды, а водопотребление – соответственно, 103–110% от него.

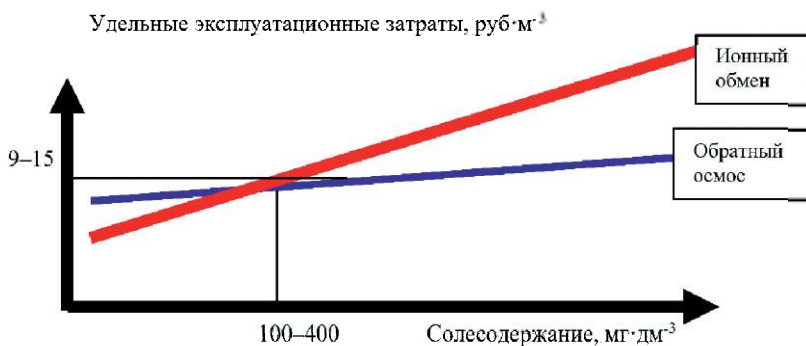


Рис. 9.2. «Точка экономического равновесия удельных эксплуатационных затрат» при применении обратного осмоса и ионного обмена

В обратном осмосе производительность мембранных элементов, расход энергии и, соответственно, капитальные и эксплуатационные затраты незначительно зависят от солесодержания (рис. 9.2). Количество солей в стоках близко к их количеству в исходной воде. Дополнительным источником солей являются составы для промывки мембран. Суммарное количество сбрасываемых солей пропорционально их количеству в исходной воде и, при грамотном проектировании и эксплуатации установки, превышает последнее не более, чем на 5–10%. Сбросная вода – концентрат обратного осмоса – имеет солесодержание в 2,5–4,0 раза большее, чем у исходной воды, и состав, соответствующий ей. Например, при обессоливании поверхностных вод солесодержание концентрата обычно не превышает 1–2 г·дм⁻³, что дает возможность направлять стоки непосредственно в канализацию. Количество отходов при ОО составляет 25–30% от количества обессоленной воды, а водопотребление – соответственно, 125–130% от него.

Анализируя зависимости стоимости очистки воды методами обратного осмоса и ионного обмена (рис. 9.2) от исходного солесодержания, можно отметить наличие точки их пересечения. Положение этой точки по мнению разных авторов находится в пределах от 100–150 мг·дм⁻³ до 600–800 мг·дм⁻³.

Корректно эта точка может быть найдена только для конкретных условий эксплуатации обессоливающей установки.

Так, эксплуатационные расходы при обратном осмосе существенно зависят от способа предотвращения отложений. При применении ингибиторов рост эксплуатационных затрат не пропорционален увеличению концентрации солей жесткости. В случае предварительного умягчения методом ионного обмена необходимо учитывать расходы на эту операцию, которые растут пропорционально содержанию солей жесткости. Кроме того, необходимо учитывать стоимость исходной воды, расход которой при обратном осмосе примерно в 1,5 раза выше, чем при ионном обмене и выпаривании, а также стоимость сброса стоков.

Для случая опреснения морской воды корректным будет сравнение энергозатрат на проведение процесса обессоливания

(см. табл. 9.1). Отчетливо виден прогресс в совершенствовании дистилляции и обратного осмоса, которые в настоящее время являются основными конкурентами. Ионный обмен для этих условий не используется.

Таблица 9.1

Расход энергии на опреснение морской воды

Метод опреснения	Расход энергии, МДж·м ³			
	1955–1970 гг.	1970–1980 гг.	1980–1990 гг.	1990–2000 гг.
Дистилляция	2900–950	950–350	350–130	150–50
Кристаллизация	800–300	300–200	–	–
Электродиализ	–	400–300	300–200	200–100
Обратный осмос	–	300–200	200–100	50–15

В таблице 9.2 проведено сравнение по различным параметрам с использованием трехуровневой шкалы: минимальный – мин, максимальный – макс и средний – ср.

В настоящий момент наилучшие экономические, экологические и технологические показатели имеют малореагентные схемы, основанные на ИМТ.

В то же время комбинированные схемы, когда первая стадия обессоливания осуществляется мембранным малореагентным методом – обратным осмосом, а глубокая доочистка – методами ионного обмена, исключительно надежны в эксплуатации, имеют высокие показатели и более привычны проектировщикам и потребителям. Такое сочетание позволяет сократить, по сравнению с «чистым» ионным обменом, расход реагентов и объем солевых стоков не менее, чем в 10 раз (в среднем – в 20–40 раз) при максимальном качестве очистки и высочайшей надежности оборудования.

При необходимости получения отходов в твердом виде оптимальным решением будет переработка «хвостов» с использованием выпарных/кристаллизационных технологий.

Таблица 9.2

Оценочное сравнение методов обессоливания

Параметр	Ионный обмен	Обратный осмос	Электро-диализ	Выпаривание
Надежность	макс	ср	мин	макс
Степень обессоливания	макс	ср	мин	ср
Удаление органики	мин	макс	мин	ср
Удаление микрофлоры	мин	макс	ср	макс
Удаление взвесей	мин	макс	мин	макс
Удаление растворимых газов	мин	мин	мин	макс
Требования к подготовке	мин	макс	макс	ср
Энергозатраты	мин	макс	макс	макс
Расход реагентов	макс	мин	мин	мин
Расход питающей воды	мин	макс	макс	мин
Объем отходов	мин	макс	ср	мин
Возможность переработки отходов	макс	мин	мин	макс
Возможность сброса стоков	мин	макс	ср	мин

Таким образом, в современных условиях практически значимость имеют только два варианта реализации основной стадии деминерализации при подготовке обессоленной воды: это ионный обмен с противоточной регенерацией ионитов в зажатом слое и мембранное разделение, основанное на обратном осмосе и нанофильтрации (а также комбинации ионного обмена и обратного осмоса); для умягченной воды – те же методы, плюс применение слабокислотного катионита, как в комбинации с мембранными методами разделения, так и самостоятельно.

Выше было указано (см. рис. 9.2), что целесообразность выбора между упомянутыми технологиями определяется значением соленосодержания исходной воды (в первую очередь), а также целым рядом субъективных факторов, ассоциированных с местными условиями.

9.2. Анализ схемных решений для водоподготовки в энергетике

Обобщенная схема возможных технологий подготовки глубоко обессоленной воды приведена на рис. 9.3. Она включает в себя три основных стадии – предварительную очистку, основное обессоливание и доочистку.

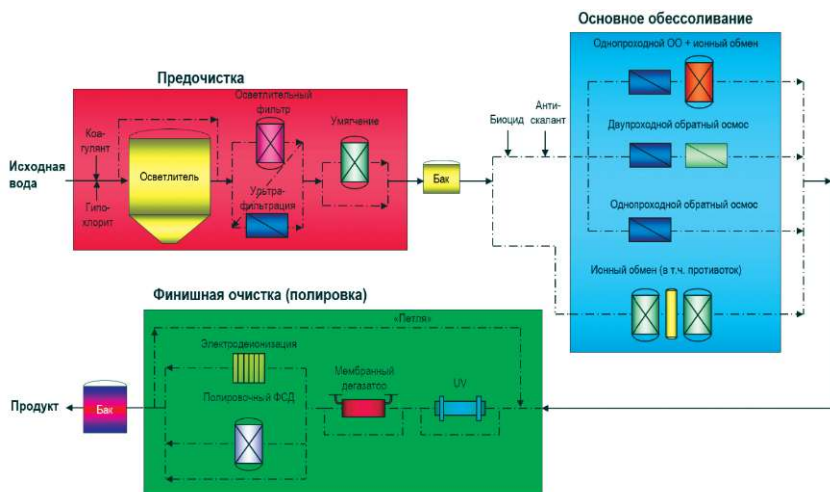


Рис. 9.3 Обобщенная схема подготовки глубоко обессоленной воды

На стадии **предварительной очистки** часто применяется дозировка коагулянта и окислителя с последующим отстаиванием в осветлителе и очисткой в осветлительном (механическом) фильтре с зернистой загрузкой. Такая схема позволяет удалить существенную долю органических веществ (до 70–90%) и взвешенных веществ (до 1–5 мг·дм⁻³). Если требуется более глубокое удаление взвешенных веществ, в том числе коллоидов, например, с целью снижения индекса SDI, дополнительно применяют ультрафильтрацию. Возможны варианты применения ультрафильтрации совсем без коагуляции (тогда удаляются только взвешенные вещества, а органические проходят дальше), с inline-коагуляцией (дозировка коагулянта и окислителя непосредственно «в трубу», требуется контроль времени реакции и температуры), и с коагуляцией с использованием бака без отстаивания (тогда весь шлам сни-

мается на стадии ультрафильтрации, но увеличивается время реакции коагулянта и, соответственно, улучшается стабильность системы). Дополнительной опцией к этим вариантам является ионообменное умягчение, его применяют, когда необходимо снизить жесткость, например, для снижения забиваемости мембран обратного осмоса. Возможные варианты технологических цепочек предварительной очистки приведены на рис. 9.4, а сравнение их технологических показателей – в табл. 9.3.

При проектировании технологических цепочек предварительной очистки необходимо по возможности исключать пропуск коагулянта при изменении состава входной воды или ее температуры, или из-за ошибки с дозировкой. Также распространенным заблуждением является мнение, что применение ультрафильтрации как 100% барьера для бактерий позволяет избежать биологического обрастания далее в системе. Как правило колонии бактерий легко образуются за счет повторного осеменения в баках и других застойных зонах системы.

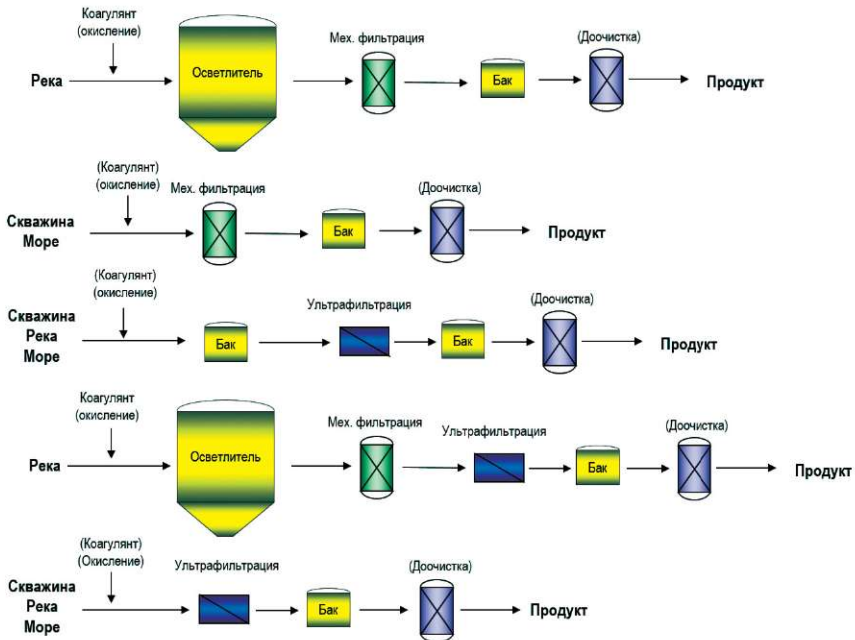


Рис. 9.4. Варианты технологических цепочек предварительной очистки и типы вод, для которых они применяются

**Удаление загрязнений разными способами
предварительной очистки**

Способ	Снижение ВВ	Коллоиды	Окисляем.	Бактерии
Мех. Фильтр.	до 1–5 мг·дм ⁻³	Частично	Не удал.	(хлорирование)
Осветлитель (коагуляция)+мех. фильтр	до 1–5 мг·дм ⁻³ (проскок коагулянта)	50–80%	70–90%	(хлорирование)
Осветлитель (изв.,коаг.) + мех. фильтр	до 1–5 мг·дм ⁻³ (проскок коагулянта!)	50–90%	70–80%	Частично (хим. обработка)
Ультрафильтрация	Полное удаление	90–100%	0–10%	100% (повт. осеменение !)
Коагуляция (бак) + Ультрафильтрация	Полное удаление (проскок коагулянта!)	90–100%	50–80%	100% (повт. осеменение !)
Осветлитель (коагуляция)+ мех. фильтр + ультрафильтрация	Полное удаление (проскок коагулянта!)	90–100%	75–90%	100% (повт. осеменение !)

В целом, ультрафильтрация обеспечивает подготовку поверхностной воды перед ее дальнейшей деминерализацией, может заменять стадии известкования с коагуляцией и осветлительного фильтрования и обладает следующими преимуществами:

- резко сокращается потребление реагентов;
- среднее значение показателя потребления воды на собственные нужды варьируется от 10 до 25% (но может быть снижено и до 2–5%);
- достигается более высокая, чем при известковании и коагуляции, степень очистки от взвесей и коллоидов;
- значение показателя SDI_{15} (индекса плотности осадка или коллоидного индекса) стабильно менее 3, т.е. фильтрат практически идеален для последующей обработки методами нанофильтрации и обратного осмоса или противоточного ионного обмена.

Более детальное сравнение ультрафильтрации и традиционной предочистки приведено в табл. 9.4.

Сравнение ультрафильтрации и традиционной предподготовки

Осветление + мехфильтрация	Ультрафильтрация (+коаг.)
+ Хорошо известная технология	+ Компактная
+ Высокое удаление органических веществ	+ Постоянно высокое качество фильтрата (но-проскок коагулянта!)
+ Способна справляться с высокими нагрузками по взвешенным	+ Полностью автоматическое управление
- Требуется значительных площадей	- Высокие капитальные затраты
- Нестабильна в эксплуатации (частые проскоки коагулянта)	- Есть ограничения по качеству входной воды
- Качество фильтрата зависит от качества входной воды	- Чувствительна к колебаниям качества входной воды

Таблица 9.5 позволяет оценить экономическую эффективность от применения ультрафильтрации в сравнении с традиционной предподготовкой.

Следует отметить, что в отдельных случаях применение осветлителей (т.е. технологии отстаивания) на стадии предподготовки является оправданным. К таким случаям можно отнести:

- необходимость подготовки помимо обессоленной воды еще и значительных объемов умягченной для подпитки теплосети (так как осветлители, функционирующие в режиме известкования, позволяют резко уменьшить нагрузку на ионообменные смолы, а, следовательно, и количество солей, сбрасываемых в окружающую среду после регенерации ионитов);

- применение схемных решений, нацеленных на минимизацию водопотребления;

- необходимость компенсации рисков, связанных с резкими колебаниями характеристик в точках водозабора, обусловленных залповыми сбросами неочищенных стоков в водные бассейны;

- наличие у электростанции золоотвала, позволяющего исключить из рассмотрения затраты, ассоциированные с утилизацией образующегося шлама.

Таблица 9.5

**Эксплуатационные затраты на подготовку
(при обработке поверхностных вод), руб·м⁻³**

Объект	Известкование с коагуляцией (или коагуляция) + осветлительное фильтрование	Ультрафильтрация
Повочеркасская ГРЭС	8,28	1,83
Красноярская ГРЭС-2	1,88	0,55
ИШМК	6,99	1,86
ГЭС-1 Мосэнерго	31	1,55

Четыре варианта схем этапа **основного обессоливания** указаны на рис. 9.3. Это либо ионный обмен, либо обратный осмос в один или два прохода, либо комбинация ионного обмена и обратного осмоса. Требования по входной воде для разных систем основного обессоливания приведены в табл. 9.6.

Таблица 9.6

Требования к качеству предварительной очистки

	Прямоточный И.О.	Противоточный И.О.	ОО
Взвешенные	1–5 мг·дм ⁻³	Менее 1 мг·дм ⁻³ (зависит от фц и технологии)	SDI <= 5
Окисляемость	До 10 мгО ₂ ·дм ⁻³ (зависит от фильтроцикла и выбора смол)	До 10 мгО ₂ ·дм ⁻³ (зависит от фильтроцикла и выбора смол)	1 мгО ₂ ·дм ⁻³ (исключение – сточные воды)
Кремнекислота	зависит от фильтроцикла и выбора смол	зависит от фильтроцикла и выбора смол	Б/О (выбор агтискаланта)
Железо (II)	Б.о.	Б.о.	7 мг·дм ⁻³
Железо (III) Алюминий (III)	0,1 мг·дм ⁻³	0,1 мг·дм ⁻³	0,05 мг·дм ⁻³
Окислители (как Cl ₂)	0,5–1 мг·дм ⁻³ Катиониты 0,05 мг·дм ⁻³ аниониты	0,5–1 мг·дм ⁻³ катиониты 0,05 мг·дм ⁻³ аниониты	0,1 мг·дм ⁻³

Отметим, что все системы обессоливания чрезвычайно чувствительны к наличию во входной воде окислителей, трехвалентных ионов железа и алюминия (которые могут появиться из-за прорыва неорганического коагулянта), взвешенных веществ. Некоторой устойчивостью к нагрузке по взвешенным веществам обладают системы прямоочного обмена (за счет стадии взрыхления), а также противоточная технология UPCORE (за счет стадии поджатия). При подсчете нагрузки по взвешенным веществам, органическим веществам и кремнекислоте на системы ионного обмена, важно количество этих веществ, накопленных смолой за фильтроцикл. Поэтому для случая более засоленных вод (и коротких фильтроциклов) границы допустимых нагрузок расширяются. Также стоит отметить, что существуют смолы с различной устойчивостью к органическим загрязнениям, и подбором смолы иногда удастся решить проблемы с перегрузкой по органике.

Системы обратного осмоса не загрязняются кремнекислотой вплоть до ее предела растворимости (при нейтральном pH и 25°C это около 200 мг·дм⁻³), хотя необходимо учитывать возможность образования нерастворимых силикатов двух- и трехвалентных металлов. В этом случае может помочь применение качественного антискаланта. Загрязнение мембран обратного осмоса органическими веществами существенно зависит от природы этих веществ. Существует ряд соединений к которым мембраны обратного осмоса не чувствительны совсем. В эту область попадают в первую очередь низкомолекулярные растворимые в воде вещества – спирты и органические кислоты. Высокомолекулярные нерастворимые в воде соединения склонны к образованию пленок на поверхности мембран. В особенной степени это касается нефтепродуктов. Органические полимеры, обладающие зарядом, способны образовывать очень прочные поверхностные комплексы с полиамидным барьерным слоем, резко снижая проницаемость мембран обратного осмоса. Это могут быть ионогенные флокулянты, амины для контроля водно-химического режима, многие природные органические соединения. Для таких веществ установлен лимит по окисляемости 1 мг·дм⁻³ для подачи на мембраны. В то же время при очистке промышленных стоков известны случаи

устойчивости мембранных элементов к органическим веществам техногенного характера (например красители, см §8.9) с окисляемостью вплоть до $1000 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Технологии **финишной очистки** более подробно рассмотрены в разделе 9.4. Здесь отметим, что при необходимости получения глубоко обессоленной воды наиболее часто применяют ионообменные фильтры смешанного действия (можно получить воду с удельным сопротивлением 5 МОм см) и системы ЭДИ ($15\text{--}18 \text{ МОм см}$). Для повышения эффективности работы этих технологий иногда используются системы мембранной дегазации. В случае необходимости хранения воды такого качества в течение длительного времени, организуют «петлю» – постоянную рециркуляцию через фильтр ФСД со специальной особо чистой загрузкой, систему ультрафиолетового облучения и микрофильтр для удаления следов бактерий и расщепленных органических загрязнений.

Более подробно технологические характеристики систем обессоливания в сочетании с вариантами доочистки приведены в табл. 9.7. Отметим, что системы обратного осмоса удаляют соли в процентах от их исходного содержания в воде, поэтому качество фильтрата ОО зависит от входного солесодержания. Кроме этого, на практике встречаются случаи снижения селективности обратного осмоса по кремниевой кислоте из-за ее нахождения в коллоидном состоянии (при этом помогает корректировка pH).

Таблица 9.7

Технологические характеристики систем обессоливания

	Проскок солей	Проскок SiO_2	% на собст. пужды	Уд. расход реагентов
Прямоток Н-ОН	$10 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$	$200 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$	10–20%	*****
Прямоток 2 ст.	$1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$	$50 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$	10–15%	*****
Противоток 1 ст.	$0,5 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$	$20 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$	До 5%	*****
Прот.+ФСД	$0,1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$	$10 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$	До 5%	~*****
Осмоз 1 ст.	1–5%	~5%	10–25%	*
Осмоз 2 ст.	0,1–0,5% (предел $1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$)	~0,5% (+ коллоид.)	10–30%	**
Осмоз + ФСД	$0,1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$	$10 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$	5–25%	***
2ст. Осмоз + ЭДИ	До 15–18 МОм см	$<10 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$	5–30%	**

В типовых отечественных технологических схемах (рис. 9.5–9.7) при обработке воды из поверхностных источников применяются осветлители, работающие в режиме известкования с коагуляцией или чистой коагуляции и механические (осветлительные) фильтры с однослойными или многослойными загрузками (на стадии предподготовки) в сочетании со схемами многоступенчатого ионного обмена с прямоточной регенерацией ионитов (на стадии основной обработки).

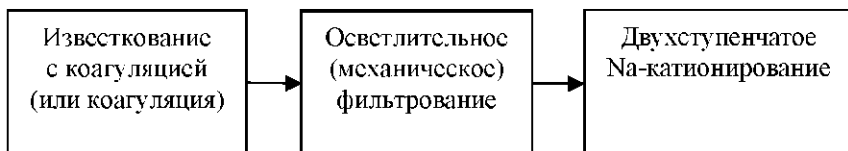


Рис. 9.5. Принципиальная технологическая схема производства умягченной воды с остаточной жесткостью не более 5 мкг-экв·дм³

Указанные выше технологические схемы характеризуются большим количеством единиц основного и вспомогательного оборудования, занимающего значительные производственные площади, существенными затратами реагентов и потреблением воды на собственные нужды, большими объемами образующихся высокоминерализованных стоков и, соответственно, высокими эксплуатационными затратами: например, себестоимость обессоленной воды с остаточной электропроводимостью не более 2 мкСм·см⁻¹ находится в интервале 30–70 руб·м⁻³.

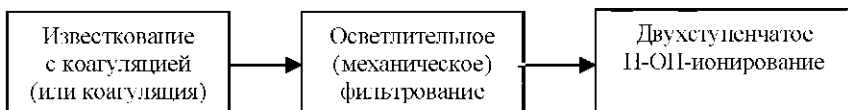


Рис. 9.6. Принципиальная технологическая схема производства обессоленной воды с остаточной электропроводимостью не более 2 мкСм·см⁻¹

Первый этап модернизации водоподготовительных установок для снижения эксплуатационных расходов, начавшийся с середины 90-х годов прошлого века, базировался на внедрении технологий противоточной регенерации ионитов (прежде всего тех, в кото-

рых используются принципы работы в зажатом слое: *SCHWEBEBETT*, *UPCORE* и их аналоги) – Кисвская ТЭЦ-5, ТЭЦ-12 и ГЭС-1 Мосэнерго, Апатитская, Владимирская, Новгородская ТЭЦ, ТЭЦ-15 Ленэнерго, Киришская ГРЭС, Калининская АЭС и др.

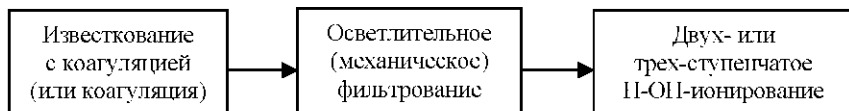


Рис. 9.7. Принципиальная технологическая схема производства обессоленной воды с остаточной электропроводимостью не более $0,1 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$

В указанном случае принципиальная технологическая схема производства обессоленной воды с остаточной электропроводимостью не более $2 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при использовании, например, технологии *UPCORE* принимает вид, показанный на рис. 9.8. Себестоимость обессоленной воды в этом случае снижается до $18\text{--}28 \text{ руб}\cdot\text{м}^{-3}$.

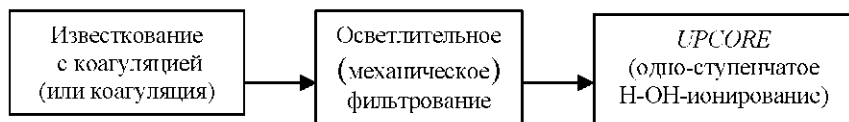


Рис. 9.8. Принципиальная технологическая схема обессоливания воды до остаточной электропроводности не более $2 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при использовании технологии *UPCORE*

Применение технических решений, основанных на использовании ионного обмена в качестве стадии основной обработки воды с целью умягчения или деминерализации, приводит в любом случае к образованию агрессивных и высокоминерализованных стоков, требующих дополнительной обработки (нейтрализации и разбавления) перед сбросом в окружающую среду.

Кроме того, задача сокращения эксплуатационных расходов на водоподготовку осложняется из-за неблагоприятных тенденций. Следствием этих тенденций стали революционные сдвиги в сознании потребителей за последние двадцать лет в России и странах СНГ. На практике это выразилось в переходе к внедрению современных процессов водоподготовки, основанных на мембранных методах разделения (микро-, ультра-, нанофилтра-

ция, обратный осмос) в сочетании с технологиями ионного обмена: противоточным ионированием, ФСД и/или электродеионизацией (ЭДИ) в качестве финишных стадий обработки. Строго говоря, ЭДИ – это мембранная технология; она упомянута среди ионообменных методов обработки воды в силу того обстоятельства, что ионитные загрузки являются неизменным атрибутом устройств для ЭДИ.

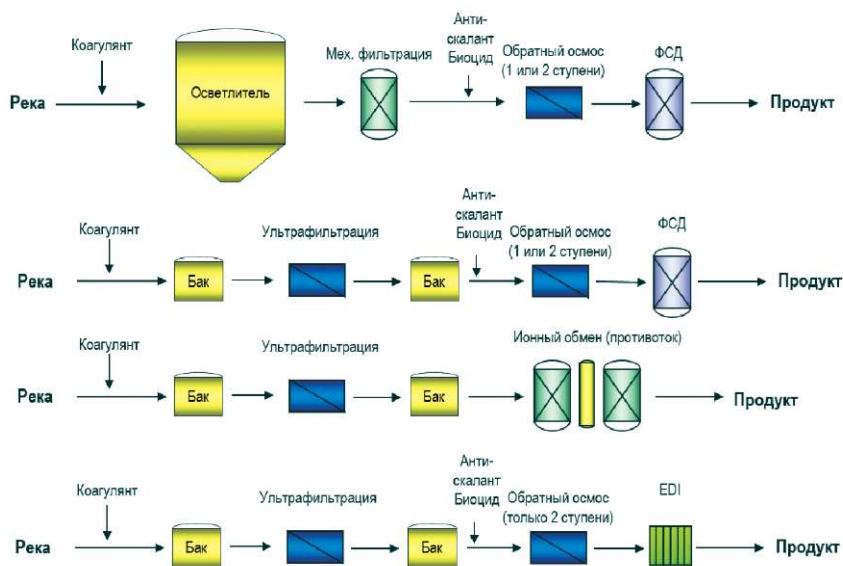


Рис. 9.9. Варианты технологических схем обессоливания речной воды с использованием мембранных технологий

Внедрение мембранных технологий вызвало бурный рост числа их сторонников среди специалистов служб эксплуатации отечественных водоподготовительных установок (ВПУ). В немалой степени тому способствовали опережающие темпы развития самих мембранных методов разделения: рост показателей селективности и производительности мембран, снижение цен на их приобретение, сокращение эксплуатационных расходов при их применении. Варианты технологических схем с применением мембранных технологий приведены на рис. 9.9. На базе указанных процессов стала возможной реализация так называемых «интегрированных мембранных технологий» (ИМТ), включающих в

себя ультрафильтрацию, обратный осмос и ЭДИ в одной цепочке, и позволяющих резко сократить объемы потребления реагентов. Применение ИМТ обеспечивает снижение эксплуатационных затрат на водоподготовку даже в условиях преобладания неблагоприятных тенденций, перечисленных выше.

Проиллюстрируем последнее утверждение примером решения задачи по получению деминерализованной воды с остаточной электропроводимостью не более $0,1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ в случае, когда исходной является речная поверхностная вода. Традиционным методом решения данной задачи является технологическая схема, показанная на рис. 9.7. Альтернативным является решение с использованием ИМТ, приведенное на рис. 9.9. (последняя строчка)

Наглядным примером служат технические решения, примененные на ВПУ 3-й очереди ТЭЦ-22 Мосэнерго, являющие собой пример сочетания традиционного подхода к реализации задачи предподготовки на основе осветлителей и механических фильтров с применением технологий обратного осмоса и противоточного ионного обмена (UPCORE) на стадиях основной и финишной обработки воды (рис. 9.10).

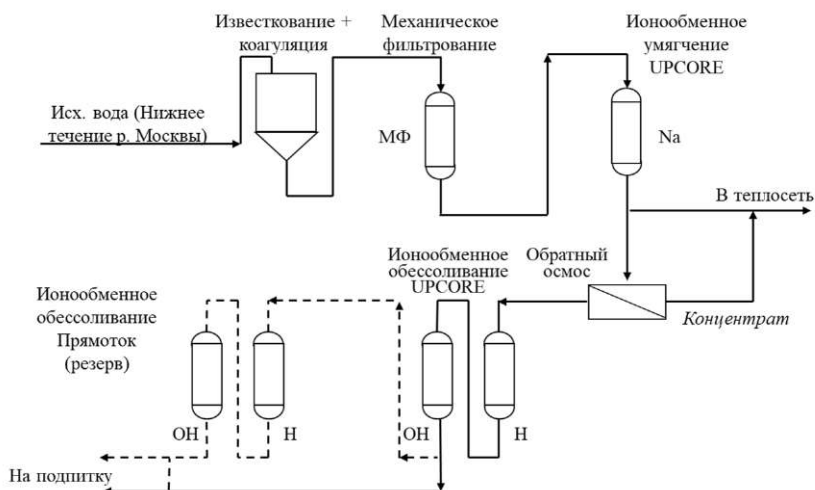


Рис. 9.10. Принципиальная технологическая схема ВПУ 3-й очереди на ТЭЦ-22 Мосэнерго:

производительность ВПУ по умягченной воде $1350 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$,
по обессоленной – $450 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; требования к качеству обессоленной воды
по удельной электропроводности – $0,1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$

В условиях ТЭЦ-22 использование умягченной воды в качестве исходной для установки обратного осмоса позволяет резко сократить потребление воды на собственные нужды, так как концентрат может направляться в теплосеть «закрытого» типа.

Обратный осмос (одно- и двухступенчатый или нанофильтрация в комбинации с обратным осмосом) для целей деминерализации также обладает рядом преимуществ перед схемой традиционного двухступенчатого параллельно-точного ионирования:

- применение мембранных технологий не сопровождается затратами больших количеств реагентов (кислот и щелочей) на регенерацию;

- исключается образование высокоминерализованных стоков, вызванных сбросом избытков реагентов при регенерации;

- достигается значительно более высокая, чем при ионном обмене, степень удаления из обрабатываемой воды органических соединений и коллоидной кремниевой кислоты;

- отсутствует необходимость нейтрализации сбрасываемых стоков.

В конечном итоге вышеперечисленные обстоятельства приводят к тому, что эксплуатационные затраты при использовании мембранных методов разделения оказываются существенно ниже, чем в случае традиционной технологии ионирования.

Применение ИМТ в сочетании с ионным обменом, основанном на методах противоточной регенерации, в схемах водоподготовки в энергетике позволяет добиться снижения себестоимости обессоленной воды до 12–20 руб·м⁻³ при одновременном сокращении водопотребления и количества солей, поступающих в окружающую среду со сточными водами.

На приведенном выше рис. 9.2 показана так называемая «точка экономического равновесия эксплуатационных затрат», если речь заходит о целесообразности выбора мембранной или ионообменной технологии деминерализации воды в зависимости от содержания исходной воды. Отметим только, что в рассматриваемом случае подразумевалось, что для ионного обмена применяется технология противоточной регенерации (например, UPCORE), при которой эксплуатационные затраты на реагенты в 1,5–2 раза ниже, чем при параллельно-точной регенерации.

Представленные на рис. 9.2 графики учитывают затраты на реагенты, электроэнергию, расходные материалы и амортизацию оборудования при получении обессоленной воды с остаточной электропроводимостью до $2 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. При применении автоматизированного оборудования затраты на оплату труда персонала практически одинаковы в обоих случаях, а затраты на обслуживание и ремонт, как показывает практика, выше для ионного обмена; в то же время указанные оценки выполнены без учета затрат на подготовку воды перед основной обработкой.

Здесь необходимо отметить, что мы умышленно не рассматриваем в качестве перспективного метода получения обессоленной воды термические (выпарные) технологии. Объяснением тому служит следующее обстоятельство: в МЭИ в 2005–2006 г.г. профессор А.С. Седлов с коллегами проводили работы по оценке эксплуатационных затрат на технологию термического обессоливания и пришли к выводу, что при стоимости тепловой энергии порядка $200 \text{ руб} \cdot \text{Гкал}^{-1}$ и исходном солесодержании воды до $500 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ минимально допустимым значением уровня затрат будет стоимость на уровне $30\text{--}32 \text{ руб} \cdot \text{м}^{-3}$ обессоленной воды (с электропроводимостью не более $2 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$), что существенно выше, чем для случаев с ионным обменом или обратным осмосом.

Наконец, ЭДИ, являясь малореагентной и, практически, бессточной мембранной технологией (для наиболее совершенных вариантов), позволяет гарантировать остаточную электропроводимость деминерализованной воды на уровне, не превышающем $0,1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Ввиду низкого расхода электроэнергии (до $0,2 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-3}$) в отсутствие потребления реагентов в рабочем цикле, стоков и необходимости их утилизации (поток концентрата после ЭДИ – только для типов *CEDI* и *FEDI*! – направляется для повторного использования на вход установки обратного осмоса, предшествующей ей в технологической цепочке обессоливания) очевидно, что и эксплуатационные затраты на электродеионизацию будут ниже, чем, например, для ФСД.

Однако следует отметить, что стабильность показателей работы ЭДИ зависит от того, насколько хорошо функционирует обратный осмос на предшествующих ей стадиях обработки: в

случае возникновения сбоев в работе последнего неизбежным следствием будут проблемы с качеством обессоленной воды после установки электродеионизации. В этой связи в условиях, когда солесодержание исходной воды превышает значение 180 мг·дм⁻³, обязательным атрибутом водоподготовительных установок стало применение двухступенчатых по пермеату обратноосмотических установок перед электродеионизацией.

Поэтому для случаев, когда требуется гарантировать высочайшую степень надежности работы технологической схемы обессоливания, вместо ЭДИ имеет смысл рассмотреть возможность применения противоточного Н-ОН-ионирования или ФСД.

Если вариант с ФСД предпочтительнее по показателям экономии капитальных затрат при создании ВПУ, то противоточное Н-ОН-ионирование – по соображениям минимизации потребления реагентов при регенерации, простоты автоматизации, надежности и удобства в эксплуатации.

Кроме того, если в установке Н-ОН-ионирования предусмотрено использование технологии *UPCORE*, то технологическая схема обретает дополнительную степень устойчивости и может эксплуатироваться даже в условиях частичного (а кратковременно – и полного) байпасирования обратного осмоса.

В качестве примера можно привести ВПУ для ПГУ «Строгино» (Москва), где была реализована комбинация обратного осмоса и ионообменного обессоливания пермеата с использованием технологии противоточной регенерации *UPCORE* (рис. 9.10 и 9.11). На указанной ВПУ электропроводимость обессоленной воды составляет менее 0,1 мкСм·см⁻¹, остаточное содержание натрия менее 4 мкг·дм⁻³, а силикатов – менее 2 мкг·дм⁻³.

Сама по себе технология противоточной регенерации ионов *UPCORE* и ее модификации могут с успехом использоваться, когда потребитель намерен ограничиться только организацией противотока на существующей параллельно-точной ионообменной установке, или в условиях, когда солесодержание исходной воды стабильно ниже 100 мг·дм⁻³, а органические соединения и коллоидная кремниевая кислота присутствуют в ней в пренебрежимо малых количествах.

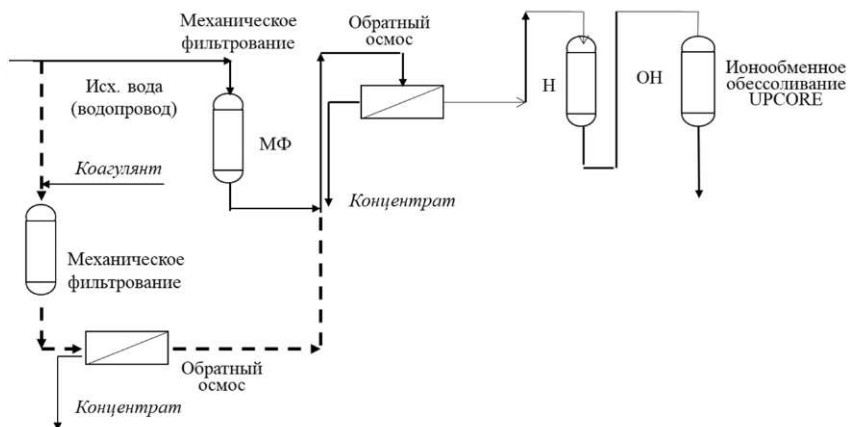


Рис. 9.11. Принципиальная технологическая схема ВПУ на ПГУ РТС «Строгино» и «Щербинка»:
 качество обессоленной воды по удельной электропроводности
 $< 0,1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$

В настоящее время в отечественной теплоэнергетике установки с применением ИМТ (рис. 9.13-9.21) эксплуатируются на Ноябрьской ПГЭС, Путиловской (Первомайской ТЭЦ-14, ТГК-1), Краснодарской и Адлерской ТЭЦ, Новочеркасской, Ставропольской и Яйвинской ГРЭС, Сургутской ГРЭС-2, Серовской, Череповецкой ГРЭС, ТЭЦ-12 и ТЭЦ-20 Мосэнерго и др., где подготовка глубоко обессоленной воды (остаточная электропроводность менее $0,1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$) осуществляется с минимальными затратами реагентов.

В качестве общепризнанного недостатка ИМТ обычно отмечается более высокое, чем, например, при ионном обмене, потребление воды на собственные нужды. Если для современных установок деминерализации, основанных на ионообменных схемах, потребление воды на собственные нужды с учетом традиционной предподготовки, как правило, не превышает 20%, а для ионообменных установок с технологией противоточной регенерации – 10%, то при использовании стандартных решений на основе ИМТ (например, комбинации ультраfiltrации и обратного осмоса) этот показатель может достигать 55–60%.



Установка обратного осмоса

Качество фильтрата	
Электропроводность	Менее 0,1 мкСм/см (0,07)
Содержание Na	Менее 4 мкг (0,9)
Содержание SiO ₂	Менее 2 мкг (0,7)

Реализация технологии АПКОРЕ на автоматических ионообменных фильтрах ФИПР-А-О-0,8-0,6

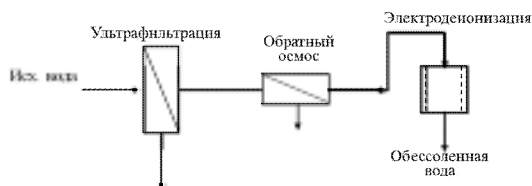


Рис. 9.12. ВПУ на ПГУ РТС «Строгино»

Однако, если в конкретных условиях произвести учет расхода воды на разбавление высокоминерализованных регенерационных стоков ионитных фильтров, то может получиться, что потребление воды на собственные нужды для схем с ИМТ окажется ниже, чем при ионном обмене. Наглядное тому подтверждение – опыт Новочеркасской ГРЭС, где в результате применения ультрафильтрации и обратного осмоса годовое водопотребление на ВПУ снизилось на 30 000 м³.

Другим недостатком мембранных технологий можно считать появление в стоках новых видов реагентов, которые не применялись ранее в традиционных технологиях водоподготовки в энергетике, основанных на процессах ионного обмена. Среди таких реагентов в первую очередь следует упомянуть основанные на фосфонатах ингибиторы процессов кристаллизации малорастворимых неорганических соединений, биоциды окисляющего и неокисляющего действия, а также поверхностно-активные вещества. В случае, когда специалисты органов госэкспертизы и природоохраны обладают достаточной квалификацией в области технологий мембранного разделения жидких сред, последнее обстоятельство может приводить к удорожанию проекта с ИМТ из-за необходимости принятия дополнительных мер по очистке стоков.

Ноябрьская ПГЭС (Ямало-Ненецкий АО – 2009 г.),
Первомайская ТЭЦ-14 (С-Петербург – 2010 г.)



Краснодарская и Адлерская ТЭЦ, Ставропольская, Новочеркасская, Серовская ГРЭС

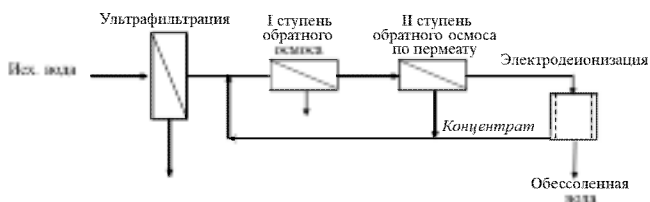


Рис. 9.13. Принципиальные технологические схемы ВПУ с применением ИМТ в отечественной энергетике



Ноябрьская ПГЭС
Установка
ультрафильтрации



Ноябрьская ПГЭС
Установка обратного осмоса



Ноябрьская ПГЭС
Установка
электродеионизации

Рис. 9.14. ВПУ с применением ИМТ на Ноябрьской ПГЭС

Рост энергопотребления на ВПУ обычно упоминается в качестве третьего нежелательного фактора, сопровождающего внедрение ИМТ (правда, для отрасли энергетики последнее обстоятельство является наименее значимым).

В процессе предпроектных испытаний, выполненных при разработке технологии обессоливания воды с исходным содержанием примерно $800 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ для Каргалинской ТЭЦ, были найдены технические решения, позволившие обеспечить потребление воды на собственные нужды при использовании ИМТ в пределах 5% (при расчетной производительности водоподготовительной установки $600 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ по деминерализованной воде объем стоков не превышал $30 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$).

Технические решения, разработанные для Каргалинской ТЭЦ, были частично реализованы при внедрении базовых принципов построения ИМТ (ультрафильтрация + обратный осмос) на ТЭЦ-16 и ТЭЦ-21 Мосэнерго, Невинномысской ГРЭС и других объектах.

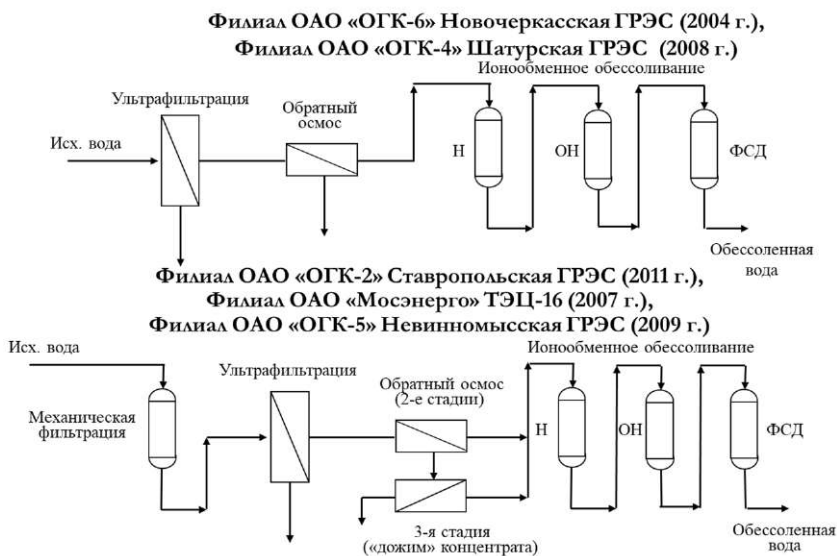


Рис. 9.15. Варианты принципиальных технологических схем ВПУ при реконструкции ВПУ

Заключались они в повторном использовании промывных вод с установки ультрафильтрации, а также в применении дополнительной стадии обработки концентрата после обратного осмоса (так

называемой «концентратной» или «дожимной» обратноосмотической установки), благодаря которой потребление воды на собственные нужды для обратного осмоса снижался до 5–6%. На ТЭЦ-16 при производительности ВПУ до $140 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ годовой эффект от экономии эксплуатационных расходов составил более 10 млн руб., а потребление воды на собственные нужды не превышало 25%.



Рис. 9.16. ВПУ на Невинномысской ГРЭС

Для ВПУ ТЭЦ-21 Мосэнерго потребление воды на собственные нужды ВПУ при использовании ультрафильтрации и обратного осмоса не превышает 2–3%.



Рис. 9.17. Принципиальная технологическая схема ВПУ на ТЭЦ-21 Мосэнерго:

«мягкие» условия работы УОО на умягченной воде и, как следствие, увеличение интервала между химическими мойками; снижение потребления воды на собственные нужды за счет возврата концентрата УОО в теплосеть



Установка ультрафильтрации
производительностью 400 м³·ч⁻¹



Установка обратного осмоса
производительностью до 300 м³·ч⁻¹

Рис. 9.18. ВПУ на ТЭЦ-21 Мосэнерго

ВПУ Ростовской ТЭЦ-2 (рис. 9.19–9.20) представляет интерес в связи с тем, что ввиду высокого соледержания исходной воды (до 2,5 г·дм⁻³) здесь впервые в практике отечественной энергетики была применена схема с двухступенчатым по пермеату обратным осмосом.



Рис. 9.19. Принципиальная технологическая схема ВПУ
на Ростовской ТЭЦ-2:

применение мембранных технологий позволяет в качестве исходной воды использовать продувочные воды циркуляционной системы

В последние годы все отчетливее проявляется стремление потребителей перерабатывать сточные воды с целью их повторного использования в технологическом цикле. При этом традиционными задачами, решаемыми путем применения мембранных технологий (чаще всего ультрафильтрации в сочетании с обратным осмосом), являются сокращение объема сбрасываемых стоков и снижение уровня потребления воды, забираемой из природных источников.



Рис. 9.20. ВПУ на Ростовской ТЭЦ-2

В то же время применение мембранных технологий позволяет подойти к решению еще одной очень важной экологической проблемы – резкому сокращению потребления соли, используемой для регенерации действующих фильтров ионообменного умягчения.

Солесодержащие стоки, образующиеся при умягчении воды методом ионного обмена, негативно влияют на окружающую среду, т.к. способствуют засаливанию почв и росту солесодержания в природных источниках воды. Проведенные исследования показали, что, используя мембранные технологии (в частности, нанофильтрацию), можно вернуть в технологический цикл для повторного использования до 60% объема регенерационных стоков, образующихся при Na-катионировании.

Наконец, ИМТ и варианты их сочетания с ионным обменом обеспечивают возможность приступить к реализации на практике технических решений по повторному использованию в технологических циклах сточных вод, образующихся на ВПУ. Благодаря малой чувствительности обратного осмоса к возрастанию ионной нагрузки (по сравнению с ионным обменом) и тому обстоятельству, что мембранные процессы разделения практически не приносят дополнительной минерализации в образующиеся стоки, их применение является обязательным условием для успешного внедрения ресурсосберегающих (бессточных и/или малоотходных) технологий. Пока еще нет примеров подобного рода в отечественной энергетике, но зарубежная практика и логика развития технического прогресса в области ВПУ вкупе с заботой об охране окружающей среды свидетельствуют о необходимости и неизбежности движения в указанном направлении.

9.3. Примеры реконструкции ВПУ с внедрением установок обратного осмоса

При реконструкции ВПУ ТЭЦ-16 «МОСЭНЕРГО» для получения обессоленной воды для питания котлов высокого давления в мае 2007 г. введена в эксплуатацию обратноосмотическая установка производительностью $140,0 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Она заменила первую ступень использовавшейся ранее установки ионного обмена с параллельно-точной регенерацией.

Задачи, поставленные при реконструкции ВПУ:

- переход с водопроводной воды на речную в качестве исходной;
- снижение эксплуатационных затрат;
- минимизация занимаемой площади;
- полная автоматизация процессов;
- повышение надежности работы ВПУ;
- принципиальная схема установки разработана, исходя из требований минимизации объема отходов при обеспечении заданного качества обессоленной воды. Поэтому была выбрана двухстадийная схема по концентрату.

Из емкостей осветленной воды после ультрафильтрации с помощью насосной станции подкачки вода подается на блок патронных фильтров предварительной очистки, где происходит удаление из воды нерастворимых частиц размером более 5 мкм, после чего она поступает на обратноосмотические установки УОО.

Вода, подаваемая на обратноосмотическую установку, имеет в среднем следующие параметры:

Электропроводность, мкСм·см ⁻¹	500
pH	7,7
Жесткость, мг-экв·дм ⁻³	5,5
Щелочность, мг-экв·дм ⁻³	5
Железо, мкг·дм ⁻³	30
Перманганатная окисляемость, мгО ₂ ·дм ⁻³	5
SDI	2,5

Для предотвращения попадания свободного хлора и предупреждения образования отложений на мембранных элементах в коллектор осветленной воды перед ее обработкой на мембранной установке проводится дозирование бисульфита натрия и ингибитора.

Получаемый концентрат, образующийся при работе УОО-1, направляется в бак сбора концентрата, откуда с помощью насосной станции подкачки вода подается на блок патронных фильтров с рейтингом 5 мкм, после чего поступает на обратноосмотическую установку УОО-С для сокращения объема сбрасываемых стоков. Буферная емкость сбора концентрата с УОО-1 обеспечивает стабильный его поток на УОО-С. Учитывая, что УОО-С работает на воде с более высоким содержанием, при котором возможно выпадение осадков, в коллектор воды перед мембранной установкой проводится дозирование кислоты. Кроме того, для обеспечения оптимальной работы установки УОО-С концентрат частично разбавляется, для чего в бак сбора концентрата также подается осветленная вода с УФУ.

Фильтрат с УОО-С в зависимости от его качества направляется либо в голову процесса на доочистку, либо используется как продукт. В последнем случае фильтрат УОО-1 и УОО-С объединяется и поступает на дальнейшую очистку методом ионного обмена.

Мембранная установка обеспечивает перед последней ступенью ионного обмена заданное качество воды:

Электропроводность, мкСм·см ⁻¹	5–8
pH	6
Жесткость, мкг-эquiv·дм ⁻³	4
Щелочность, мкг-эquiv·дм ⁻³	0,3
Na ⁺ , мг·дм ⁻³	1
Cl ⁻ , мг·дм ⁻³	0,19
SO ₄ ²⁻ , мг·дм ⁻³	0,9
SiO ₂ , мкг·дм ⁻³	60–80
Перманганатная окисляемость	ниже предела чувствительности метода
КИ (SDI)	менее 1

При этом установка обратного осмоса при работе с блоком концентрирования обеспечивает гидравлический КПД 92–94%.

Внешний вид установки представлен на рис. 9.21.



a



б

Ставропольская ГРЭС, УОО-1



в

Ставропольская ГРЭС, УОО-С

Рис. 9.21. Внешний вид установок обратного осмоса на ТЭЦ-16 (*a*), и на Ставропольской ГРЭС (*б, в*)

Аналогичная схема системы обратного осмоса применена на Ставропольской ГРЭС (рис 9.20 б, в).

Установка обратного осмоса для частичного обессоливания воды на Новочеркасской ГРЭС, производительностью до $150 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ была введена в эксплуатацию в конце 2004 г. При реконструкции установки водоподготовки (ВПУ) на Новочеркасской ГРЭС внедрение обратного осмоса осуществлялось поэтапно, и мембранные модули встраивались в существующую технологическую схему. Это привело к появлению ряда режимных ограничений, специфических условий работы мембранных установок водоподготовки.

Предподготовка ВПУ НчГРЭС, как и большинства ТЭЦ и ГРЭС, включала в себя известкование с коагуляцией в осветлителях и механическое фильтрование воды. Важнейшей задачей при этом для установки обратного осмоса является обеспечение допустимого значения коллоидного индекса и предотвращение образования отложений в рулонных элементах.

После механического фильтрования на гидроантрацитовой загрузке были получены предварительные значения $SDI=5-6$. Поэтому была добавлена вторая ступень гидроантрацитовых фильтров. В результате значение SDI для осветленной воды входило в пределы $4,5-5,5$.

Важное практическое значение имела отработка режима регенерации фильтров. Слишком поздняя регенерация (для достижения низкого уровня SDI) может приводить к чрезвычайно сильному загрязнению фильтрующей загрузки, повышенным расходам воды и воздуха на ее регенерацию и снижению качества фильтрования воды. Для достижения более узкого диапазона SDI была предложена разнесенная регенерация фильтров первой и второй ступеней в одной цепочке. В итоге максимальное значение SDI снизилось до $5,5$. Оптимальный выбор соотношения фильтроциклов первой и второй ступеней зависит от количества взвесей, их состава и т.д.

В качестве технологии, предотвращающей отложения солей жесткости на мембранных элементах, исходя из экономических расчетов, было выбрано ингибирование.

В случае умягчения 1 м^3 воды методом ионного обмена при средней жесткости исходной воды 5 мг-экв/дм^3 на регенерацию смолы требуется 600 г хлорида натрия. Оценочная себестоимость умягченной воды (без учета капитальных затрат) составляет $1,6\text{--}2 \text{ руб}\cdot\text{м}^3$, а капитальные затраты – $40\,000\text{--}50\,000 \text{ руб.}$ за $1 \text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ обрабатываемой воды. Затраты на ингибирование существенно ниже – $300\text{--}600 \text{ руб.}$ за $1 \text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ обрабатываемой воды. При выборе ингибитора определяющими факторами являются технические параметры и экономическая привлекательность, которая характеризуется ценой за 1 кг продукта и удельным содержанием в нем комплексов фосфоновых кислот, что существенным образом определяет норму потребления ингибитора на 1 м^3 обрабатываемой воды. В выбранном режиме ингибирования затраты на реагенты составляют $1,2 \text{ руб}\cdot\text{м}^3$.

Система обратного осмоса производительностью $150 \text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ включает в себя три параллельно работающих блока. На рис. 9.22 представлена принципиальная схема установки типа ДВС-М/150, в которую входят фильтр микрофльтрации (5 мкм), рабочий насос и мембранный модуль. Установка автоматизирована и имеет собственные средства КИП. Работой каждого блока управляет отдельный контроллер, связанный с компьютером оператора, который следит за работой системы и изменением ее параметров: производительности, удельной производительности, рН и т.д. Потребляемая мощность каждого блока – 48 кВт , производительность – $50 \text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$.

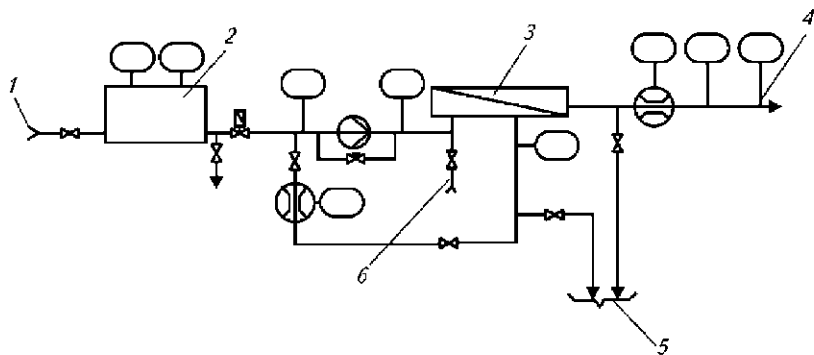


Рис. 9.22. Принципиальная технологическая схема блока установки ДВС-М/150:

- 1 – исходная вода; 2 – блок микрофльтрации; 3 – мембранный блок;
4 – фильтр; 5 – дренаж; 6 – вход химического раствора

Конструкция обратноосмотической установки двухкаскадная по концентрату; при использовании фильтродержателей, рассчитанных на шесть мембранных элементов каждый, исходная вода концентрируется на 12 последовательно установленных элементах. В реализованной установке гидравлический КПД составляет 75%. Селективность установки ОО ДВС-М/150 по общему содержанию в реальных условиях эксплуатации составляет 96–98%.

На рисунке 9.23 и 9.24 представлены результаты работы УОО, которые показывают степень извлечения из воды солей жесткости и ионов хлора. Видно, что установка обеспечивает высокую степень удаления растворенных солей и примесей.

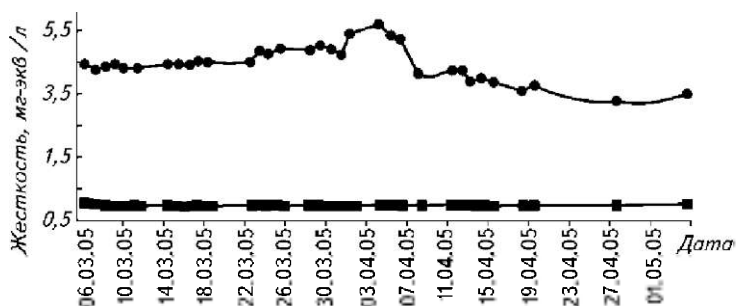


Рис. 9.23. Жесткость воды на входе в установку (●) и на выходе из нее (■)

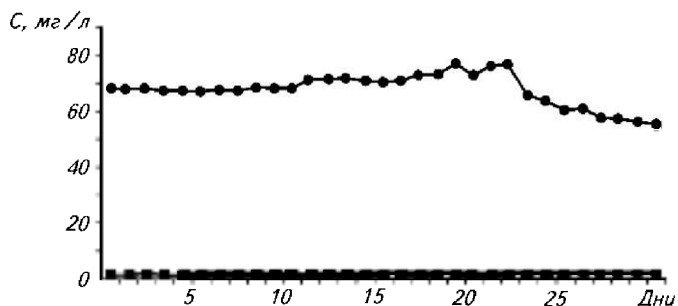


Рис. 9.24. Концентрация хлоридов в воде на входе в установку (●) и на выходе из нее (■)

Содержание кремниевой кислоты в воде после УОО снижалось до $60 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$, а после прохождения второй и третьей ионообменных ступеней было ниже предела чувствительности измерительного прибора. При использовании трехступенчатой ионо-

обменной деминерализации остаточное содержание кремневки составляло $6 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Благодаря применению УОО ДВС-М/150 расход реагентов на регенерацию ионообменных смол в схеме обессоливания сократился почти в 40 раз.

Таким образом, можно утверждать, что при грамотной реализации и эксплуатации установки ОО и НФ могут функционировать круглогодично по 24 ч в сутки и при этом позволяют снизить солесодержание воды в 20–40 раз, не выходя за пределы 15–30% по показателю потребления воды на собственные нужды, обеспечить продолжительность срока службы рулонных элементов не менее 5 лет, проводить химические промывки мембранных блоков не чаще 6 раз в год (а, если для предподготовки используется УФ – то не более 2-х раз в год), при энергопотреблении на уровне $0,3\text{--}1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3}$ пермеата (если солесодержание исходной воды не выходит за пределы $2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$).

Эксплуатационные затраты для УОО и НФ оцениваются в пределах $3\text{--}4 \text{ руб} \cdot \text{м}^{-3}$ пермеата, при уровне капитальных расходов 100–120 тыс. $\text{руб} \cdot \text{м}^{-3}$ пермеата.

На ряде промышленных объектов в Европе в течение последних 10–15 лет опыт применения обратного осмоса был признан не оправдавшим возлагавшихся на него надежд в плане экономической эффективности, принимая в расчет возросшие затраты на обеспечение качества предподготовки и рост показателей водопотребления. Через 5–7 лет эксплуатации обратноосмотических установок потребители решали отказаться от применения обратного осмоса, функционально заменяя его установками противоточного ионного обмена. Эта тенденция сопровождалась бурным увеличением спроса на иониты в период 2004–2008 гг., что привело и к росту цен на ионообменные смолы на мировом рынке.

В отечественной практике были примеры крайне безграмотных попыток внедрения мембранных установок, закончившиеся полным провалом, но неизвестно ни одного случая, связанного с отказом потребителя от дальнейшей эксплуатации мембранного оборудования, проработавшего не менее 5 лет.

Среди технологий основной обработки при подготовке деминерализованной воды для энергетики мы намеренно не рас-

смаатриваем процессы дегазации (удаления CO_2 и O_2). Во-первых, потому, что в энергетике обессоленная вода используется в паробразном состоянии, и в процессе нагрева из нее удаляются растворенные газы; во-вторых, потому, что традиционные атмосферные декарбонизаторы успешно решают задачу по снижению концентрации углекислого газа в обессоленной воде, а термические или вакуумные деаэраторы – кислорода; в-третьих, в силу того обстоятельства, что применение мембранной дегазации, как метода удаления из обессоленной воды растворенных газов, практически не получило широкого распространения ни в отечественной, ни в зарубежной энергетике, ограничившись сферами использования в отраслях фармацевтики и микроэлектроники.

9.4. Финишная очистка

Для получения глубокообессоленной воды в соответствии с требованиями для блоков СКД или ПГУ после стадии основной обработки обязательно проводится финишная очистка.

Проведение финишной очистки может быть нацелено на решение следующих задач:

- 1) снижение показателя остаточной удельной электропроводности,
- 2) уменьшение остаточной концентрации катионов (Na, K, Fe, Cu и т.п.),
- 3) сокращение остаточной концентрации анионов (силикаты, сульфаты, хлориды и др.),
- 4) понижение остаточного содержания показателя общего органического углерода (ТОС),
- 5) удаление коллоидов (например, SiO_2) и высокодисперсных взвесей.

В зависимости от того, какую или какие из перечисленных выше задач требуется решить, выбирается технология финишной очистки.

К числу методов, используемых для финишной обработки обессоленной воды в энергетике относятся: ионный обмен; микро-/ультрафильтрация; обратный осмос и электродионизация.

9.4.1. Ионный обмен

Технологии ионного обмена применяются в случаях, если финишная очистка призвана решить одну из/или все задачи, перечисленные во Введении пп. 1-4 выше.

При этом для задачи 4 компанией *Dow Chemical* около 4 лет назад была выведена на рынок специальная марка сильноосновного макропористого стирол-дивинилбензольного анионита *Dowex TAN-1*, которая по утверждению разработчиков функционирует как органопоглотитель в среде обессоленной воды и гарантировано позволяет обеспечить остаточное содержание ТОС в воде после обработки в пределах $100 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Обработка проводится в режиме традиционного процесса ионного обмена в соответствии с рекомендациями, указанными в технической спецификации на ионит.

Задачи 1-3 могут решаться применением традиционной схемы ионного обмена при последовательной обработке воды на сильнокислотном катионите и сильноосновном анионите (как в режиме прямоточной, так и в режиме противоточной регенерации), или – ФСД (причем в последнем случае как с использованием внутренней, так и выносной регенерации, или даже в нерегенерируемом варианте, когда отработанная загрузка не регенерируется на объекте потребителя, а направляется на регенерацию в сервисную компанию).

Несмотря на то, что любой из перечисленных вариантов является работоспособным, предпочтение для новых установок должно быть отдано решению на базе технологий с противоточной регенерацией. Так как именно этот метод позволяет минимизировать потребление реагентов и воды на собственные нужды, при одновременном обеспечении удобства и надежности эксплуатации в сочетании с простотой автоматизации. Эксплуатационные расходы при реализации технологии ионного обмена с противоточной регенерацией будут минимальны.

Применение ФСД позволяет сократить капитальные вложения при создании ВПУ, но обязательно будет сопровождаться более высокими эксплуатационными затратами, связанными с перерасходом реагентов на регенерацию (по сравнению с противото-

током), необходимостью решать задачу минимизации перекрестного загрязнения ионитов при проведении регенерации, сложностью автоматизации технологических процессов (особенно для случаев с выносной регенерацией). На сегодняшний день в отечественной энергетике известен единственный объект – Няганская ТЭС, на которой введены в эксплуатацию в составе БОУ автоматизированные ФСД с выносной регенерацией.

В связи с тем, что в разд. 4 достаточно подробно рассматривались вопросы функционирования ионообменных технологий и оборудования, ограничимся замечанием, что ионный обмен не в состоянии решить только одну задачу – обозначенную в п. 5.

9.4.2. Микро-/ультрафильтрация

Технологии, подробно рассмотренные в разд. 5.3, способны эффективно справиться именно с задачей п. 5 – удалением коллоидов и высокодисперсных взвесей.

Причем примененные микрофильтрации возможно как в варианте патронных фильтров, так и в виде мембранного оборудования.

В общем случае использование ультрафильтрации, безусловно, будет являться наиболее эффективным, но в пользу микрофильтрации говорит ее меньшая стоимость. Поэтому если в арсенале средств потребителя имеется микрофильтрационное оборудование, способное обеспечить решение поставленной задачи, то предпочтительным будет именно его использование.

9.4.3. Обратный осмос

Данная технология, подробно рассмотренная в разделе 5.4, позволяет эффективно решить задачи по пп. 4 и 5.

Заслуживает отдельного упоминания практика, реализованная на нескольких германских электростанциях, когда установки обратного осмоса осознанно размещались не на начальных этапах водоподготовки, а в качестве последней финишной стадии обработки глубокообессоленной воды, именно с целью понижения остаточного содержания показателя общего органического углерода.

При всей своей кажущейся абсурдности подобное решение может быть вполне рациональным.

Практичные немцы подсчитали, что в их конкретных условиях подобное решение обойдется им дешевле, с учетом тех обстоятельств, что не придется нести затрат ни по организации подготовки воды перед обратным осмосом, ни бороться с риском образования отложений на поверхности рулонных элементов, ни испытывать «головную боль» с утилизацией обратно-осмотического концентрата.

9.4.4. Электродеионизация

Электродеионизация, будучи практически безреагентным методом глубокой деминерализации воды, способна решать на стадии финишной очистки точно тот же спектр задач, что и ионный обмен (а именно с п. 1 по п. 4), а потому выступает в роли его прямого конкурента.

Ввиду того, что данная технология является относительно новой не только для отечественного, но и для мирового рынка энергетики остановимся подробнее на ее рассмотрении.

Отметим только, что обязательным условием бесппроблемной эксплуатации установок электродеионизации является требование к исходной воде, в соответствии с которым, ее качество должно находиться на уровне характеристик обратноосмотического пермеата (предпочтительно после двухступенчатого ОО), или соответствовать обессоленной воде, прошедшей стадию основной обработки методом ионного обмена и свободной от взвесей, коллоидов и микроорганизмов.

Электродеионизация (ЭДИ, *EDI*) – это процесс непрерывной деминерализации, осуществляемый при прохождении потока воды через слой ионообменных смол, размещенный между ионо-селективными мембранами и находящийся под воздействием постоянного электрического поля.

Основной движущей силой процесса ЭДИ является разность потенциалов электрического поля по обе стороны межмембранного канала, заполненного ионообменной смолой. Именно разность потенциалов обеспечивает перенос находящихся в рас-

творе ионов через ионоселективные мембраны и одновременно – непрерывную регенерацию загрузки ионитов. Ионообменная загрузка «тормозит» переноса ионов в направлении движения потока обрабатываемой воды и обеспечивает условия для их (ионов) предпочтительного перемещения в поперечном направлении межмембранного канала под действием сил электрического поля.

С 60-х годов прошлого века проводились работы по адаптации электродиализа для глубокого обессоливания воды. Поскольку данный процесс чрезвычайно энергозатратен и малопродуктивен, то для его реализации были применены аппараты, у которых в пространство между мембранами камер загружалась смесь сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита. Очищаемая вода, проходя через слой смешанной загрузки, обессоливалась. Одновременно под действием электрического тока непрерывно происходил процесс регенерации ионитов.

Важнейшей задачей разработчиков таких установок была необходимость создания условий, при которых скорость регенерации ионитов была бы, по крайней мере, не меньше, чем скорость реакций ионного обмена. Решить поставленную задачу для случая деминерализации природных вод с содержанием превышающим значение $100 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ не удавалось.

В СССР и РФ такие работы не вышли из стадии экспериментов, хотя первая опытная установка очистки жидких радиоактивных отходов производительностью 100 м^3 в сутки была создана еще в 1967 г.

В настоящее время ряд зарубежных фирм предлагает аппараты нового поколения – так называемые электродионизаторы непрерывного действия (*CEDI* – Continuous Electro Deionization) – например, Ionpure, General Electric (торговая марка *E-CELL*), Electropure, Omexell, входящая в *Dow Chemical*, *QUA*, *Christ* и др.

Принципиально новым в подходе зарубежных компаний надо признать выбор ими области применения процесса – глубокая доочистка предварительно обессоленной воды. Исходной водой для ЭДИ является обессоленная вода после обработки на установках обратного осмоса с содержанием менее $20 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, следовыми количествами солей жесткости, железа, марганца, при отсутствии взвесей и сильных окислителей (свободного хлора).

Основными загрязнителями являются ионы натрия и хлора, имеющие минимальное сродство к ионам и легко вытесняемые из них. В этих условиях скорость электрохимической регенерации смеси ионитов, находящихся между мембранами, сопоставима со скоростью сорбции солей ионитами. В отсутствие труднорегенерируемых компонентов (солей жесткости, железа, марганца, сульфатов и др.) процесс протекает в равновесных условиях практически при 100% регенерации ионитов. При гидравлическом КПД ЭДИ 90–95% удельное сопротивление обессоленной воды может находиться в пределах 10–18 МОм·см (что соответствует удельной электрической проводимости 0,1 – 0,056 мкСм·см⁻¹).

В настоящее время основной технологией производства особо чистой воды, по качеству приближающейся к теоретическому пределу 18,2 МОм·см, является деионизация в ФСД. Даже ионы слабых электролитов, таких как угольная и кремниевая кислоты, удаляются смешанным слоем до остаточного содержания на уровне десятых долей мкг·дм⁻³, а ионы сильных электролитов – до уровня сотых и тысячных долей мкг·дм⁻³. Главный недостаток ФСД – применение кислот и щелочей для регенерации ионитов.

Электродеионизация представляет собой безреагентную альтернативу ФСД в производстве особо чистой воды.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте достоинства и недостатки технологий обратного осмоса и ионного обмена в сравнении друг с другом.

2. Когда оправдано применение осветлителей при проектировании новых установок?

3. Для поверхностной воды (например р. Дон, табл. 1.9) предложите две альтернативные схемы водоподготовки для котлов СКД, используя как мембранные технологии (ультрафильтрация, обратный осмос, электродеионизация), так и «классические» (осветление, ионный обмен). Постарайтесь сравнить эти две схемы между собой, дайте список преимуществ и недостатков каждой из схем.

4. Перечислите преимущества технологии ультрафильтрации по сравнению с традиционной предочисткой.

Глава 10. РЕШЕНИЕ НА КОМПЬЮТЕРЕ ЗАДАЧ ВОДОПОДГОТОВКИ

10.1. Общие положения

Ученый, инженер или студент может считать, что он полностью изучил тот или иной процесс, аппарат или технологию, только после того, как он *рассчитает* их – построит математическую модель и реализует ее. В настоящее время такой расчет (реализация математической модели) немыслим без привлечения средств вычислительной техники.

Поэтому авторы сочли возможным и даже необходимым выделить вопросы, связанные с компьютерными расчетами процессов водоподготовки, в отдельную главу. Если расчеты в настоящее время немыслимы без компьютера, то сам компьютер немыслим (будет исполнен) без глобальной компьютерной сети Интернет. Исходя из этих посылок, данная глава книги построена как некая *аннотация* электронной версии книги, хранящейся в Интернете по адресу www.vpu.ru. Все компьютерные программы, описанные в книге, можно «скачать» с данного сайта. Поэтому авторы не стали помещать в книге *тексты программ*. Описание же алгоритмов решения многих задач даны в главах книги, где описаны соответствующие процессы, аппараты и технологии. В данной главе дано описание пакета компьютерных программ для расчета процессов водоподготовки в средах математической программы Mathcad (www.mathcad.com, www.mathcad.ru) и табличного процессора Excel (www.microsoft.com, www.excel.com). Описанные программы, как уже было отмечено, лежат по адресам: www.vpu.ru и http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/VPU_Book_New/Mathcad.html

Mathcad – это зарегистрированная торговая марка фирмы PTC (www.ptc.com), представляющая собой сокращение английской фразы: Mathematical Computer Aided Design – математическое проектирование (САПР) с помощью компьютера.

Пакет Mathcad создавался как некое программное средство, альтернативное традиционным языкам программирования. Многие специалисты в конкретных областях науки и техники (физика, химия, биология, машиностроение и т.д.), а также сту-

денты технических вузов не могли эффективно использовать компьютер из-за трудностей в освоении языков программирования. Пакет Mathcad позволяет решать широкий круг научных, инженерно-технических и учебных задач без обращения к традиционному программированию.

В настоящее время ситуация изменилась в том плане, что многие студенты, приступая к изучению своей будущей профильной специальности, как правило, довольно хорошо знают один из языков программирования и готовы решать свои задачи с помощью уже изученных программных средств. В этой ситуации пакет Mathcad становится как бы лишним. Но у Mathcad есть еще ряд свойств, позволяющих ему не только «выжить», но и завоевать новых поклонников даже среди асов программирования.

Дело в том, что пакет Mathcad позволяет в несколько раз (на порядок) ускорить процесс постановки и решения задачи. Такой рывок наблюдался, когда переходили от работы в машинных кодах к работе с языками программирования высокого уровня (fortran, Pascal, BASIC и т.д.). При переходе от работы с этими языками к работе в среде Mathcad между специалистом и компьютером не возникает лишнего звена в лице программиста.

Mathcad легок в изучении и это выгодно отличает его от других программ компьютерной математики. (Maple, MatLab, Mathematica и др.). Для работы с ним не требуется специальных навыков программирования, а значит, ускоряется и постановка и решение задачи. Рабочий лист (Mathcad-документ) легко компоновать – не составит труда поместить рядом с математическими формулами или программой поясняющий текст, рисунок, анимационный клип. Если на какое-то время прекратить пользоваться пакетом, то впоследствии можно легко вернуться к работе с ним. В других же программах компьютерной математики часто используется сложный синтаксис, который быстро забывается, если не работать с ними постоянно. При этом пакет Mathcad позволяет решать широкий круг научных, инженерных и учебных задач. Mathcad обладает мощными графическими средствами, которые позволяют наглядно показать результаты расчетов. Кроме того, эта среда является относительно доступным инструментом, в целом наиболее «демократичным» из всех известных математических программных пакетов.

Работа в среде Mathcad – это третья (и пока высшая) ступень в использовании вычислительной техники при решении физико-математических, инженерно-технических, а также учебных задач. Две предыдущие ступени – это работа с машинными кодами (с ассемблером, например) и с языками программирования (BASIC, Pascal, C, fortran и т.д.).

10.2. Особенности Mathcad

13. Интерфейс пользователя в среде Mathcad опирается на операторы *ввода* и операторы *вывода* значений переменных и выражений.

В среде Mathcad три оператора ввода:

$A \leftarrow \blacksquare$ – оператор ввода значения локальной переменной, область видимости которой ограничена местом ввода переменной и концом вычислительной процедуры, отмеченной вертикальной чертой, фиксирующей начало и конец программного блока;

$A := \blacksquare$ – оператор ввода значения полуглобальной переменной, область видимости которой – это часть Mathcad-документа, расположенная правее и ниже места ввода переменной;

$A \equiv$ – оператор ввода значения глобальной переменной, область видимости которого весь Mathcad-документ.

Начиная с версии Mathcad 2001, стало возможным вводить в Mathcad-документы также и стандартные элементы интерфейса (см. рис. 10.1): «галочки», радиоточки, кнопки, слайдеры, текстовые поля и списки.

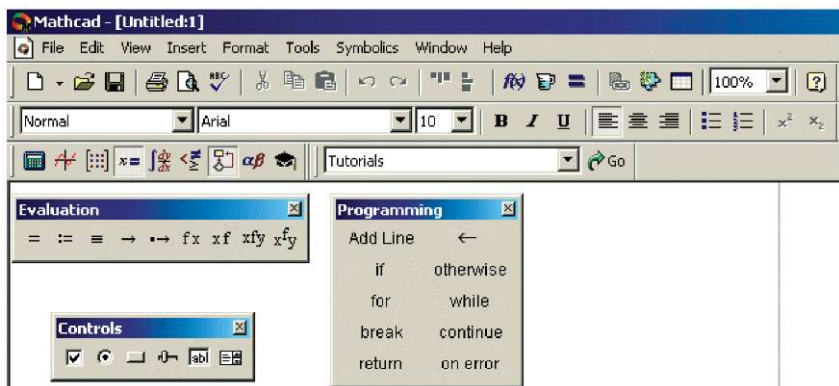


Рис. 10.1. Окна элементов интерфейса Mathcad

В среде Mathcad 11 эти элементы выделены в новую панель инструментов Controls (см. рис. 10.1). Некоторые из этих элементов можно видеть на рис. 10.2, где показан Mathcad-документ, по которому рассчитывается проектная производительность электростанции исходя из ее типа, числа блоков и их типа, типа котла и используемого топлива.

Единицы измерения _____
 Исходные данные для выбора Q_{впу}

Тип_электростанции :=

 КЭС
 ТЭЦ
 АЭС с ВВЭР
 АЭС с РБМК

Число_блоков :=

↓

Число_блоков = 4

Тип_блока :=
 К-1200-240
 К-800-240
 К-500-240
 К-300-240

 Тип_котла :=
 прямоточный
 барабанный

 Топливо :=
 уголь
 мазут
 газ
 ядерное

Исходные данные для выбора Q_{впу} _____
 Расчет производительности _____

$$Q_{\text{впу}} = 108 \frac{\text{М}^3}{\text{ч}}$$

Рис. 10.2. Расчет в среде Mathcad проектной производительности водоподготовительной установки

Этот и последующие Mathcad-документы, как уже было отмечено выше и в предисловии, хранятся в Интернет-версии книги по адресу: http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/VPU_Book_New/mas/index.html

Кроме того, в Mathcad-документе возможны ссылки на другой Mathcad-документ (на соответствующий Mathcad-файл на диске – файл с расширением mcd, xmcd и xmcdz), переменные и пользовательские функции которого, становятся видимыми в те-

кушем Mathcad-документе. Нужную функцию, функцию, возвращающую ионное произведение воды, например, необязательно вставлять в каждый рабочий документ, где она используется, – достаточно сделать ссылку на соответствующий файл на диске (на файл Chem_const.mcd, о котором будет сказано ниже).

В среде Mathcad два оператора вывода:

$A = \blacksquare \blacksquare$ – оператор вывода численного значения переменной или выражения: на месте первого операнда (в первом поле) появляется числовая константа, а на месте второго – соответствующая единица измерения, если константа размерная; пользователь вправе менять единицу измерения умолчания на любую другую, определенную к данному моменту;

$A \rightarrow \blacksquare$ – оператор преобразования символьного выражения.

Эти два оператора указывают на то, что в среде Mathcad задачи можно решать не только численно (приближенно – как это реализовано в языках программирования и электронных таблицах), но и *аналитически* (символьно). Оператор преобразования символьного (аналитического) выражения может дополняться ключевыми словами, указывающими характер преобразования. На рисунке 10.3 показано решение с помощью оператора $\blacksquare \rightarrow$ задачи по выводу формулы для расчета концентрации угольной кислоты $[H_2CO_3]$ в зависимости от концентрации ионов водорода $[H^+]$ и констант диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням K_1 и K_2 .

$$1 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \left\{ \begin{array}{l} \text{substitute, } [CO_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]} \\ \text{substitute, } [HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [H_2CO_3]}{[H^+]} \\ \text{solve, } [H_2CO_3] \end{array} \right. \rightarrow$$

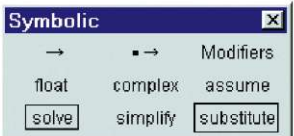
$$\frac{([H^+])^2}{([H^+])^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_2 \cdot K_1}$$


Рис. 10.3. Вывод в среде Mathcad формулы для расчета форм угольной кислоты в воде

В исходном уравнении $1 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$, фиксирующем неизменность суммарной концентрации производных углекислоты (эта сумма принимается за единицу), ведется замена переменных (substitute), а само преобразованное уравнение решается относительно переменной $[\text{CO}_3^{2-}]$. Этот прием (аналитическое преобразование выражения) использован и при выводе формул для расчета форм фосфорной и борной кислот, вставленные в Mathcad-документы сайта книги.

Переменные в среде Mathcad могут хранить скалярное, векторное и матричное значения. Скаляром, а также элементом вектора или матрицы (массива) может быть число (целое, вещественное или комплексное), текст (цепочка символов, обрамленная кавычками), а также новый вектор или матрица (механизм составных массивов). Так в Mathcad-документе с именем *Basa_Water.mcd*, хранящемся на сайте книги, параметры водных источников хранятся в матрице, столбцы которой – это названия водных источников и концентрации отдельных ионов, а строки – записи по отдельным источникам.

Переменные в среде Mathcad подразделяются на *пользовательские* и *встроенные* (предопределенные). Пользовательские имена переменных могут содержать пробелы, буквы латиницы, кириллицы и (чего нет в традиционных языках программирования) греческого алфавита. Кроме того, в именах переменных допустимы нижние и верхние индексы, штрихи и прочие спецсимволы даже в качестве первого символа имени переменной или функции. Все это позволяет делать Mathcad-документ максимально «читабельным» – давать переменным и функциям те имена, которые закрепились за ними в процессе формирования той или иной научной дисциплины задолго до появления компьютеров ($[\text{Ca}^{++}]_{\text{исх.}}$, например, если говорить о водоподготовке). Mathcad – это единственная математическая программа, позволяющая иметь в качестве имен переменных названия химических соединений, что зафиксировано на рис. 10.3. Одно ограничение – такое имя записывается в квадратные скобки, которое вводится в расчет через аккорд Shift + Ctrl + j.

14. В работе с Mathcad есть особенность, позволяющая называть Mathcad не просто математическим, а физико-математическим пакетом. Часто решая физическую задачу, пользователь делает ошибки не в формулах и не в счете, а в размерностях физических

величин. Пакет Mathcad поддерживает основные системы физических величин (СИ, килограмм-метр-секунда, грамм-сантиметр-секунда и британскую систему единиц) и ведет контроль за соответствием размерностей.

Для ввода размерной величины необходимо за числовой константой поставить знак умножения и ввести название соответствующей встроенной или пользовательской единицы измерения, например $J_k := 3.2 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ и т.д. Для работы с относительными шкалами измерений (с температурной шкалой Цельсия, например) константы и названия единиц измерения связываются не знаком умножения, а пробелом постфиксного оператора ($t_{\text{вс}} := 18 \text{ }^\circ\text{C}$, например). В среде Mathcad решается проблема узаконенных ($\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$, например) и устаревших, но, тем не менее, широко используемых единиц измерения концентраций ($\text{мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ и др.).

Для ввода размерностей в среде Mathcad предусмотрено диалоговое окно «Ввод единицы измерения» (Insert Unit), определяющее физическую величину (Dimension), размерность (Unit) и систему единиц (System – см. рис. 10.4).

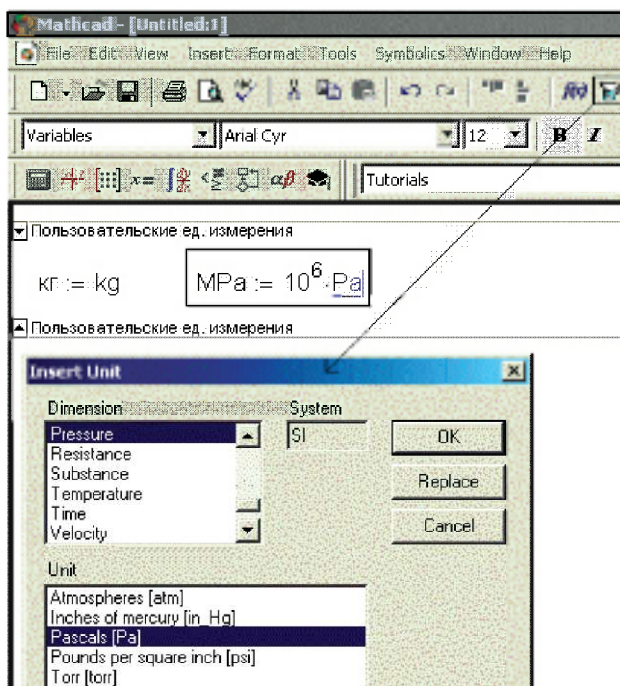


Рис. 10.4. Диалоговое окно «Ввод единицы измерения»

Пользовательские единицы измерения вводятся в расчет связыванием их со встроенными: $m := m$, $mg\text{-экв}\cdot dm^{-3} := mole/m^3$ и т.д. В начале почти каждого Mathcad-документа стоит область, раскрытая или свернутая в линию, в которой хранятся пользовательские единицы измерения, задействованные в расчете.

В пакет Mathcad интегрирован мощный математический аппарат, позволяющий численно и аналитически решать разнообразные задачи без вызова внешних процедур и без кодирования сложного алгоритма. В пакете имеются группы следующих встроенных функций:

- Бесселя (Bessel);
- комплексных чисел (Complex Numbers);
- решения дифференциальных уравнений (обыкновенных и в частных производных) и их систем (задача Коши, краевая задача – Differential Equation Solving);
- типа выражения (Expression Type);
- работы с файлами (File Access);
- преобразований Фурье (Fourier Transform);
- гиперболические функции (Hyperbolic);
- обработки образов (Image Processing);
- интерполяции и экстраполяции (Interpolation and Prediction);
- логарифмические и экспоненциальные функции (Log and Exponential);
- теории чисел и комбинаторики (Numbers Theory/Combinatorics);
- ступенек и условия (Piecewise Continuous);
- плотности вероятности (Probably Density);
- распределения вероятности (Probably Distribution);
- случайных чисел (Random Numbers);
- регрессии и сглаживания (Regression and Smoothing);
- обработки сигналов (Signal Processing);
- решения алгебраических уравнений и систем, а также решения оптимизационных задач (Solving);
- сортировки (Sorting);
- статистические (Statistics);
- работы с текстовой информацией (String);

- тригонометрические функции (Trigonometric);
- округления и работы с частью числа (Truncation and Round-Off);
- работы с векторами и матрицами (Vector and Matrix);
- волнового преобразования (Wavelet Transform).

Для ввода встроенных функции предусмотрено диалоговое окно «Ввод функции» (Insert Function), показывающее группы функций (Function Category), имя функции (Function Name), ее синтаксис и краткую аннотацию (рис. 10.5).

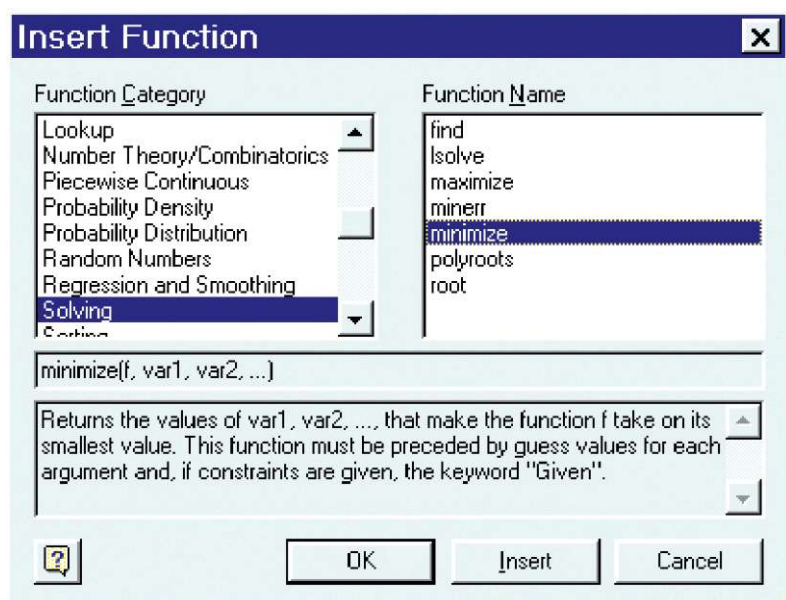


Рис. 10.5. Диалоговое окно «Ввод функции»

В среде Mathcad предусмотрен также механизм ввода в расчет и последующего вызова *функций пользователя*.

На рисунке 10.6 показано, как в Mathcad-документ введена функция пользователя с именем K_w , возвращающая ионное произведение воды в зависимости от температуры водного раствора (T – формальный параметр функции).

Ионное произведение воды как функция температуры
(К - встроенный градус Кельвина)

$$K_w(T) := 10^{\left[\frac{-4780.13\text{K}}{T} - 0.019559 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + 7.856 \right]}$$

$$K_w(25^\circ\text{C}) = 9.814 \times 10^{-15} \quad K_w(300\text{K}) = 1.134 \times 10^{-14}$$

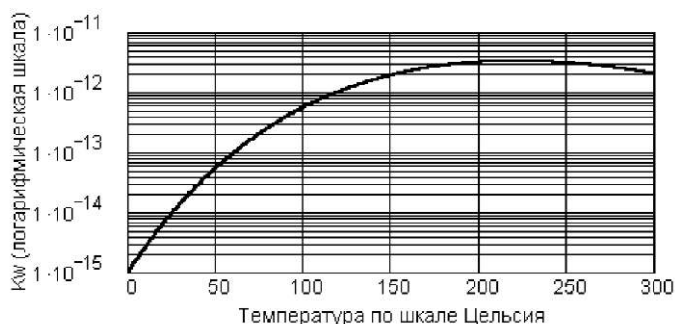


Рис. 10.6. Работа с пользовательской функцией

Кроме традиционных двух- и трехмерных графиков, фиксирующих функциональные и коррелирующие зависимости в Mathcad-документе допустимы и чертежи (растровые и векторные) с разметкой на них рассчитанных параметров. Так на рис. 10.7 показан результат проектирования ступени ионирования воды – выбор типоразмеров и количества ионообменных фильтров в одной из ступеней.

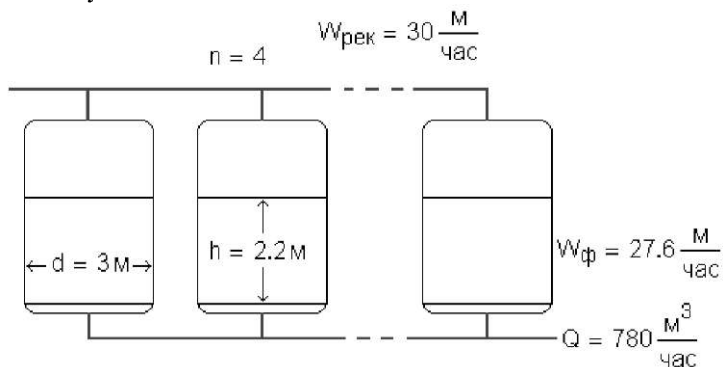


Рис. 10.7. Mathcad-документ с чертежом

Пользовательские функции общего характера через механизм DLL можно сделать встроенными, чтобы они были в списке диалогового окна, показанного на рис. 10.8.

Здесь представлено окно Insert Function (Вставка функции) с перечнем функции, возвращающих теплофизические параметры воды и водяного пара. Подключаются эти функции через обращение к сайту www.wsp.ru.

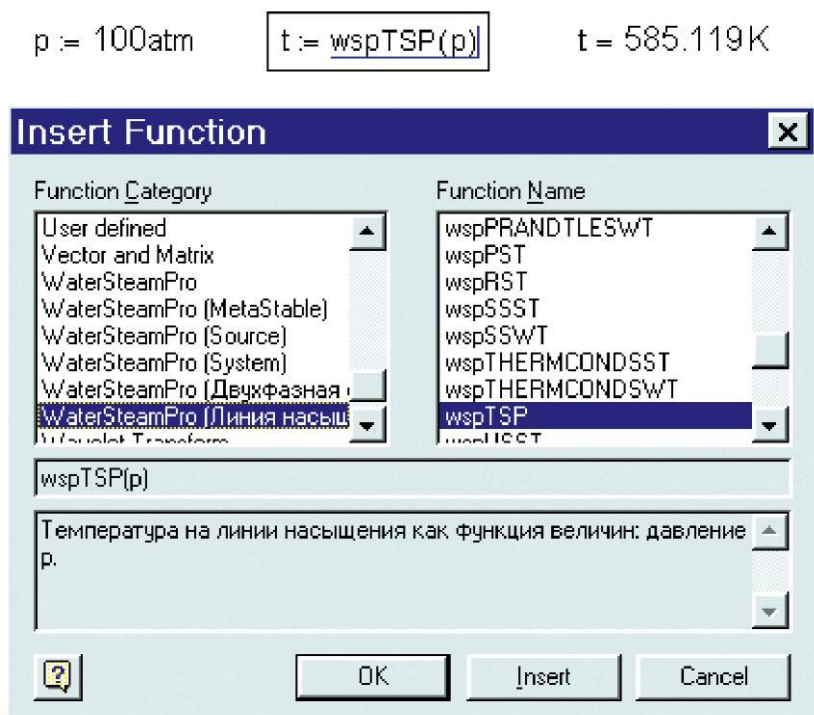


Рис. 10.8. Ввод пользовательской функции через диалоговое окно «Ввод функции»

Кроме математических функций в Mathcad-документе можно работать с математическими операторами, которые вводятся через нажатие соответствующих кнопок панелей инструментов (рис. 10.9).

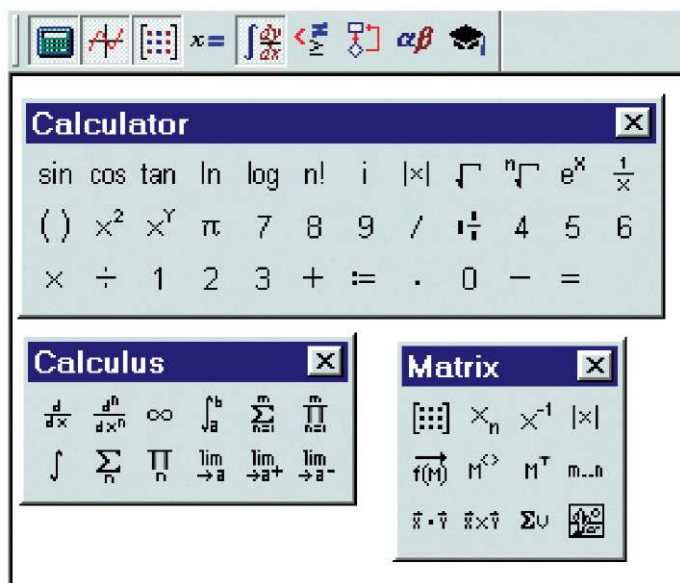


Рис. 10.9. Панели операторов Mathcad

Одна из причин популярности Mathcad заключается в том, что пользователь вправе вставлять в документы либо функцию, либо оператор в зависимости от того, к чему он привык, изучая математику в школе или в вузе. Благодаря этому Mathcad-документ максимально похож на лист с математическими выкладками, написанными от руки или созданными в среде какого-либо текстового процессора (MS Word, Scientific Word, ChiWriter и др.).

Математические выражения в среде Mathcad записываются в их общепринятой нотации: числитель находится сверху, а знаменатель – внизу, в интеграле пределы интегрирования также расположены на своих привычных местах. Казалось бы, это все мелочи, никак не влияющие на вычислительный процесс. Но!.. Программа должна быть понятной не только для компьютера, но и для человека.

Пользователь, анализируя Mathcad-документ на экране дисплея или на бумаге принтера, видит, что данная величина записана в числителе и ее рост приводит к возрастанию всего выражения. А это очень важно при анализе математических моделей, форма и содержание которых едины.

В среде Mathcad процесс создания программы идет параллельно с ее отладкой и оптимизацией. Пользователь, введя в Mathcad-документ новое выражение, может не только сразу подсчитать, чему оно равно при определенных значениях переменных и в выбранной системе размерностей, но и построить график или поверхность, беглый взгляд на которые может безошибочно показать, где кроется ошибка, если она была допущена при вводе формул или при создании самой математической модели. Отладочные фрагменты можно оставить в готовом документе для того, чтобы, например, еще раз убедить воображаемого или реального оппонента в правильности модели. Система Mathcad оборудована средствами анимации, что позволяет реализовать созданные модели не только в статике (числа, таблицы, графики), но и в динамике (анимационные клипы).

Пакет Mathcad дополнен справочником по основным математическим и физико-химическим формулам и константам, которые можно автоматически переносить в документ без опасения внести в них искажения, нередкие при ручной работе. В центре ресурсов Mathcad можно, например, обратиться к периодической таблице химических элементов и перенести из нее в рабочий документ нужные данные – атомные массы и др. К пакету Mathcad можно приобрести те или иные электронные учебники по различным дисциплинам: решение обыкновенных дифференциальных уравнений, статистика, термодинамика, теория управления, сопротивление материалов и т.д. Прежде чем решать возникшую проблему, пользователь может изучить электронный учебник и перенести из него в свой документ нужные фрагменты, отдельные формулы и константы.

Не выходя из среды Mathcad, возможно открывать новые документы на других серверах и пользоваться теми преимуществами информационных технологий, предоставляемых Internet. Пользователи Mathcad через профессиональный форум могут обмениваться информацией и вести совместные проекты по таким разделам: математика и статистика, астрономия и навигация, электроэнергетика, физика, химия и химическая промышленность и т.д. Адрес форума – <https://community.ptc.com/t5/PTC-Mathcad/bd-p/PTCMathcad>

10.3. Проблема химических единиц измерения и ее решение в среде Mathcad

Три рекомендации по использованию единиц концентрации в расчетах в среде Mathcad

Переменные расчета должны хранить только молярные концентрации, которые при желании можно вывести на дисплей (на печать) и в эквивалентном (нормальном) пересчете. Такое же примерно правило имеет место и при работе с температурой: эта физическая величина может вводиться в расчет и выводиться на дисплей (на печать) по тем шкалам, к которым привык пользователь (шкала Цельсия или Фаренгейта), но в расчете должны фигурировать только абсолютные температурные шкалы (Кельвина или Ренкина).

В молярности мы можем отметить некую абсолютность, а в нормальности (эквивалентности) – относительность. Ведь валентность многих химических элементов изменчива – она зависит от тех химических реакций, которые в данный момент рассматриваются (обсчитываются).

Железо, например, может быть и двух- и трехвалентным. Можно, конечно, в расчете иметь две переменные, одна из которых хранит молярность, а другая нормальность раствора. Но это не совсем логично – мы ведь не храним в программе одну и ту же температуру по шкале Цельсия (20, например) и Кельвина (293.15): мы храним только одну величину и помним о том, что вторая сдвинута по отношению к первой на 273.15. Так в Mathcad-документе с именем Hard_alc.mcd области 4 переменной J_k (карбонатная жесткость воды) присваивается только половинное значение щелочности воды, т.к. переменные J_k и $Щ$ хранят не нормальные (эквивалентные), а молярные значения концентраций.

В Mathcad-документе можно иметь две и более одноименные переменные для ввода в расчет или вывода на дисплей (на печать, но не для использования в формулах расчета – см. пункт 1) значений концентраций, в молярном или нормаль-

ном формате. В среде Mathcad такие переменные имеют разный стиль и отличаются друг от друга в разы (на значение химического эквивалента – см. области I в Mathcad-документе с именем Hard_alc.mcd).

В компьютерном расчете можно иметь несколько разноименных переменных, связанных с разными единицами физических величин – узаконенными, допущенными к временному использованию и даже устаревшими (старинными). Если скорость можно выразить в морских узлах или даже в верстах в час (чего, конечно, нет в СИ), то почему бы нельзя концентрацию выразить в миллиграмм-эквивалент на литр.

Раньше при ручных расчетах и при компьютерных расчетах без использования инструментария размерностей (калькулятор, языки программирования, электронные таблицы и пр.) были вполне обоснованные опасения по поводу возможных ошибок при разном в единицах измерении. Теперь же (Mathcad и прочее) компьютер сам сделает нужные пересчеты, что резко повысит надежность расчетов при широчайшем плюрализме в выборе единиц измерения: ответ можно вывести с использованием всевозможных единиц измерения, попросив читающего документ вычеркнуть ненужное.

Так в Mathcad-документе с именем Hardness_Degree.mcd показан пересчет значения жесткости в единицах, которые использовались (а где-то еще и используются – в Германии, например) в разных странах.

Более подробно об особенностях работы с единицами концентрации в среде Mathcad можно прочесть в статье «Проблема единиц концентрации и ее решение в среде Mathcad» http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/Chem_Units/Chem_Units.html.

10.4. Общая характеристика пакета расчетных методик по водоподготовке в средах Mathcad и Excel

На рисунке 10.10 показано содержание сайта, на котором хранится Интернет-версия данной книги.

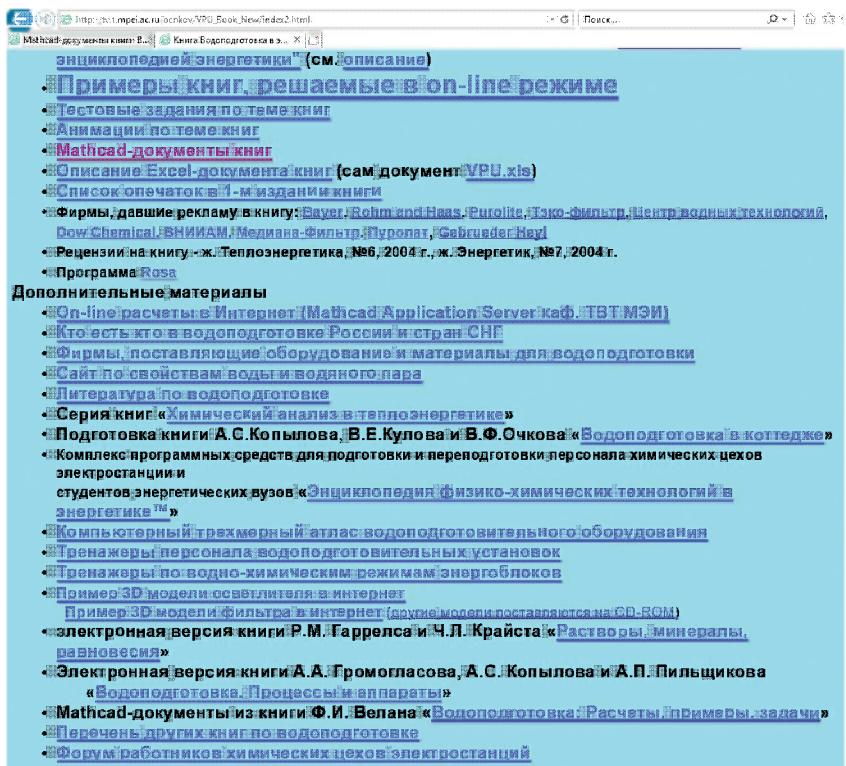


Рис. 10.10. Содержание сайта с Интернет-версией книги

Кроме текста самой книги, который непрерывно исправляется и дополняется, на сайте помещена и другая информация, которая будет полезна читателям.

В частности, помещен трехмерный анимированный атлас водоподготовительного оборудования, открыт форум работников химических цехов электростанций, на котором они смогут обсуждать не только содержание книги, но и другие проблемы, связанные с совершенствованием процесса водоподготовки, даны ссылки на сайты фирм поставляющих оборудование, материалы и реагенты в химцеха.

На рисунке 10.11 показан список Mathcad-документов, которые могут быть «скачаны» с данного сайта.

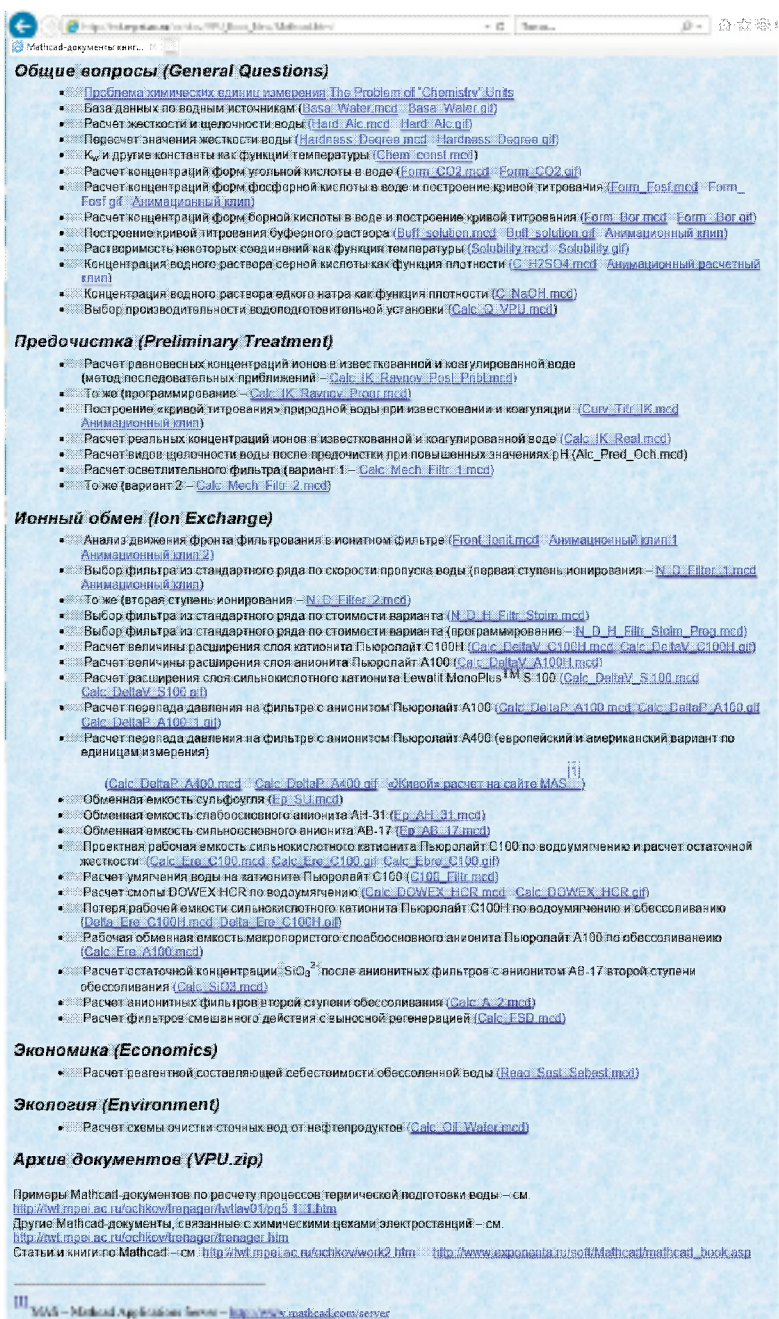


Рис. 10.11. Список Mathcad-документов по расчету процессов водоподготовки

Для этого необходимо дважды щелкнуть по имени нужного файла. После этого файл тут же откроется в среде программы Mathcad, если она установлена на компьютере того, кто обращается к данному сайту, либо будет предложено сохранить данный файл на компьютере с которого ведется запрос. Правее имени Mathcad-файла даны ссылки на рисунки (файлы с расширением *.gif) – «заморозки» соответствующих Mathcad-документов. Считать по ним нельзя (нет на компьютере пользователя программы Mathcad), но просмотреть документ можно.

Можно также «скачать» архив всех файлов сайта (файл с расширением zip), а затем раскрыть (разархивировать) его и работать с отдельными файлами. Так следует поступать, если компьютер читателя не подсоединен к сети Интернет и приходится «скачивать» программы в Интернет-кафе, например. Возможна также пересылка пакета программ через электронную (ochkov@twt.mpei.ac.ru) или обычную (111250, России, Москва, Красноказарменная, 14, МЭИ, каф. ТОТ) почту.

Программы на сайте разбиты на пять групп. Ниже дана краткая характеристика некоторых программ.

Общие вопросы. Программа *Basa_Water.mcd* хранит базу данных по водным источникам России и стран СНГ (реки, озера, моря, водохранилища). Данные по составу воды хранятся в Excel-таблице, которая внедрена в Mathcad-документ. Данные в таблице допустимо корректировать и дополнять. После выбора источника водоснабжения из предложенного списка средствами Mathcad будут рассчитаны (с опорой на механизм размерностей) и выданы на экраны основные технологические показатели качества воды с построением средствами Excel круговой диаграммы по ионному составу.

Программа *Hard_Alc.mcd* и *Hardness_Degree.mcd* ведут расчет таких важнейших показателей воды как жесткость и щелочность с выводом ответа в разных единицах, включая и устаревшие градусы жесткости (немецкие, французские, английские и американские).

В программе *Chem_Const.mcd* хранятся функции пользователя, возвращающие значение K_w (см. рис. 10.6), констант дис-

социации угольной кислоты по первой и второй ступеням, произведения растворимости карбоната кальция (арагонит) и гидроксида магния в зависимости от температуры. Эти константы будут использованы в последующих расчетах.

В программе Form_CO2.mcd ведется расчет *долей углекислоты*, гидрокарбонат- и карбонат-ионов в воде в зависимости от значения рН. Такие же зависимости строятся и для других соединений, добавляемых в пароводяной тракт электростанции – фосфатов (Form_Fosf) и боратов (Form_Bor).

Программа Buff_solution.mcd позволяет построить *кривую титрования* буферного раствора (раствора с анионами слабой угольной кислоты) и проследить переходы – резкое снижение значения рН раствора по разным индикаторам – фенолфталеину и метилоранжу.

В Mathcad-документе Solubility.mcd сплайн-интерполяцией создаются функции пользователя, возвращающие значение *растворимости* некоторых химических соединений, включая и те, какие применяются в практике водоподготовки.

Программа Calc_Q_VPU.mcd позволяет определить проектную производительность водоподготовительной установки тепловой электростанции. Интерфейс программы (ввод исходных данных) показан на рис. 10.2.

Два Mathcad-документа (C_H2SO4.mcd и C_NaOH.mcd) хранят функции, связывающие *плотность* и *концентрацию* серной кислоты и едкого натра – основных реагентов, используемых для регенерации ионитных фильтров в схеме обессоливания.

Предочистка. Два Mathcad-документа (Calc_IK_Ravnov_Posl_Pribl.mcd и Calc_IK_Ravnov_Progr.mcd) позволяют рассчитать *равновесные концентрации* ионов в воде после известкования и коагуляции. В расчете решается система восьми нелинейных алгебраических уравнений, корень которой – искомые равновесные концентрации.

В первый документ (Calc_IK_Ravnov_Posl_Pribl.mcd) заложен метод последовательных приближений с ручным переносом последнего приближения в предпоследнее (см. рис. 10.12).

5. Расчет концентраций ионов в известковой воде:

Концентрации, не зависящие от значения рН

$$[\text{Na}^+] := [\text{Na}^+]_{\text{ис}} \quad [\text{Cl}^-] := [\text{Cl}^-]_{\text{ис}} \quad [\text{SO}_4^{2-}] := [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ис}} + \text{Дк}$$

$$\mu := 0.001 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad \text{Предпоследнее приближение меняем вручную по последнему приближению}$$

▣ Приближение к решению

$$\text{Последнее приближение } \mu_1 = 0.004198 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$\text{Отклонение от предыдущего приближения } \left| \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \right| = 319.804\%$$

Рис. 10.12. Ручной перенос последнего приближения в предпоследнее при расчете процессов известкования и коагуляции

Сами операторы в блоке последовательного приближения показаны на рис. 10.13

▣ Приближение к решению

$$\text{Коэффициент активности одновалентных ионов} \quad f_1 := f(t, \mu, 1)$$

$$\text{Коэффициент активности двухвалентных ионов} \quad f_2 := f(t, \mu, 2)$$

$$a_{\text{H}^+} := 10^{-\text{pH}} \quad [\text{H}^+] := \frac{a_{\text{H}^+}}{f_1} \quad a_{\text{OH}^-} := \frac{K_w(t)}{10^{-\text{pH}}} \quad [\text{OH}^-] := \frac{a_{\text{OH}^-}}{f_1}$$

$$a_{\text{Mg}^{2+}} := \frac{\text{PR}_{\text{Mg}(\text{OH})_2(t)}}{a_{\text{OH}^-}^2} \quad [\text{Mg}^{2+}]_{\text{рав}} := 2 \cdot \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{f_2}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] := \text{if}([\text{Mg}^{2+}]_{\text{рав}} > [\text{Mg}^{2+}]_{\text{ис}}, [\text{Mg}^{2+}]_{\text{ис}}, [\text{Mg}^{2+}]_{\text{рав}})$$

Решение уравнения электронейтральности по концентрации ионов CO_3^{2-}

$$[\text{CO}_3^{2-}] := 0.01 \cdot \frac{\text{МГ-ЭКВ}}{\text{л}} \quad \text{Первое приближение}$$

Given

$$[\text{H}^+] + 2 \cdot \frac{\text{PR}_{\text{CaCO}_3(t)}}{f_2 \cdot f_2 \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{2}} + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + \frac{a_{\text{H}^+} \cdot f_2 \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{2}}{f_1 \cdot K_2(t)} + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] := \text{Find}([\text{CO}_3^{2-}]) \quad [\text{Ca}^{2+}] := 2 \cdot \frac{\text{PR}_{\text{CaCO}_3(t)}}{f_2 \cdot f_2 \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{2}} \quad [\text{HCO}_3^-] := \frac{a_{\text{H}^+} \cdot f_2 \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{2}}{f_1 \cdot K_2(t)}$$

Ионная сила известковой воды:

$$\mu_1 := \frac{1}{2} \cdot (2 \cdot ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CO}_3^{2-}]) + [\text{Cl}^-] + [\text{Na}^+] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-])$$

▣ Приближение к решению

Рис. 10.13. Операторы в блоке приближения к ответу при расчете процессов известкования и коагуляции

Во втором документе (Calc_IK_Ravnov_Progr.mcd) последовательное приближение к решению реализовано в программно созданной функции пользователя, возвращающей параметры известково-коагулированной воды в зависимости от заданного значения pH . Эта функция при ее параметрическом вызове позволяет построить графические зависимости pH известкованной воды и других ее параметров от дозы извести и/или температуры.

Программа Calc_IK_Real.mcd позволяет рассчитать *реальные*, а не равновесные концентрации ионов в воде после известкования и коагуляции. Здесь учитываются не только достижение равновесия в осветлителе, но и тот факт, что из него вымывается мелкий шлам карбоната кальция, который искажает анализ на жесткость и щелочность и повышает нагрузку на ионообменные фильтры.

В Mathcad-документах Calc_Mech_Filtr_1.mcd и Calc_Mech_Filtr_2.mcd представлен расчет механических фильтров, удаляющих грубодисперсные примеси, выносимые из осветлителя.

Ионный обмен. В документ Front_ionit.mcd заложен алгоритм построения *фронта фильтрования и выходной кривой* ионитного фильтра в зависимости от характеристики ионообменного материала. Решается дифференциальное уравнение в частных производных методом характеристик. Программа генерирует анимационные клипы, иллюстрирующие процесс заострения или размывания фронта фильтрования в зависимости от вида изотермы адсорбции фильтрующего материала – (см. клипы 1 и 2 на сайте www.vpu.ru).

Две программы (N_D_Filter_1.mcd и N_D_Filter_2.mcd) позволяют *выбрать фильтры* 1-й и 2-й ступени ионирования из стандартного ряда, выпускаемого промышленностью. Исходными данными для расчета являются производительность ступени и рекомендованная скорость фильтрования. Выбранное сочетание диаметра стандартного фильтра и их количества обеспечивают реальную скорость фильтрования, близкую к рекомендованной (см. рис. 10.7).

Подобный расчет (проектирование) ведется и по программе N_D_H_Filtr_Stoim.mcd. Но здесь параметром выбора является не близость реальной скорости фильтрования к рекомендуемой, а

минимум стоимости группы фильтров, в которую входят стоимости самих фильтров, запорной арматуры и ионообменного материала. Скорость же фильтрования (при всех включенных фильтрах и при одном отключенном на регенерацию фильтре) является ограничением. Расчет (проектирование) ведется методом перебора: меняются диаметр стандартного фильтра и их количество, отбрасываются варианты, не проходящие по скорости, а в оставшемся множестве выбирается элемент с минимальной выше отмеченной стоимостью.

Три программы (Er_SU.mcd, Er_AH_31.mcd и Er_AB_17.mcd) содержат функции, возвращающие рабочие обменные емкости ионитов (сульфоуголь, слабоосновный анионит АН-31 и сильноосновный анионит АВ-17) в зависимости от условий регенерации и качества подаваемой на фильтры воды. В функции заложен алгоритм трехмерной сплайн-интерполяции табличных данных, полученных через обработку графических зависимостей.

Двухмерная сплайн-интерполяция заложена в программу Calc_SiO3.mcd с функцией, возвращающей остаточную концентрацию кремниевой кислоты в воде, выходящей из анионитного фильтра второй ступени. Эта концентрация зависит от условий регенерации фильтра – от удельного расхода едкого натра.

Mathcad-документ с именем Calc_A_2.mcd содержит расчет технологических параметров анионитного фильтра второй ступени, некоторые характеристики которого задаются (рабочая обменная емкость и остаточная концентрация примеси в фильтрате) двумя предыдущими документами Er_AB_17.mcd и Calc_SiO3.mcd. Рассчитываются: время фильтроцикла (взрыхление, пропуск регенерационного раствора и отмывка), расход регенерата, воды собственных нужд и др.

Аналогичный, но более сложный расчет заложен в Mathcad-документ с именем Calc_FSD.mcd, по которому рассчитываются основные технологические параметры фильтра смешанного действия с выносной регенерацией, входящего в состав блочной обессоливающей установки по очистке конденсата турбины.

Экономика. Mathcad-документ с именем Reag_Sost_Sebest.mcd позволяет рассчитать реагентную составляющую себестоимости обессоленной воды в зависимости от производительности водоподготовительной установки и цены основных реагентов – коагулянта, извести, серной кислоты и едкого натра. Расчет ведется с использованием единиц стоимости, которые связываются с единицей физической величины, не задействованной в данном расчете (см. рис. 10.14).

$$\text{\$} := \text{cd} \quad \text{руб} := \frac{\text{\$}}{31.82} \quad \text{Курс на 18.01.2003} \quad \text{коп} := \frac{\text{руб}}{100}$$

1. Единицы измерения _____
 2. Учет расхода извести _____
 3. Учет расхода коагулянта _____
 4. Учет расхода щелочи _____
 5. Учет расхода кислоты _____

6. Суммарные затраты на реагенты:

$$\Sigma C_{\text{год}} := C_{\text{год_к}} + C_{\text{год_и}} + C_{\text{год_щ}} + C_{\text{год_кис}}$$

$$\Sigma C_{\text{год}} = 361453.23 \frac{\text{руб}}{\text{год}}$$

7. Себестоимость 1 M^3 химочищенной воды

$$Q_{\text{впу}} := 170 \frac{\text{M}^3}{\text{ч}} \quad \text{производительность ВПУ}$$

$$S := \frac{\Sigma C_{\text{год}}}{Q_{\text{впу}}} \quad S = 2.40 \frac{\text{коп}}{\text{M}^3}$$

Рис. 10.14. Расчет реагентной составляющей себестоимости химочищенной воды

Экология. Mathcad-документ с именем Calc_Oil_Water.mcd содержит расчетные формулы и поясняющие рисунки для проектирования установки по очистке замазученных сточных вод электростанции. Обсчитывается нефтеловушка и напорный флотатор.

На рисунке 10.15 показана структура электронной таблицы Excel с расчетом водоподготовительной установки, включающей предочистку (известкование и коагуляцию) и двухступенчатое обессоливание. Саму таблицу можно скачать, «щелкнув» по строке «VPU.xls», отображенной на рис. 10.10.

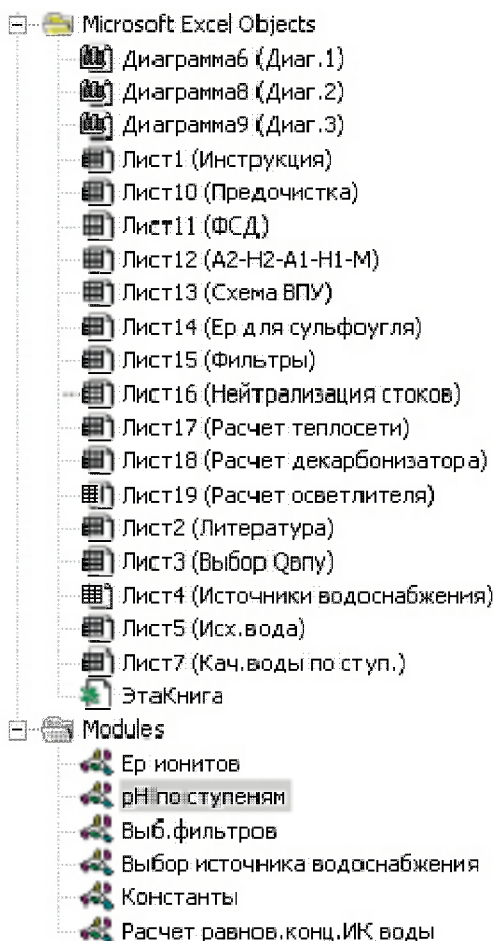


Рис. 10.15. Структура книги в среде Excel с расчетом водоподготовительной установки

Структура Excel-таблицы продублирована также на сайте, отображенном на рис. 10.16.

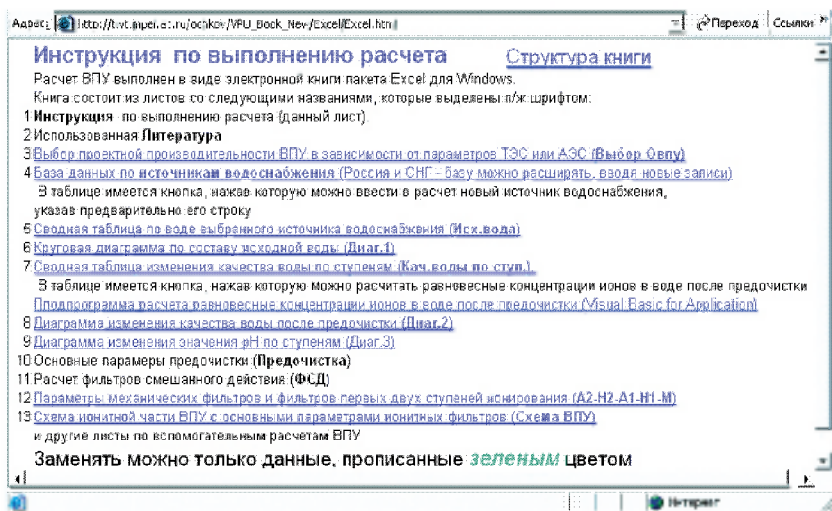


Рис. 10.16. Содержание сайта с описанием Excel-книги расчета водоподготовительной установки

Электронная таблица Excel является некой «предшественницей» пакета Mathcad. Если в среде Mathcad расчетные формулы располагаются на рабочем листе свободно, то в среде Excel – в ячейках, расположенных на пересечении строк и столбцов.

Если для расчета в среде Excel знак «=» становится до формулы, то в среде Mathcad – после. Если пользователь Excel расширяет набор инструментов, используя язык программирования Visual Basic for Application (VBA – см. рис. 10.17), то пользователь Mathcad – собственный встроенный ящик программирования. Но главное отличие Mathcad от Excel состоит в том, что документ Mathcad почти полностью повторяет документ, написанный «вручную». Тем не менее, Excel остается распространенным компьютерным инструментом решения задач.

Расчет водоподготовительной установки в среде Excel состоит из 17 рабочих листов (электронных таблиц), трех диаграмм и шести модулей, два из которых – процедуры, вызываемые по событию, и четыре – функции, вызываемые по имени (см. рис. 10.15 и рис. 10.16).

На рисунке 10.17 в качестве примера показана функция, написанная на языке VBA и встроенная в расчет, по которой ведется оценка значения pH воды по ступеням ионирования.

```

VPU.xls - pH по ступеням [code]
[General]
'Функция расчета pH по ступеням конирования
Function pH(Na, K, Ca, Mg, C1, S04, HCO3, NO3, CO3, CO2, T)
' Ввод исходных данных
Na = Na / 1000: K = K / 1000: Ca = Ca / 2000: Mg = Mg / 2000
C1 = C1 / 1000: S04 = S04 / 2000: HCO3 = HCO3 / 1000
NO3 = NO3 / 1000: CO3 = CO3 / 2000: CO2 = CO2 / 44 / 1000
CO2tot = HCO3 + CO3 + CO2
Kv = K * (T + 273.15): K1 = K 1 (T + 273.15): K2 = K 2 (T + 273.15)
M = 0.001 ' Допущение для первого приближения (ионная сила раствора)
Do ' Цикл приближения по ионной силе раствора
f1 = 10 ^ ((- (0.00129 * T + 0.47937) * Sqr(N) / (1 + 1.4 * Sqr(N))))
f2 = 10 ^ ((- (0.00129 * T + 0.47937) * 4 * Sqr(M) / (1 + 1.4 * Sqr(M))))
pH1 = 1: pH2 = 14
Do While pH2 - pH1 > 0.001
pH = (pH1 + pH2) / 2 ' Возврат значения функции
H = 10 ^ (-pH / f1): OH = Kv / H / f1 / f1
CO2 = CO2tot / (1 + K1 / H / f1 / f1 + K1 * K2 / H / H / f1 / f1 / f2)
HCO3 = CO2 * K1 / H / f1 / f1: CO3 = HCO3 * K2 / H / f2
Sk = Na + K + 2 * Ca + 2 * Mg + H
Sa = C1 + 2 * S04 + HCO3 + 2 * CO3 + OH + NO3
If Sk - Sa > 0 Then pH1 = pH Else pH2 = pH
Loop
Mнов = 0.5 * [(4 * (Ca + Mg + S04 + CO3)) + Na + K + HCO3 + C1 + NO3 + OH + H]
If Abs((H - Mнов) / M) < 0.00001 Then Exit Do
M = Mнов ' Подготовка к новому приближению
Loop ' Конец цикла приближения по ионной силе
End Function

```

Рис. 10.17. VBA-функция в среде Excel с оценкой изменения значения pH по ступеням водоподготовки

Документы созданные в пакете Mathcad допустимо открывать в Интернете для интерактивного использования без установки на компьютере самого пакета Mathcad. Зайдя на сайт:

http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/VPU_Book_New/mas/watertreatment.html,

можно проводить следующие сетевые открытые интерактивные расчеты

- Выбор проектной производительности ВПУ для электростанции:

<http://twf.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/Q-VPU.xmcd>

- Расчет равновесных концентраций ионов в воде после известкования и коагуляции:

<http://twf.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/Calc-IK-Ravnov-Progr.xmcd>

- Расчет равновесных концентраций ионов в воде после содоизвесткования:

<http://twf.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/Calc-SI-Ravnov-Progr.xmcd>

- Расчет реальных концентраций ионов в воде после известкования и коагуляции

<http://twf.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/Calc-IK-Real.xmcd>

- Обменная емкость катионита КУ-2 в фильтрате H1:
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/Ep-AB-17.xmcd>
- Обменная емкость АВ-17:
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/Ep-AB-17.xmcd>
- Расчет умягчения воды на катионите Пьюролайт C100:
MCS14:
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/C100-Filtr.xmcd>
- Расчет двухступенчатого обессоливания на ионитных фильтрах:
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/VPU-Osv-H1-A1-H2-D-A2.xmcd>
- Фронт фильтрования в фильтре:
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/Front-Ionit.xmcd>
- Расчет объема серной кислоты для приготовления разбавленного раствора
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/VPU-H2SO4.xmcd>
- Опрос химцехов на предмет модернизации ВПУ
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/Vybor-VPU.xmcd>
- Обработка охлаждающей воды
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/acidation.xmcd>
- Технико-экономический расчет ВПУ
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/Price-VPU.xmcd>
- Анализ воды по годности для использования на мембранных установках
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/water-for-osmos-plant.xmcd>
- Нормирование производительности мембранных установок
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/norm-osmos-plant.xmcd>
- Выбор оборудования водоподготовки по стоимости варианта
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/N-D-H-Price.xmcd>
- Расчет растворимости Al (моно) в воде при ее коагуляции
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/Al-mono-Solution.xmcd>
- Выбор ступени фильтрования по скоростным характеристикам
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/Standard-Filter-Choose-Rus.xmcd>
- Выбор ступени фильтрования по скоростным характеристикам с графиком
<http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/Filtr-W.xmcd>

- Расчет основных параметров электродиализатора на примере опреснительной установки ЭД-500

<http://tw.t.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/electrodialysis.xmcd>

- Расчет цепочки фильтров с прямоточной регенерацией

http://tw.t.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/VPU/Cocurrent_filters/cocurrent%20filters.xmcd

- Методические рекомендации по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии ОЭДФК, АФОН 200-60А, АФОН 230-23А, ПАФ-13А, ИОМС-1 и их аналогов, проверенных и сертифицированных в РАО «ЕЭС России», на энергопредприятиях – СО 34.37.536-2004

http://tw.t.mpei.ac.ru/ochkov/VPU_Book_Ncw/mas/SO-34-37-536-2004.html

Контрольные вопросы и задания

1. Какие операторы символьных преобразований были использованы для вывода формулы значения концентрации карбонат-ионов?

2. Выведите формулу значения концентрации карбонат-ионов не операторами символьных преобразований, а командами символьных преобразований из меню Symbolic.

3. Какими функциями Mathcad могут быть использованы для решения уравнения электронейтральности воды?

4. Как при расчете цены химочищенной воды могут быть введены единицы стоимости?

5. Каким образом при выборе фильтра из стандартного ряда программным методом в векторе могут быть возвращены переменные, хранящие разные физические величины?

6. Как следует поступить, если встроенная функция Mathcad (функция, возвращающая коэффициенты для сплайн-интерполяции, например) не принимает размерные аргументы.

7. Какими дополнительными элементами (Controls) интерфейса могут быть использованы для создания Mathcad-документа?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Выписка из «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей» (2003)

4.8.33. Качество обессоленной воды для подпитки прямоточных котлов должно удовлетворять следующим нормам, не более:

Общая жесткость, мкг-экв·дм ⁻³	0,2
Содержание кремниевой кислоты, мкг·дм ⁻³	20
Содержание соединений натрия, мкг·дм ⁻³	15
Удельная электрическая проводимость, мкСм·см ⁻¹	0,5

Качество обессоленной воды для подпитки котлов с естественной циркуляцией давлением 140 кгс/см² (13,8 МПа) должно удовлетворять следующим нормам, не более:

Общая жесткость, мкг-экв·дм ⁻³	1
Содержание кремниевой кислоты, мкг·дм ⁻³	100
Содержание соединений натрия, мкг·дм ⁻³	80
Удельная электрическая проводимость, мкСм·см ⁻¹	2,5

В отдельных случаях нормы качества обессоленной воды могут быть скорректированы энергосистемой в зависимости от местных условий (качества исходной воды, схемы водоподготовительной установки, типа используемых ионитов, доли обессоленной воды в балансе питательной) при условии соблюдения норм качества питательной воды.

Качество добавочной воды для подпитки барабанных котлов давлением 100 кгс/см (9,8 МПа) и ниже, а также качество внутростанционных составляющих питательной воды прямоточных и барабанных котлов (конденсаты регенеративных, сетевых и других подогревателей, вод дренажных баков, баков нижних точек, баков запаса конденсата и других потоков) должно быть таким, чтобы обеспечивалось соблюдение норм качества питательной воды. При загрязненности внутростанционных составляющих питательной воды, вызывающей нарушение норм, они до возвращения в цикл должны быть подвергнуты очистке или сброшены.

4.8.34. При снижении щелочности исходной воды H-Накатионированием или добавлением кислоты остаточная общая щелочность химически очищенной воды должна быть в пределах 0,2–0,8 мг-экв·дм⁻³.

4.8.35. При появлении в исходной воде или тракте водоподготовительной установки бактерий, вызывающих образование нитритов, должна проводиться периодическая обработка трубопроводов исходной воды и фильтрующих материалов осветлительных фильтров раствором хлорной извести.

4.8.36. Качество дистиллята испарителей, предназначенных для восполнения потерь пара и конденсата, должно удовлетворять следующим нормам: содержание соединений натрия – не более 100 мкг·дм⁻³, свободной угольной кислоты – не более 2 мг·дм⁻³.

Дистиллят испарителей, применяемый для питания прямоточных котлов, должен быть дополнительно очищен до приведенных выше норм качества обессоленной воды для подпитки котлов.

4.8.37. Качество питательной воды испарителей, предназначенных для восполнения потерь пара и конденсата, должно удовлетворять следующим нормам:

Общая жесткость, мкг-экв·дм ⁻³ , не более	30
Общая жесткость при солесодержании исходной воды более 2000 мг·дм ⁻³ , мкг-экв·дм ⁻³ , не более	75
Содержание кислорода, мкг·дм ⁻³ , не более	30
Содержание свободной угольной кислоты	0

В отдельных случаях на основе опыта эксплуатации по разрешению энергосистемы нормы качества питательной воды могут быть скорректированы.

При питании испарителей водой с общим солесодержанием более 2000 мг·дм⁻³ допускается фосфатирование.

Нормы качества концентрата испарителей и режим продувок должны быть установлены на основе инструкций завода-изготовителя испарителя, типовых инструкций по ведению водно-химического режима или результатов теплехимических испытаний, проводимых электростанцией, службами энергосистем или специализированными организациями.

4.8.38. Качество конденсата, возвращаемого с производства, должно удовлетворять следующим нормам, не более:

Общая жесткость, мкг-экв·дм ⁻³	50
Содержание соединений железа, мкг·дм ⁻³	100
Содержание соединений меди, мкг·дм ⁻³	20
Содержание кремниевой кислоты, мкг·дм ⁻³	120
pH	8,5–9,5
Перманганатная окисляемость, мг·O ₂ ·дм ⁻³	5
Содержание нефтепродуктов, мг·дм ⁻³	0,5

Возвращаемый конденсат не должен содержать потенциально кислых или щелочных соединений, вызывающих отклонение значения pH котловой воды от установленных норм более чем на 0,5 единицы при неизменном режиме коррекционной обработки фосфатами или фосфатами и едким натром*.

Если качество возвращаемого на электростанцию конденсата не обеспечивает норм качества питательной воды, должна быть предусмотрена очистка его до достижения этих норм.

4.8.39. Карбонатный индекс I_k сетевой воды при нагреве в сетевых подогревателях должен быть не выше значений, приведенных в табл. 4.3.

Нормативные значения I_k при нагреве сетевой воды в сетевых подогревателях в зависимости от pH воды				
Таблица 4.3 Температура нагрева сетевой воды, °C	I_k , (мг-экв·дм ⁻³)*, при значениях pH			
	не выше 8.5	8.51 – 8.8	8.81 – 9.2	9.2 – 10.0
70 — 100	4.0	2.6	2.0	1.6
101 — 120	3.0	2.1	1.6	1.4
121 — 140	2.5	1.9	1.4	1.2
141 — 150	2.0	1.5	1.2	0.9
151 — 200	1.0	0.8	0.6	0.4

*Карбонатный индекс I_k – предельное значение произведения общей щелочности и кальциевой жесткости воды (в мг-экв·дм⁻³), выше которого протекает накипеобразование с интенсивностью более 0,1 г·м⁻¹·ч⁻¹.

* При наличии в возвращаемом конденсате потенциально кислых или щелочных соединений он не должен приниматься электростанцией.

Карбонатный индекс I_k сетевой воды при нагреве ее в водогрейных котлах должен быть не выше значений, приведенных в табл. 4.4.

Нормативные значения I_k при нагреве сетевой воды в водогрейных котлах в зависимости от pH воды				
Таблица 4.4 Температура нагрева сетевой воды, °С	I_k , (мг-экв·дм ⁻³)*, при значениях pH			
	не выше 8,5	8,51 – 8,8	8,81 – 9,2	9,2 – 10,0
70 — 100	3,2	2,3	1,8	1,5
101 — 120	2,0	1,5	1,2	1,0
121 — 140	1,2	1,0	0,8	0,5
141 — 150	1,2	1,0	0,8	0,5
151 — 200	0,8	0,7	0,5	0,3

*Карбонатный индекс I_k – предельное значение произведения общей щелочности и кальциевой жесткости воды (в мг-экв·дм⁻³), выше которого протекает накипеобразование с интенсивностью более 0,1 г·м⁻¹·ч⁻¹.

Значения I_k подпиточной воды открытых систем теплоснабжения должны быть такими же, как нормативные для сетевой воды.

Качество подпиточной воды для закрытых систем теплоснабжения должно быть таким, чтобы обеспечить нормативное значение I_k сетевой воды.

С учетом присосов водопроводной воды значение I_k подпиточной воды закрытых систем теплоснабжения может быть рассчитано по формуле:

$$I_{k.п} = \frac{I_{k.c}}{1 + \alpha / 100}$$

где $I_{k.п}$ – нормативное значение карбонатного индекса подпиточной воды закрытых систем теплоснабжения; $I_{k.c}$ – нормативное значение карбонатного индекса сетевой воды по табл. 4.3 или табл. 4.4 в зависимости от типа водогрейного оборудования; α – доля реальных присосов водопроводной воды, %, определяемая как (здесь J_c , $J_п$, $J_в$ – общая жесткость соответственно сетевой, подпиточной и водопроводной воды, мг-экв·дм⁻³).

При отсутствии эксплуатационных данных по значению присосов водопроводной воды долю присосов следует принимать равной 10%.

Качество воды для подпитки закрытых тепловых сетей должно удовлетворять следующим нормам:

Содержание свободной угольной кислоты	0
Значение pH для систем теплоснабжения:	
открытых ¹	8,3 – 9,0
закрытых ¹	8,3 – 9,5
Содержание растворенного кислорода, мг·дм ⁻³ , не более	50
Количество взвешенных веществ, мг·дм ⁻³ , не более	5
Содержание нефтепродуктов, мг·дм ⁻³ , не более	1

¹Верхний предел значения pH допускается только при глубоком умягчении воды, нижний – с разрешения АО энерго может корректироваться в зависимости от интенсивности коррозионных явлений в оборудовании и трубопроводах систем теплоснабжения. Для закрытых систем теплоснабжения с разрешения АО энерго верхний предел значения pH допускается не более 10,5 при одновременном уменьшении значения карбонатного индекса до 0,1 мг-экв·дм⁻³, нижний предел может корректироваться в зависимости от коррозионных явлений в оборудовании и трубопроводах систем теплоснабжения.

Качество подпиточной воды открытых систем теплоснабжения (с непосредственным водоразбором) должно удовлетворять также действующим нормам для питьевой воды. Подпиточная вода для открытых систем теплоснабжения должна быть повергнута коагулированию для удаления из нее органических примесей, если цветность пробы воды при ее кипячении в течение 20 мин увеличивается сверх нормы, указанной в действующих нормативных документах для питьевой воды.

При силикатной обработке воды для подпитки тепловых сетей с непосредственным разбором горячей воды содержание силиката в подпиточной воде должно быть не более 50 мг·дм⁻³ в пересчете на SiO₂.

При силикатной обработке подпиточной воды предельная концентрация кальция должна определяться с учетом суммарной концентрации не только сульфатов (для предотвращения выпадения CaSO₄), но и кремниевой кислоты (для предотвращения выпадения CaSiO₃) для заданной температуры нагрева сетевой воды с учетом ее превышения в пристенном слое труб котла на 40°C.

Непосредственная присадка гидразина и других токсичных веществ в подпиточную воду тепловых сетей и сетевую воду не допускается.

4.8.40. Качество сетевой воды должно удовлетворять следующим нормам:

Содержание свободной угольной кислоты	0
Значение pH для систем теплоснабжения:	
открытых ¹	8,3–9,0
закрытых ²	8,3–9,5
Содержание растворенного кислорода, мкг·дм ⁻³ , не более	20
Количество взвешенных веществ, мг·дм ⁻³ , не болсс	5
Содержание нефтепродуктов, мг·дм ⁻³ , не более, для систем теплоснабжения:	
открытых	0,1
закрытых	1

¹Верхний предел значения pH допускается только при глубоком умягчении воды, нижний – с разрешения АО энерго может корректироваться в зависимости от интенсивности коррозионных явлений в оборудовании и трубопроводах систем теплоснабжения. Для закрытых систем теплоснабжения с разрешения АО энерго верхний предел значения pH допускается не более 10,5 при одновременном уменьшении значения карбонатного индекса до 0,1 мг-экв·дм⁻³, нижний предел может корректироваться в зависимости от коррозионных явлений в оборудовании и трубопроводах систем теплоснабжения.

²по согласованию с санитарными нормами допускается 0,5 мг·дм⁻³

В начале отопительного сезона и в послеремонтный период допускается превышение норм в течение 4 недель для закрытых систем теплоснабжения и 2 недель для открытых систем по содержанию соединений железа – до 1,0 мг·дм⁻³ растворенного кислорода до 30 мг·дм⁻³ и взвешенных веществ – до 30 мг·дм⁻³.

При открытых системах теплоснабжения по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы допускается отступление от действующих норм для питьевой воды по показателям цветности до 70° и содержанию железа до 1,2 мг·дм⁻³ на срок до 14 дней в период сезонных включений эксплуатируемых систем теплоснабжения, присоединения новых, а также после их ремонта.

По окончании отопительного сезона или при останове водогрейные котлы и тепловые сети должны быть законсервированы.

Приложение 2

Плотность растворов важнейших солей и щелочных реагентов, применяемых при обработке воды, г·см⁻³

Таблица П.2

Плотность растворов важнейших солей и щелочных реагентов, применяемых при обработке воды, г·см⁻³

Содержание безводного вещества, % (по массе)	NH ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂ (молоко)	NaCl	Al ₂ (SO ₄) ₃	FeCl ₃	FeSO ₄	Na ₃ PO ₄	NaHSO ₃
	Температура, °С									
	15	20	20	15–20	20	19	20	18	15	18
1	0,995	1,0100	1,0686	1,0085	1,0053	1,009	1,007	1,0085	1,087	1,059
2	0,9905	1,0210	1,0190	1,0170	1,0125	1,018	1,015	1,018	1,0194	1,0132
3	-	-	-	-	1,0196	1,0295	-	1,028	1,0299	1,0206
4	0,9835	1,0438	1,0398	1,0335	1,0268	1,0400	1,032	1,0375	1,0405	1,028
5	-	-	1,0502	-	1,0340	1,050	-	1,0475	1,0515	1,0354
6	0,9760	1,065	1,0606	1,0500	1,0413	1,061	1,049	1,0575	1,0624	1,0429
7	-	1,076	1,0711	-	1,0486	1,72	-	1,068	1,0737	1,0505
8	0,9675	1,087	1,0816	1,0685	1,0559	1,083	1,067	1,0785	1,0850	1,581
9	-	-	1,0922	-	1,0633	1,094	-	1,0900	1,0962	-
10	0,9600	1,1090	1,1029	1,0870	1,0707	1,105	1,085	1,1000	1,1083	-
12	0,9525	1,1310	1,1244	1,1050	1,0857	1,129	1,104	1,1220	-	-
14	0,9470	1,1530	1,1463	1,1240	1,1009	1,152	1,123	1,1445	-	-
16	0,9390	1,1750	1,1636	1,1440	1,1162	1,176	1,142	1,1675	-	-
18	0,9320	1,1870	1,1859	1,1640	1,1319	1,201	1,162	1,2905	-	-
20	0,9250	1,2080	1,2086	1,1850	1,1478	1,226	1,182	1,2135	-	-
22	0,9200	1,2410	1,2317	1,2070	1,1639	1,252	-	-	-	-
24	0,9140	1,2630	1,2552	1,2310	1,1804	1,278	-	-	-	-
26	0,9080	1,2850	1,2790	1,2530	1,1972	1,306	-	-	-	-
28	0,9020	1,3050	1,3031	1,2740	-	1,333	1,268	-	-	-
30	0,8950	1,3280	1,3274	1,2950	-	-	1,292	-	-	-
32	0,8890	1,3490	-	-	-	-	-	-	-	-
34	0,8850	1,3700	-	-	-	-	-	-	-	-
36	0,8780	1,390	-	-	-	-	-	-	-	-
38	0,8740	1,410	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	1,430	-	-	-	-	-	-	-	-
42	-	1,4490	-	-	-	-	-	-	-	-
44	-	1,4690	-	-	-	-	-	-	-	-
46	-	1,4810	-	-	-	-	-	-	-	-
48	-	1,5070	-	-	-	-	-	-	-	-
50	-	1,5250	-	-	-	-	-	-	-	-

**Плотность растворов кислот, применяемых
при обработке воды при 20°C, г·см⁻³**

Таблица П.3

**Плотность растворов кислот, применяемых
при обработке воды при 20°C, г·см⁻³**

Содержание безводного вещества, % [по весу (г·(100 г) ⁻¹)]	H ₂ SO ₄	HCl
1	1,0050	1,0030
2	1,0120	1,0080
3	1,0185	1,0130
4	1,0250	1,0180
5	1,0315	1,0230
6	1,0380	1,0280
7	1,0450	1,0330
8	1,0520	1,0380
9	1,0590	1,0425
10	1,0660	1,0470
12	1,0800	1,0570
14	1,0950	1,0680
16	1,1090	1,078
18	1,1240	1,08880
20	1,1390	1,0980
22	1,1550	1,1080
24	1,1700	1,1190
26	1,1860	1,1290
28	1,2020	1,1390
30	1,2190	1,1490
34	1,2520	1,1690
38	1,2860	1,1890
40	1,3030	1,1980
42	1,3210	-
46	1,3570	-
50	1,3950	-
54	1,4350	-
58	1,4770	-

Окончание табл. П.3

Содержание безводного вещества, % [по весу ($\text{г} \cdot (100 \text{ г})^{-1}$)]	H_2SO_4	HCl
60	1,4980	-
62	1,5200	-
64	1,5420	-
66	1,5650	-
68	1,5870	-
70	1,6110	-
72	1,6340	-
74	1,6570	-
76	1,6810	-
78	1,7040	-
80	1,7270	-
82	1,7490	-
86	1,7870	-
90	1,8140	-
91	1,8190	-
92	1,8240	-
93	1,8276	-
94	1,8312	-
95	1,8324	-
96	1,8355	-
97	1,8360	-
98	1,8365	-
99	1,8335	-
100	1,8305	-

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амосова, Э.Г. Реагентное умягчение природной воды в вихревых реакторах/ Э.Г. Амосова, П.И. Долгополов, С.П. Журавлев // *Электрические станции*. – 2005. – №9. – С. 23–29.
2. Водоподготовительное оборудование ТЭС и промышленной энергетики. Отраслевой каталог. НИИЭ Информэнергомаш, 1998.
3. Высококачественные вещества / ред. М.Ф. Чурбанов. – М: Научный мир, 2018.
4. Громогласов, А.А. Водоподготовка: Процессы и аппараты: учеб. пособие; под ред. О.И. Мартыновой / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков. – М. Энергоатомиздат, 1990.
5. Жужиков, В.А. Фильтрация / В.А. Жужиков. – 4-е изд. – М.: Химия, 1980.
6. Кишневский, В.А. Современные методы обработки воды в энергетике: учеб. пособие / В.А. Кишневский. – Одесса: ОНУ, 1999.
7. Кишневский, В.А. Технологии подготовки воды в энергетике / В.А. Кишневский. – Одесса: Феникс, 2008.
8. Книга Налко о Воде / ред. Ф.Н. Кеммер. – 2-е изд., McGraw-Hill, N.Y., 2008.
9. Копылов, А.С. Водоподготовка в энергетике / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: МЭИ, 2006.
10. Копылов, А.С. Проектирование систем обработки воды на ТЭС и АЭС: учеб. пособие / А.С. Копылов. – М.: МЭИ, 1988.
11. Кострикин, Ю.М. Водоподготовка и водный режим энергоблоков низкого и среднего давлений: Справочник / Ю.М. Кострикин, Н.А. Мещерский, О.В. Коровина. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
12. Лабораторные работы по дисциплинам цикла «Технология воды», «Математическое моделирование химико-технологических процессов и аппаратов на ТЭС и АЭС» / Л.А. Зайцева, А.С. Копылов, С.В. Лиховский и др. – М.: Издательство МЭИ, 1996.
13. Мартынова, О.И. Водоподготовка: Расчеты на персональном компьютере / О.И. Мартынова, А.В. Никитин, В.Ф. Очков. – М.: Энергоатомиздат, 1990.

14. Методические указания по проектированию ТЭС с максимально сокращенными стоками. – М.: Минэнерго СССР, 1991.
15. Мещерский, Н.А. Эксплуатация водоподготовительных установок электростанций высокого давления / Н.А. Мещерский. – М.: Энергоатомиздат, 1984.
16. Назмеев, Ю.Г. Теплообменные аппараты ТЭС: учеб. пособие / Ю.Г. Назмеев, В.М. Лавыгин. – М.: Энергоатомиздат, 1998.
17. Нарышкин Д.Г. Равновесия в растворах электролитов. Расчеты с Mathcad: учеб. пособие / Д.Г. Нарышкин, М.В. Осина, В.Ф. Очков. – М.: Лань, 2018.
18. Нестеров, Ю.В. Иониты и ионообмен / Ю.В. Нестеров. – М.: Атомредметзолото, 2007.
19. Общая химия: учеб. пособие / под ред. Н.В. Коровина, Б.И. Адамсона. – М.: Издательство МЭИ, 2001.
20. Очков, В.Ф. Mathcad 14 для студентов и инженеров: русская версия БХВ-Петербург, 2009.
21. Очков, В.Ф. Mathcad. Дифференциальные модели / В.Ф. Очков, А.П. Солодов. – М.: Издательство МЭИ, 2002.
22. Очков, В.Ф. Физические и экономические величины в Mathcad и Maple (Серия «Диалог с компьютером») / В.Ф. Очков. – М.: Финансы и статистика, 2002.
23. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водосмов. – М.: ТОО «Мсдинор», 1995.
24. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии: учебник. – 3-е изд., перераб. и доп. / А.Н. Плановский, П.И. Николасв. – М.: Химия, 1987.
25. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций: учеб. пособие / А.И. Абрамов, Д.П. Елизаров, А.Н. Генззов и др.; под ред. А.С. Седлова. – М.: Издательство МЭИ, 2001.
26. Правила охраны поверхностных вод (типовое положение) – М.: Гос. комитет по охране природы, 1991.
27. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации / Минэнерго России. – М.: СПО ОРГРЭС, 2003.

28. Руководство по проектированию обработки и очистки производственных вод тепловых электростанций. – М.: Теплоэлектропроект, 1976.
29. Рябчиков, Б.Е. Ионный обмен в водоподготовке / Б.Е. Рябчиков, А.А. Пантелеев, С.Ю. Ларионов. – М.: ДеЛи плюс, 2018.
30. Рябчиков, Б.Е. Очистка турбинного конденсата на ТЭС и АЭС ионным обменом / Б.Е. Рябчиков, А.А. Пантелеев, С.Ю. Ларионов. – М.: ООО «ПРИНТ ПРО», 2017.
31. Рябчиков, Б.Е. Современная водоподготовка / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи плюс, 2013.
32. Санитарные правила и нормы. СанПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая вода». – М.: Госсанэпиднадзор России, 1996.
33. Свитцов, А.А. Введение в мембранную технологию / А.А. Свитцов. – М.: ДеЛи принт, 2007.
34. Солодяников, В.В. Расчет и математическое моделирование процессов водоподготовки / В.В. Солодяников. – М.: Энергоатомиздат, 2003.
35. Стерман, Л.С. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС: учебник / Л.С. Стерман, В.Н. Покровский. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
36. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии / Б.Д. Сумм. – М.: Академия, 2007.
37. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке / А.А. Пантелеев, Б.Е. Рябчиков, О.В. Хоружий и др. – М.: ДеЛи плюс, 2012.
38. Фрог, Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. – М.: МГУ, 2003.
39. AWWA, ASCE Water Treatment Plant Design, 3-d ed., McGraw-Hill, N.Y., 1998.
40. Degremont. Технический справочник по обработке воды. – пер. с фр., 2-е изд.: В 2 т. – СПб.: Новый журнал, 2007.
41. Manivasakam, N. Industrial Water Analysis Handbook/ N. Manivasakam. – Chemical Publishing Company, US, 2011.
42. Perry, R.H. Perry's Chemical Engineers Handbook/ R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney. – 7-th ed., McGraw-Hill, N.Y., 1997.

Учебное издание

Громов Сергей Львович
Долгов Евгений Константинович
Орлов Константин Александрович
Очков Валерий Федорович

ВОДОПОДГОТОВКА В ЭНЕРГЕТИКЕ

Учебник

Редактор Т.А. Феокистова
Компьютерная верстка Ю.В. Макарова

Подписано в печать	15.11.21.	Печать офсетная.	Формат 60x90 1/16
Печ. л. 36,0.	Тираж 100 экз.	Изд. № 20у-125	Заказ

Оригинал-макет подготовлен в РИО НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.
Отпечатано в типографии НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 13.