

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**  
**ГОУ ВПО**  
**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Кафедра водоснабжения**

**Конспект лекций по дисциплине**  
**«Водоснабжение промышленных предприятий»**

**Лектор: проф., д.т.н. Первов А.Г.**

Москва 2009 г.

## Лекция № 1

### Охлаждающие устройства систем промышленного водоснабжения

#### *Охлаждающие системы водоснабжения*

Охлаждающие системы водоснабжения могут быть прямоточными, с повторным использованием воды, оборотными и комбинированными. При прямоточных системах водоснабжения вода, взятая из водоисточника сбрасывается в него примерно в том же количестве за вычетом потерь в производстве, но с более высокой температурой. Основное преимущество систем прямоточного водоснабжения – их простота и низкая среднегодовая температура подаваемой на станцию воды, соответствующая ее температуре в поверхностном водоисточнике. Низкие температуры охлаждающей воды обеспечивают более высокие значения КПД турбин.

Ограниченное применение прямоточных систем водоснабжения обусловливается возрастающей напряженностью водохозяйственного баланса промышленных районов, введением платы за воду в промышленности, а также трудностями с соблюдением нормативных требований по защите водоисточников от вредного теплового воздействия. Они становятся неэкономичными при значительных диаметрах и протяженности водоводов и неприемлемы при загрязнении отработавшей воды, которую без специальной очистки нельзя сбросить в открытые водоисточники, но по условиям технологического процесса можно использовать после охлаждения.

Системы с повторным использованием воды применяются, когда технически отработавшую воду можно последовательно использовать в ряде технологических процессов. Вторично или несколько раз использованная вода после очистки и (или) охлаждения, при необходимости, сбрасывается в источник или направляется в оборотную систему. Потребность в свежей воде в сравнении с прямоточной системой заметно уменьшается.

СНиП 2.04.02-84 предписывает проектировать новые системы промышленного водоснабжения с оборотом воды. По составу сооружений система оборотного водоснабжения более сложная, чем прямоточная и с последовательным использованием воды, дороже в строительстве и эксплуатации, но позволяет резко (в 25 – 50 раз) снизить потребность предприятия в свежей воде и уменьшить не менее чем в 80 раз сброс тепла в водоисточник.

При оборотных системах тепло выбрасывается в основном в атмосферу. Безвозвратный расход воды из водоисточника становится большим (1,5 – 2% количества забираемой воды), чем при прямотоке (менее 1%), за счет испарения части оборотной воды на охладителях и потерь с капельной влагой. Для оборотного водоснабжения можно использовать поверхностные источники с небольшим дебитом воды.

Комбинированные системы водоснабжения по потреблению свежей воды и сбросу отработанной воды в водоисточники являются промежуточными между системами прямоточными, с повторным использованием воды и оборотными.

Схемы оборотного водоснабжения тепловых и атомных электростанций могут быть открытыми, закрытыми и комбинированными. Для совершения полезной работы турбиной от нее отводится с отработанным паром часть тепла, которое передается в конденсаторе охлаждающей воде. Расход воды рассчитывается относительно расхода поступающего в конденсатор пара таким образом, чтобы отводимого от него тепла было достаточно для нагрева воды в среднем на 10°C.

С экологической точки зрения наиболее совершенными являются системы охлаждения конденсаторов турбин оборотной воды, охлаждаемой в свою очередь, на градирнях. Вентиляторные градирни в отрасли сохранились лишь на действующих электростанциях; на новых они, как правило, не применяются, поскольку потребляют на привод вентиляторов около 0,5 – 0,7 электроэнергии, вырабатываемой электростанцией. Однако в последнее время вопрос использования вентиляторных градирен стал вновь актуальным.

В местностях с недостатком воды даже на восполнение безвозвратных потерь на испарение и капельный унос при использовании обычных испарительных башенных градирных, а также в особых случаях по технико-экономическим и экологическим соображениям применяются башенные радиаторные градирни или воздушно-конденсаторные установки, что делает системы охлаждения закрытыми (в отличие от предыдущей открытой системы).

В зарубежной практике в последние годы интенсивно начали применяться системы охлаждения конденсаторов турбин электростанций с комбинированными градирнями, называемыми иногда градирными. При их применении снижается выпар из градирни (паровой факел), достигается экономия добавочной воды и улучшаются теплотехнические параметры конденсаторов в сравнении с башенными градирнями и воздушно-конденсационными установками.

### ***Процессы охлаждения оборотной воды в охладителях***

В системах оборотного водоснабжения наиболее широко используются испарительные градирни, брызгальные бассейны, водохранилища-охладители.

Охлаждение воды в них протекает в результате совместного действия процессов тепло- и массообмена при непосредственном соприкосновении свободной поверхности жидкости с атмосферным воздухом, при этом жидкость и газ обмениваются теплотой благодаря соприкосновению и излучению. Кроме этого, происходит поверхностное испарение жидкости.

Большую часть года (весна, лето, осень) преобладающую роль играет поверхностное испарение. При низких зимних температурах роль поверхностного испарения снижается, и доля отдаваемого водой тепла, приходящаяся на теплоотдачу соприкосновением, увеличивается.

Теплообмен излучением является существенным только при большой открытой поверхности охлаждаемой воды. В этом случае солнечная радиация значительно снижает охладительный эффект, несмотря на некоторую компенсацию за счет передачи теплоты водой поверхности за счет излучения.

Процесс испарения (тепло- и массообмен) является комплексным процессом, в котором перенос теплоты взаимно связан с переносом вещества. При испарительном охлаждении воды приближенно принимается, что парциальное давление паров воды в слое воздуха, непосредственно расположенном у поверхности воды, равно давлению насыщенного пара  $P''_{nt}$  при средней температуре воды.

Основная масса воздуха над поверхностью жидкости не насыщена водяными парами. Если принять, что водяной пар подчиняется законам идеального газа, то парциальное давление пара в основной массе воздушного потока  $P_{n\Theta}$  при температуре  $\Theta$ , °С, будет равно:

$$P_{n\Theta} = \varphi P''_{n\Theta},$$

где  $\varphi$  – относительная влажность воздуха в долях единицы;  $P''_{n\Theta}$  – давление насыщенного пара при температуре основной массы потока воздуха  $\Theta$ , С.

Разность парциальных давлений  $\Delta P_n = P''_{nt} - P_{n\Theta}$  является «движущей силой» или «разностью потенциалов», благодаря которой осуществляется перенос пара, образующегося при испарении жидкости, от поверхности воды в основную массу воздушного потока.

В условиях работы испарительных охладителей парциальное давление воздуха  $P''_{nt}$  всегда выше парциального давления пара  $P_{n\Theta}$ , поэтому независимо от того, больше или меньше температура воды температуры окружающего воздуха, величина  $P''_{nt} - P_{n\Theta}$  положительна. Следовательно, испарение происходит всегда. Ввиду того, что испарение требует затрат теплоты на изменение агрегатного состояния пара, оно вызывает поток теплоты  $q_\beta$  только от воды к воздуху, а следовательно, охлаждение воды. Поток теплоты вследствие теплоотдачи соприкосновением  $q_\alpha$  может иметь направление как от воды к воздуху, так и от воздуха к воде в зависимости от того, какая из этих сред имеет более вы-

сокую температуру.

При температуре воды больше температуры воздуха теплоотдача за счет испарения и соприкосновения (теплопроводность и конвекция) направлена от воды к воздуху. Количество теплоты, отдаваемое водой, в этом случае равно:

$$Q = q_{\alpha} + q_{\beta}.$$

Если же температура воздуха выше температуры воды, то поток тепла  $q_{\alpha}$  направлен от воздуха к воде. В этом случае результирующее количество теплоты, отдаваемое жидкостью, равно:

$$Q = q_{\beta} - q_{\alpha}.$$

Температура воды будет понижаться, пока количество теплоты  $q_{\beta}$ , теряемое жидкостью благодаря ее поверхностному испарению, больше притока теплоты к воде  $q_{\alpha}$ . Понижение температуры прекратится, когда направленный от воздуха к воде поток теплоты  $q_{\alpha}$  станет равным потерям теплоты водой от испарения  $q_{\beta}$ . Равновесие между  $q_{\alpha}$  и  $q_{\beta}$  носит динамический характер, так как ни испарение жидкости, ни подвод теплоты от воздуха не прекращаются. Однако, чтобы процессы тепло- и массообмена могли протекать беспрепятственно, к поверхности воды должно быть подведено количество теплоты  $q$ , равное количеству теплоты, отдаваемой ею в результате совместного действия обоих процессов. Для этого температура поверхностного слоя жидкости  $t_f$  должна быть ниже температуры основной ее массы  $t$ , т.е. должна существовать положительная разность температур  $\Delta t = t - t_f$ . Величина  $\Delta t$  зависит от условий переноса теплоты в жидкости за счет теплопроводности и конвекции.

Количественное соотношение между теплоотдачей соприкосновением и теплоотдачей испарением зависит от конкретных условий. С увеличением температуры воды общие теплопотери возрастают, причем теплоотдача испарением увеличивается быстрее, чем теплоотдача соприкосновением. При снижении температуры воды до температуры воздуха по сухому термометру потери теплоты соприкосновением становятся равными нулю, а при дальнейшем снижении температуры воды поток теплоты  $q_{\alpha}$  будет направлен от воздуха к воде. Когда температура воды, снижаясь, приближается к температуре воздуха по влажному термометру  $\tau$ , тогда потери теплоты водой в результате испарения  $q_{\beta}$  остаются положительными; в то же время отрицательные потери теплоты соприкосновением возрастают по абсолютной величине. При снижении температуры воды до температуры воздуха по влажному термометру отрицательные теплопотери соприкосновением  $q_{\alpha}$  становятся равными положительным потерям теплоты при испарении  $q_{\beta}$ . Наступает равновесное динамическое состояние, при котором результирующая составляющая теплоотдачи равна нулю, и вода не снижает свою температуру.

Следовательно, вода может быть охлаждена до температуры более низкой, чем начальная температура охлаждающего ее воздуха (по сухому термометру); это свойственно только испарительному охлаждению. Теоретическим пределом охлаждения воды является температура воздуха по влажному термометру.

В общем виде уравнение теплового баланса в испарительных охладителях имеет вид:

$$cW \Delta t + R = q_{\alpha} + q_{\beta},$$

где  $c$  – удельная плотность воды,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $W = \rho W$  – массовый расход воды,  $\text{кг}/\text{с}$ ;  $\rho$  – удельная плотность воды,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $W$  – объемный расход воды,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $\Delta t$  – разница температур горячей и охлажденной воды,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $T$  – рассматриваемый период, сут;  $R$  – приток теплоты от солнечной радиации, Дж.

Процессы, происходящие при испарительном охлаждении, более сложные, чем теплообмен через твердую стенку. Последний имеет место в охладителях, охлаждение в которых происходит без контакта охлаждаемой воды с атмосферным воздухом – через стены теплообменников (радиаторов). Такой теплообмен называется конвективным. Он происходит при одновременном действии конвекции и теплопроводности. Конвективный

теплообмен зависит от разнообразных факторов, в том числе: режима движения жидкости и воздуха, свободного или принудительного их движения, плотности, вязкости, коэффициента теплопроводности и температуропроводности жидкости и воздуха, формы и размера участвующей в конвективном теплообмене поверхности.

Удельное количество теплоты, переданной через стенку радиатора, определяется формулой Ньютона:

$$q_p = \alpha_p(t - \theta),$$

где  $q_p$  – удельное количество теплоты, кДж/(м<sup>3</sup>/ч);  $\alpha_p$  – общий коэффициент теплопередачи от воды к воздуху через стенку радиатора, кДж/(м<sup>2</sup>·ч·°С);  $t$  – температура воды, проходящей через радиатор, °С;  $\theta$  – температура воздуха, обтекающего радиатор, °С.

Коэффициент  $\alpha_p$  определяют по экспериментальным данным.

### ***Водохранилища-охладители***

Водохранилища-охладители применяются для охлаждения воды тепловых и атомных электростанций при невысоких требованиях к эффекту охлаждения воды, незначительном удалении от водоемов, наличии малоценных свободных площадей для их устройства.

В качестве водохранилищ-охладителей используются русловые и пойменные участки рек, перекрываемые плотинами; пойменные участки водотоков, из которых создается искусственное водохранилище; водохранилища комплексного назначения; водохранилища гидростанций; озера и моря.

Охлаждение нагретой воды происходит с поверхности водохранилища, участвующей в циркуляции потока на его пути от места сброса до водозаборных сооружений; за счет процессов тепло- и массообмена, а также за счет поступления поверхностных и грунтовых вод.

Циркуляционный поток не охватывает всю площадь водохранилища. Его конфигурация и площадь зависят от формы и глубины водоема, взаимного расположения водовыпускных и водозаборных сооружений, наличия сооружений, изменяющих его величину. Охлаждающая способность водохранилища-охладителя зависит от следующих показателей:

- площади, в границах которой происходит движение потока от водовыпуска к водозабору, именуемая транзитным потоком;
- числа и площади водоворотов, т.е. таких зон водохранилища, в которых имеет место кругообразное движение жидкости, обусловленное конфигурацией водоема и формой транзитного потока;
- тепловой нагрузки, т.е. количества теплоты, поступающей в охладитель с теплой водой;
- метеорологических условий: скорости и направления ветра, температуры и влажности воздуха, величины солнечной радиации и естественной температуры воды в водохранилище (под естественной температурой подразумевается температура воды, которая устанавливается в неподогретом водоеме под действием метеорологических и климатических факторов в районе его расположения).

Основным показателем является площадь активной зоны. Она рассматривается как площадь некоторого условного водоема с параллельно-струйным нестратифицированным (нераслаивающимся) потоком, необходимая для охлаждения при соответствующих метеорологических условиях. Активная зона водохранилища – это сумма активной зоны транзитного потока и активной зоны водоворотов. Помимо активной зоны существует тупиковая зона – часть водохранилища, в которой под влиянием сил инерции и разности плотностей имеет место объемная циркуляция – встречные течения поверхностного и донного слоев. Отношение площади активной зоны к площади зеркала водохранилища (<1) называется коэффициентом использования водохранилища-охладителя. Величина коэффициента зависит от формы водоема, расположения водовыпуска и водозабора, а

также условий растекания циркуляционного потока.

Для определения площади активной зоны необходимо знать площадь, которую занимает зона транзитного потока и водоворотов, т. е. иметь план течений, который может быть получен теоретически или на основе лабораторных исследований модели водохранилища.

Для простых схем циркуляции в водохранилищах небольшой глубины с расположением водозабора и водовыпуска на значительном расстоянии друг от друга в практике проектирования применяют приближенное теоретическое построение плана течений. Метод построения планов течений разработан Н. М. Бернадским.

При проектировании крупных охладителей с глубинами, достигающими десятков метров и имеющих сложную конфигурацию, определение плана течений представляет исключительно сложную задачу. Это объясняется существованием в водохранилищах помимо градиентных дополнительных течений: дрейфовых и компенсационных. Эти течения находятся во взаимной связи, но учесть их взаимное влияние теоретически с достаточной точностью не представляется возможным.

Дрейфовые течения возникают в водохранилище под действием ветра. Они приводят к сгону воды с подветренной стороны водоема и к нагону к наветренной стороне; при этом возникает горизонтальный градиент давления, направленный в сторону, противоположную ветру.

Компенсационные течения в водохранилище возникают вследствие вовлечения масс воды в общее движение, создаваемое циркуляционным потоком и дрейфовыми течениями в условиях температурной стратификации.

Температурная стратификация обусловлена существованием слоев воды с различной температурой и зависит от условий сброса и забора воды, глубины водоема, а также и других причин.

Учет всех видов течений осуществляется гидротермическим моделированием, которое позволяет создать на модели как гидравлические схемы движения воды, так и картины распределения температур воды в плане и по глубине.

По назначению водохранилища подразделяются на два типа:

- 1) водохранилища-охладители, используемые только для целей охлаждения воды;
- 2) водохранилища-охладители, используемые комплексно, в целях орошения, рыбозаведения, транспортирования, отдыха и др.

Также существуют различия по размерам площадей: небольшие – площадь не более 5 км<sup>2</sup>, средние – от 5 до 10 км<sup>2</sup> и большие с площадью более 10 км<sup>2</sup>.

По глубинам водохранилища-охладители подразделяются на мелководные с глубиной до 5 м, средние от 5 до 10 м и глубоководные свыше 10 м. В мелких водохранилищах отсутствует температурная стратификация, за исключением зон, непосредственно примыкающих к водовыпускным сооружениям; около этих сооружений возникают плотностные течения вследствие эжектирующего воздействия выходящих нагретых струй. Для глубоких водохранилищ характерна устойчивая температурная стратификация потока в теплое время года; целесообразно использование глубинного забора воды. При средних глубинах температурное расслоение воды не столь устойчиво и может исчезать в периоды продолжительных и сильных ветров.

Водоохранилища могут быть проточными и непроточными. В первом случае они имеют постоянный приток и сток воды, во втором – пополнение водой осуществляется либо в паводок, либо путем подкачки из других водоемов. Если отвод теплоты, полученной от предприятия, происходит со всей поверхности водоема, то такое водохранилище считается нагруженным, в противном случае – ненагруженным.

Возможны различные схемы использования водохранилищ-охладителей.

Прямоточная схема – схема, в которой вода используется однократно. Ее можно осуществлять на реках с минимальными расчетными расходами, превышающими циркуляционный расход не менее чем в 3–4 раза, или на крупных ненагруженных водоемах.

В случае если производство базируется на реках или проточных водоемах с минимальными расчетными расходами, превосходящими циркуляционный расход менее чем в 3–4 раза, может быть использована смешанная схема; тогда наблюдается рециркуляция теплой воды к водозаборным сооружениям, которые забирают смесь воды естественного стока и рециркуляционного расхода. Если в качестве водохранилища-охладителя использован непроточный водоем, емкость которого достаточна и поддерживается на необходимом уровне, применяется оборотная схема.

Комбинированная схема предусматривает применение в качестве охладителя как водохранилища, так и других охладителей – градирен и брызгальных устройств.

При организации водохранилищ-охладителей должна быть выбрана такая схема циркуляции, которая обеспечивала бы получение воды наиболее низкой температуры при минимальных затратах на строительство и эксплуатацию.

Схема циркуляции воды зависит от взаимного расположения водоприемных и водовыпускных сооружений, а также сооружений, повышающих коэффициент эффективности охладителя.

К сооружениям, повышающим площадь активной зоны водохранилищ-охладителей, относятся струераспределительные и струенаправляющие сооружения. Первые строят, как правило, у места выпуска теплой воды в охладитель и предназначаются для расширения фронта растекания циркуляционного потока; вторые – для удлинения пути циркуляционного потока.

Схема расположения водовыпускных и водозаборных сооружений определяется многими факторами: формой водохранилища, соотношением его ширины и длины; наличием тупиковых зон; организацией движения циркуляционной воды по акватории водоема (круговое, поперечное, продольное); типом водохранилища, озера и моря.

Выбор схемы циркуляции воды, а также типа сооружений, улучшающих работу охладителя, производится с помощью моделирования и построения плана течений, тепловых и технико-экономических расчетов.

Для водохранилищ вытянутой формы с незначительным стоком реки водозаборные сооружения в летний период года располагаются в нижней, наиболее глубокой части водоема. Выпуск теплой воды производится в верхнюю часть водохранилища. Для обогрева водозаборных сооружений в зимний период с целью предотвращения забивки их шугой и счётом в них предусматривается зимний водовыпуск, расположенный ближе от водозабора, чем летний, что позволяет уменьшить путь циркуляционного потока и повысить температуру в месте водозабора.

При больших расходах воды в реке в летний период необходимо использовать в полной мере низкие температуры речной воды: целесообразен забор воды из верхней части водохранилища и сброс теплой воды как в верхний, так и нижний бьеф плотины, что дает возможность при больших расходах воды в реке обеспечивать работу системы по прямоточной схеме. Подобная схема возможна лишь при наличии глубин, обеспечивающих надежные условия забора воды в верхней части водохранилища.

При круглой форме водохранилища для удлинения пути циркуляционного потока и повышения коэффициента эффективности водоема за местом выпуска теплой воды сооружается струенаправляющая дамба. В этом случае водосбросные и водозаборные сооружения находятся вблизи или примыкают друг к другу. Формы искусственных водохранилищ, образованных в дамбах вне водотока, выбираются на основании лабораторных исследований исходя из условия максимального использования всей поверхности охладителя.

В глубоких водохранилищах-охладителях при большой разности температур поверхностных глубинных слоев воды существует возможность использования холодных глубинных слоев благодаря устройству глубинных водозаборов. В этом случае обеспечивается тепловая эффективность работы охладителя, уменьшается захват биологических загрязнений, рыбной молоди, повышается надежность работы системы водоснабжения

при шуговых явлениях, исключаются меры по обогреву водозаборов. Перемешивание воды обеспечивает поддержание солевого состава воды в водоеме.

Решение об устройстве глубинных водозаборов принимается на основе данных наблюдений за распределением температуры воды по глубине в различные сезоны года при различных скоростях и направлениях ветра.

Основной особенностью водохранилищ-охладителей, базирующихся на водохранилищах ГЭС, крупных озерах и морях, является то, что площадь их акватории заведомо достаточна для охлаждения циркуляционного расхода воды. При использовании водоемов, обеспечивающих забор воды с минимальной температурой, охлаждающую способность всего водоема не определяют.

При проектировании систем технического водоснабжения с водохранилищами-охладителями должен проводиться тепловой расчет последних; в результате расчета устанавливается соответствие охлаждающей способности водоема той тепловой нагрузке, которая обуславливает работу промышленного объекта.

При проектировании решают следующие задачи:

- определение необходимой площади водохранилища-охладителя, соответствующей заданной мощности предприятия;

- определение предельной мощности промышленного предприятия в соответствии с тепловой и гидравлической нагрузками, которые могут быть обеспечены имеющимся водохранилищем;

- определение температуры охлаждающей воды у водозабора при заданных размерах, форме водохранилища и заданной тепловой и гидравлической нагрузках.

Эти задачи на стадии технико-экономического обоснования и предварительной оценки охлаждающей способности водохранилищ для жаркого периода и установившегося режима решают приближенно в соответствии с техническими указаниями к расчету водохранилищ-охладителей. Более точная оценка температурного режима в системе, учитывающая теплоаккумулирующую способность водохранилища, возможна при учете материалов лабораторных и натурных исследований, проводимых по методикам, разработанным ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева, Атомтеплоэлектропроектом и другими институтами.

Область применения водохранилищ-охладителей определяется следующими показателями: удельная тепловая нагрузка  $230\text{--}460\text{ Вт/м}^2$ ; разность температуры охлажденной воды  $t_2$  и температуры атмосферного воздуха по смоченному термометру  $\tau$  –  $6\text{--}8\text{ }^\circ\text{C}$ .

Приближенно можно считать, что для охлаждения  $1\text{ м}^3/\text{ч}$  воды на  $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}$  требуется от 30 до 50  $\text{м}^2$  активной площади водохранилища-охладителя.

В процессе работы водохранилищ-охладителей могут происходить изменения теплового режима, вызванные как условиями эксплуатации, так и изменением мощности промышленного предприятия.

В водохранилищах может охлаждаться как чистая отработанная вода, так и загрязненная нагретая сточная, т. е. водохранилище служит одновременно охладителем и осветлителем оборотной воды от механических примесей; при этом осадки из воды образуются преимущественно у места впуска ее в охладитель и распределяются по площади неравномерно. В результате площадь активной зоны и глубина потока воды резко уменьшаются, и водоемы не могут обеспечить необходимого охлаждения воды.

Улучшения охлаждения воды можно добиться очисткой водоема от заиления и зарастания, а также расширением транзитного потока за счет упразднения водоворотных и тупиковых областей, применяя различные способы регулирования потока.

### ***Брызгальные бассейны***

При невысоких требованиях к эффекту охлаждения воды, наличии открытой для доступа воздуха площади и необходимости создания запасов воды на территории промышленного предприятия применяют брызгальные бассейны. Брызгальный бассейн представляет собой открытый прямоугольный бетонный или железобетонный резервуар с гид-

роизоляционным экраном из двух и более секций, над которыми через сопла разбрызгивается охлаждаемая вода. Вода к соплам поступает под напором по водораспределительным трубам. Бассейн располагается длинной стороной перпендикулярно направлению господствующих ветров. При выборе площадки для охладителя на территории промышленного предприятия необходимо учитывать возможность образования тумана и обледенения близко расположенных сооружений и дорог в зимний период.

При вылете из сопла водяная струя разбивается на капли, каждая из которых по траектории тела, брошенного под углом к вертикали, встречает сопротивление воздуху; поэтому размеры, углы вылета и начальные скорости отдельных капель различны, траектории их движения не совпадают и они образуют вокруг сопла «факел». Движение воздуха в пределах брызгального бассейна, как и в случае водохранилища-охладителя, определяется ветром и естественной конвекцией.

Процесс испарительного охлаждения в брызгальном бассейне еще сложнее, чем в водохранилище-охладителе. Существенным отличием является то, что скорость движения капель в значительно большей степени влияет на процесс теплообмена, чем абсолютная скорость воздуха в пределах бассейна. При отсутствии ветра нагретый и увлажненный воздух поднимается над брызгальным устройством вверх, а на смену ему по периметру бассейна притекает наружный холодный воздух. При наличии ветра эта схема изменяется, и теплый воздух сносится по направлению ветра.

Отсутствие теоретического решения процесса охлаждения в бассейнах приводит к необходимости пользоваться экспериментальными данными. Охлаждающий эффект этих сооружений зависит в основном от климатических и конструктивных факторов: температуры и влажности воздуха, наличия ветров, типа сопел и др.

Процесс охлаждения будет протекать тем лучше, чем благоприятней условия для отдачи тепла испарением и соприкосновением, которые обеспечиваются созданием большой поверхности соприкосновения охлаждаемой воды с воздухом, равномерностью распределения воды и воздуха по площади охладителя, свободным доступом воздуха на площадку бассейна. Все это достигается разбрызгиванием воды на капли, правильным выбором конструкции сопел, их размещением, а также расположением бассейна на территории промышленной площадки.

Бассейны брызгальных устройств служат для сбора охлажденной воды и создания необходимого запаса воды. Они выполняются в выемке или полувыемке с пологими откосами. Ширина бассейна в осях крайних сопел не должна превышать 50 м. Для уменьшения уноса капель воды ветром крайние сопла устанавливаются на расстоянии 7–10 м от границы бассейна в зависимости от величины напора у сопел и скорости ветра; образовавшаяся зона называется защитной. Вокруг брызгальных бассейнов предусматривают водонепроницаемое покрытие шириной не менее 2,5 м с уклоном, который обеспечивает отвод воды, которая выносится ветром из бассейнов. Каждую секцию бассейна оборудуют трубопроводами для отвода излишков воды. На отводящем охлажденную воду трубопроводе устанавливают сороудерживающую решетку с ячейками не более 30 мм. Глубину воды в бассейне принимают не менее 1,7 м. Расстояние от уровня воды до борта бассейна не менее 0,3 м.

Трубопроводы брызгальных устройств выполняются обычно из стали. Гидравлический расчет их производят из условия, чтобы разница напоров между наиболее удаленными соплами не превышала 0,5 м. Распределительные линии присоединяют к коллектору, который прокладывают вдоль одного из бортов бассейна. На концах распределительных линий устанавливают сопла для их промывки. В целях поддержания необходимого температурного режима в зимнее время в каждой секции брызгального бассейна предусматривают трубопровод для сброса воды без разбрызгивания.

Распределительные трубопроводы могут располагаться над или под уровнем воды. В последнем случае упрощается конструкция опор и устраняется возможность их обмерзания в зимний период, однако усложняются ремонт трубопроводов и наблюдение за

их состоянием.

Для разбрызгивания воды применяются разбрызгивающие сопла различных типов: центробежные, щелевые и ударные. При оценке качества сопел следует учитывать целый ряд факторов: простоту конструкции и массу, степень засоряемости и возможность их прочистки без снятия с места установки, величину гидравлического сопротивления, равномерность распределения воды по площади факела, способность сопел разбивать выбрасываемую струю воды на мелкие капли, производительность сопла и его стоимость.

В центробежных соплах разбрызгивание воды происходит по спирали под действием центробежных. Сопла щелевого типа разбрызгивают воду через щелевые отверстия.

К соплам ударного действия относятся сопла с отражателями, в которых разбрызгивание воды происходит при ударе струи об отражатель и струеударные сопла, в которых разбрызгивание воды происходит при соударении струй.

Поверхность охлаждения водяного факела определяется конструкцией сопла и величиной напора воды перед ним. При повышении напора поверхность факела увеличивается за счет удлинения траектории падения капель и уменьшения их диаметра, однако повышение напора приводит к увеличению затрат электроэнергии и выноса мелких капель воды ветром.

Работа брызгальных устройств может совмещаться с водохранилищ-охладителей, когда их охлаждающая способность недостаточна. Брызгальные устройства рекомендуются устанавливать вблизи водозабора, где обеспечивается смешение воды от разбрызгивающих сопел с охлажденной водой, поступающей из водохранилищ.

Брызгалы устанавливают и на берегу водохранилищ-охладителей. При таком размещении должно быть предусмотрено создание в основании небольшого слоя воды (0,1–0,15 м), препятствующего размыву дна и предупреждающего образование брызг. При установке брызгальных устройств над акваторией водохранилища прокладка трубопроводов осуществляется на сваях или поплавках.

Область применения брызгальных бассейнов определяется следующими показателями: удельная тепловая нагрузка в пределах от 5,8 до 23 Вт/м<sup>2</sup>; температурный перепад 5–10 °С; разность температуры охлажденной воды и температуры атмосферного воздуха по смоченному периметру 10–12 °С.

Необходимая площадь брызгальных бассейнов определяется расходом воды и плотностью орошения, т. е. количеством воды, охлаждаемой на 1 м<sup>2</sup> поверхности. Плотность орошения в брызгальном бассейне, кг/(м<sup>2</sup>·с), определяется по формуле:

$$q = (q_c \cdot n) / (ab),$$

где  $q_c = q_0 \rho$  – производительность сопла, кг/с;  $q_0$  – объемный расход сопла, м<sup>3</sup>/с;  $\rho$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;  $n$  – число сопел в пучке;  $a$  – расстояние между пучками сопел, м;  $b$  – расстояние между трубопроводами, м.

Величина плотности орошения принимается в пределах 0,2–0,4 кг/(м<sup>2</sup>·с) в зависимости от климатических условий района расположения бассейна.

Технологические тепловые расчеты производят исходя из среднесуточных температур воздуха по сухому и влажному термометрам.

Для проведения тепловых расчетов брызгальных бассейнов существуют экспериментальные графики.

### **Градирни**

Градирни используются в системах оборотного водоснабжения, требующих устойчивого и глубокого охлаждения воды. Они проектируются по типовым и индивидуальным проектам.

Охлаждающий эффект градирен возрастает с увеличением контакта воды с воздухом, который достигается различными способами.

По принципу охлаждения воды градирни могут быть испарительными, поверх-

ностными и гибридными.

По способу подвода воздуха к охлаждаемой воде испарительные градирни подразделяют на три основные группы:

- открытые или атмосферные, поступление воздуха в которые происходит продувкой их ветром и естественной конвекцией;
- башенные имеющие естественную тягу воздуха за счет разности плотностей наружного воздуха и нагретого влажного воздуха внутри градирни;
- вентиляторные, движение воздуха в которых происходит за счет тяги, создаваемой вентиляторами.

К поверхностным относятся радиаторные (так называемые «сухие» градирни), охлаждение воды в которых происходит через стенку радиаторов. Движение воздуха в этих градирнях обеспечивается либо вентиляторами, либо за счет тяги, создаваемой башней.

Гибридные градирни представляют собой комбинацию испарительной и радиаторной градирен.

Большинство испарительных градирен, несмотря на разнообразие конструкций, имеют ряд общих элементов. К ним относятся: водораспределительные системы, оросительные устройства, водоуловители, сборные резервуары.

Водораспределительная система предназначена для равномерного распределения охлаждаемой воды по поверхности орошения градирни, в результате которого создается необходимая поверхность водного потока, определяющая его охлаждающую способность.

Водораспределительные устройства градирен можно разделить на три основные группы: разбрызгивающие, без разбрызгивания и подвижные. Разбрызгивающие устройства, в свою очередь, подразделяются на безнапорные и напорные.

В любом случае диапазон размеров капель и пленок воды, создаваемых водораспределителем, должен, с одной стороны, способствовать уменьшению капельного уноса из градирни, а с другой – не допускать образования водяных струй в оросителе.

Напорная схема представляет собой систему трубопроводов, выполненную из металлических, асбестоцементных, пластмассовых труб, которые оборудованы разбрызгивающими соплами. Подвод воды в систему напорного водораспределения осуществляется подводным водоводом стояку. По коллекторам, присоединенным к стояку, вода поступает в периферийную зону орошения, а затем по распределительным трубопроводам подводится к соплам. Установка разбрызгивающих сопел осуществляется двумя способами: направленными вниз факелами и направленными вверх факелами. Тип сопел распределительной системы аналогичен соплам, используемым в брызгательных бассейнах. Водораспределение осуществляют таким образом, чтобы была возможность отключения отдельных частей системы, что необходимо для перераспределения плотности орошения в зимнее время.

При безнапорной системе водораспределения вода к разбрызгивающим устройствам поступает по лоткам. Разбрызгивание воды в безнапорных системах осуществляется обычно с помощью гидравлических насадков и тарелочек. Тарелочки устанавливаются под соплами.

С целью интенсификации процесса охлаждения иногда применяют дифференцированное распределение воды с уменьшением плотности дождя к центру, что достигается применением гидравлических насадков или сопел различных диаметров либо изменением расстояния между ними.

В отечественной и зарубежной практике уделяется большое внимание распределительным системам без разбрызгивания воды. Распределение воды без разбрызгивания осуществляется благодаря пуску ее через треугольные лотки с боковыми отверстиями, фильтрации через слой пористого материала, пропуску воды через щели с регулируемой шириной и др. Эти системы эффективно работают в условиях дефицита свежей воды.

Оросители являются основным элементом градирни, определяющим ее охлажда-

ющую способность. Конструкция оросителя должна обеспечивать получение достаточной площади поверхности охлаждения при оптимальном аэродинамическом сопротивлении.

В зависимости от характера преобладающей поверхности охлаждения оросители могут быть: пленочные, капельные, капельно-пленочные и брызгальные. Каждый тип оросителя может иметь разнообразные конструкции отдельных элементов и размеры, а также выполняться из различных материалов. Выбор типа оросительного устройства производится на основании сопоставления охлаждающей способности и стоимости градирни. Необходимо учитывать долговечность, изнашиваемость материала, прочность и массу оросителя, легкость установки, доступность ремонта, а также наличие в охлаждаемой воде взвешенных веществ и агрессивность примесей.

В зависимости от вида оросителя теплоотдача происходит с поверхности водяной пленки или с поверхности капли, а также как с поверхности пленки, так и с поверхности капли.

Деревянные оросительные устройства пленочного типа выполняются из прямоугольных брусков толщиной 8-13 мм и шириной до 100 мм. Из них изготавливают щиты высотой 1,2-2,6 м и шириной 2,5 м. За счет крепления досок к двум-трем вертикальным рейкам с промежутками в 40-150 мм. Щиты собираются в блоки. Расстояния между щитами блочного деревянного оросителя 20-80 мм. Блоки по высоте устанавливаются в один или два яруса на горизонтальные опорные балки каркаса оросителя или подвешиваются к ним на стальных тросах. Однако древесина чувствительна к химическому и биологическому воздействию. Асбестоцементные оросители изготавливаются из плоских и волнистых листов. Они обеспечивают хорошее растекание пленки воды, что улучшает охлаждающий эффект оросителя. Применяется блочная конструкция оросителя. Недостатком асбестоцементных оросителей является большая масса, его канцерогенные свойства и склонность к зарастанию поверхности листов солями карбоната кальция.

Пластмассовые оросительные устройства являются одним из наиболее прогрессивных и распространенных типов. Пластмасса противостоит химическому воздействию многих растворов, кислот, солей и щелочей, что выгодно ее отличает от древесины. Эти оросители изготавливаются в виде сот, ячеек, волнистых листов и т.п.

Капельные оросители конструктивно представляют собой объемную решетку из планок и реек. Материалом для их изготовления может служить древесина хвойных пород. В настоящее время древесина вытеснена синтетическими материалами, что привело к видоизменению конструкции оросителя.

Капельно-пленочные оросители выполненные из дерева состоят из двух и более частей, располагаемых друг над другом. По своей конструкции капельная и пленочная части такого оросителя не отличаются от обычных капельных и пленочных. Конструкции капельно-пленочных оросителей из полимерных материалов могут быть аналогично деревянным. Однако более перспективными являются конструкции выполненные из пластмассовых сеток, сформулированных в виде призм, гофролистов и др. По возможности работать на загрязненной воде капельно-пленочные оросители, выполненные из сетчатых элементов, имея высоту около одного метра, не уступает капельным деревянным высотой 2-3 м. При реконструкции градирен могут применяться и комбинированные капельно-пленочные оросители. Например, из асбестоцементных листов в нижнем ярусе и полимерных сеток или листов различных видов в верхнем.

Брызгальные оросители – это оросительные устройства заполненные воздухом направляющими щитами, предназначенными для улучшения распределения воздушного потока. Щиты выполняются из досок, волнистых асбестолитов или листового стеклопластика. Охлаждающая способность этих оросителей примерно на 20% ниже капельных при таком же расходе материала (дерева). Это обуславливает целесообразность применения градирен с такими оросителями только при невысоких требованиях к температуре охлажденной воды, содержащей большое количество механических загрязнений или веществ способных образовывать трудноудаляемые отложения на элементах капельного и пленоч-

ного оросителя.

Плотность орошения для капельных оросителей башенных градирен обычно принимается равной не менее  $0,8 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , для пленочных –  $1,4 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Для вентиляторных градирен плотность орошения ориентировочно может быть принята: при пленочном оросителе  $2,2\text{--}3,3 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , капельном оросителе  $1,7\text{--}2,2 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  и брызгальном  $1,4\text{--}1,7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

Водоуловительные установки. Вынос капель из градирен вызывает потери воды в системах водоснабжения промышленных предприятий. На некоторых предприятиях вынос недопустим по санитарным соображениям и для охраны окружающей среды.

Учитывая, что размеры, мощность и число градирен промышленных на площадках непрерывно возрастают, количество уносимой из них воды весьма велико. С целью уменьшения ее выноса над водораспределителями градирен устанавливаются водоуловители, что позволяет снизить вынос воды из градирни до  $0,05\text{--}0,2 \%$  расхода оборотной воды.

Все известные конструкции водоуловителей работают по одному принципу – осаждение летящих вверх капель воды на препятствии за счет инерции при отклонении воздушного потока для огибания этого препятствия. В качестве препятствия используются деревянные асбестоцементные или пластмассовые дощечки, планки, лопатки, соты (каналы) различной конфигурации, располагаемые в 1-3 ряда, а также волокна сеток. Различные типы водоуловителей отличаются друг от друга не только материалом, но и формой указанных элементов (препятствий) и их расположением.

Установка водоуловителей в некоторой степени увеличивает аэродинамическое сопротивление градирен, которое зависит от ряда факторов: степени заполнения живого сечения водоуловителя лопатками, наклона, формы, их взаимного расположения, материала.

Наличие водоуловителя в градирне приводит к неравномерности распределения потока воздуха перед вентилятором, что может привести к снижению КПД вентиляторной установки.

Применение водоуловителей из волнистого полиэтилена позволяет исключить недостатки рассмотренных конструкций. Их аэродинамическое сопротивление ниже сопротивления деревянных и асбестоцементных водоуловителей.

Открытые градирни. Открытые градирни бывают двух типов: брызгальные и капельные. Их применяют в системах водоснабжения с расходом оборотной воды от  $15$  до  $500 \text{ м}^3/\text{ч}$ , допускающих временное нарушение технологического процесса отдельных установок.

Градирня представляет собой брызгальный бассейн, огражденный со всех сторон жалюзийными решетками, уменьшающими вынос воды за пределы бассейна. Решетки выполняют из досок под углом  $45\text{--}60^\circ$  к горизонту. Градирни открытого типа, как правило, имеют капельный ороситель. Брызгальные открытые градирни в настоящее время практически не применяются. Расчет открытых градирен производится по эмпирическим графикам охлаждения воды. Конкретные условия учитываются введением поправочных коэффициентов.

В капельной градирне имеется ороситель из деревянных реек. Наличие оросителя зависит от качества охлаждаемой воды и требований к температуре охлажденной воды.

В открытых брызгальных градирнях оросительное пространство остается свободным от решетки для беспрепятственного падения капель в бассейн.

Распределение воды по площади оросителя осуществляется напорной трубчатой системой с водоразбрызгивающими соплами или безнапорной системой с применением желобов со сливными трубками и разбрызгивающими розетками. Водораспределительная система, как правило, выполняется двухзонной: верхняя – для летних условий эксплуатации и нижняя – для зимних.

Водосборный бассейн открытых градирен выполняется под всем оросителем на ширину активной зоны.

В плане градирни прямоугольной и квадратной формы с максимальной шириной не более 4 м и длиной 20 м. Общая высота может достигать 16 м, а число ярусов решетников – 8–12.

Область применения открытых градирен определяется следующими оптимальными условиями: удельная тепловая нагрузка 8–17 кВт/м<sup>2</sup>; плотность орошения 0,8–1,4 кг/(м<sup>2</sup>·с); перепад температур горячей и охлажденной воды 5–10 °С.

Максимальная удельная тепловая нагрузка может составлять 35–60 кВт/м<sup>2</sup>. С помощью этих градирен температуру охлажденной воды получают на 8–10 °С выше температуры по смоченному термометру.

Башенные градирни. В башенных градирнях с естественной тягой движение воздуха возникает вследствие разности массы столбов наружного воздуха и нагретого и увлажненного воздуха внутри градирни. Оросительные устройства в этих градирнях выполняют капельного, капельно-пленочного или пленочного типа. В основном строят градирни с пленочными и капельно-пленочными оросителями с противоточным движением воздуха, обладающее наибольшей охлаждающей способностью.

Наиболее сложным элементом башенной градирни является вытяжная башня, конструкция которой в основном определяется материалом, из которого ее сооружают. Вытяжные башни работают в очень тяжелых условиях: оболочка башен находится под воздействием влажного теплого воздуха в градирне и холодного воздуха снаружи в зимний период, на внутренних поверхностях образуется конденсат. Таким образом, важен выбор материала.

Опыт применения железобетона в градирнях показывает, что оболочки башен вследствие насыщения бетона изнутри влагой и многократного замерзания и оттаивания его под влиянием температур наружного воздуха в зимний период интенсивно разрушаются. Металлические каркасно-обшивочные башни строят в районах с суровым зимним климатом. Они имеют пирамидальную форму с основанием в виде многоугольника или квадрата. Деревянный каркас используют в градирнях, имеющих небольшую площадь.

Обшивка градирен должна быть плотной, недопускающей подсосывания наружного воздуха. Ее выполняют изнутри асбоцементными, пластмассовыми листами, деревом и иногда алюминием.

Подвод воздуха к оросителю в башенной градирне производится через входные окна по периметру градирни. Равномерность распределения воздуха оказывает большое влияние на охлаждающую способность градирни, что во многом зависит от размера окон. Их суммарная площадь принимается равной 35–45 % площади градирни в плане. Для улучшения аэродинамических характеристик градирни над входными окнами устанавливается воздухонаправляющий козырек по всему ее периметру.

Окна оборудуются поворотными и навесными щитами позволяющими менять режим поступления воздуха в градирню с целью поддержания требуемого температурного режима.

Башенные градирни допускают более высокие тепловые нагрузки, чем открытые градирни. Область применения башенных градирен характеризуется следующими параметрами: удельная тепловая нагрузка от 70 до 90 кВт/м<sup>2</sup>; перепад температур горячей и охлажденной воды 5–15 °С; разность температуры охлажденной воды и температуры атмосферного воздуха по смоченному термометру 6–8 °С, т. е. меньше, чем у открытых градирен. Таким образом, охлаждение воды на этих градирнях происходит до более низких температур.

Аэродинамический расчет градирен, как правило, предшествует тепловому расчету. К вопросам аэродинамики относят сопротивление градирен проходящему через них воздуху и распределение воздуха в оросителе. Аэродинамические качества градирен в значительной степени определяют их охлаждающую способность.

В результате аэродинамического расчета вновь проектируемых градирен необходимо установить соответствие аэродинамического сопротивления тяге, создаваемой баш-

ней принятых размеров. Если окажется, что аэродинамическое сопротивление градирни соответствует тяге башни, то переходят к тепловому расчету. В противном случае принимают другой тип и конструктивные размеры элементов градирни, после чего аэродинамический расчет повторяют.

Существуют различные методы теплового расчета градирен. Теоретические методы теплового расчета I разработаны Л. Д. Берманом и Б. В. Проскураковым, в дальнейшем усовершенствованные.

Типовым расчетом градирен определяется необходимая поверхность охлаждения градирни при заданных температурах воды и параметрах атмосферного воздуха или дается оценка охладительного эффекта градирни при заданной поверхности оросителя.

**Вентиляторные градирни.** Вентиляторные градирни применяют в системах оборотного водоснабжения, требующих устойчивого и глубокого охлаждения воды, при необходимости маневренного регулирования температуры охлажденной воды, автоматизации для поддержания заданной температуры охлажденной воды или охлаждаемого продукта, а также при необходимости сокращения объемов строительных работ.

Сооружение вентиляторных градирен дешевле башенных на 50–80% и брызгальных бассейнов на 30–50%. В сравнении с башенными градирнями они работают при низких напорах воды, однако для привода вентиляторов необходим значительный расход электроэнергии, а сами вентиляторы и их приводы нуждаются в постоянном уходе и ремонте.

По способу подачи воздуха в ороситель вентиляторные градирни бывают двух типов: нагнетательные и отсасывающие. При верхнем расположении вентиляторы отсасывают воздух из градирни, при нижнем – нагнетают. Для градирен используются специальные осевые отсасывающие или нагнетательные вентиляторы. Преимущественное распространение получили градирни с отсасывающими вентиляторами.

При отсасывающих вентиляторах обеспечивается более равномерное распределение воздуха по поперечному сечению в основании градирни, чем при нагнетательных, происходит меньший подсос влажного теплого воздуха, попадающего в градирню через входные окна.

При нагнетательных вентиляторах воздух из градирни выходит со скоростью в 5–6 раз меньшей, чем при отсасывающих вентиляторах; даже слабый ветер способствует задуванию уходящего влажного теплого воздуха вниз, а также к засасыванию его вентилятором, что приводит к резкому ухудшению охлаждающей способности и требуется увеличение размеров градирен. Исходя из этого нагнетательные вентиляторы применяют для градирен с малой площадью орошения. В холодную погоду лопасти нагнетательного вентилятора могут обмерзнуть; в отсасывающих градирнях возможность обмерзания меньше, так как лопасти постоянно омываются теплым воздухом.

Монтаж нагнетательных вентиляторов более прост. Улучшается доступ к ним, проще соединение с электродвигателем, чем у отсасывающих вентиляторов. С несущего каркаса градирни снимается нагрузка, исключается вибрация.

При использовании отсасывающих вентиляторов возможно значительное увеличение диаметра рабочего колеса, что позволяет снизить число вентиляторных установок для больших градирен, повысить их экономичность и снизить шум.

Лопастей вентиляторов изготавливают из алюминиевых сплавов, пластмасс, нержавеющей стали и обыкновенной стали с антикоррозионным покрытием.

Регулировку вентиляторов осуществляют изменением числа оборотов с помощью гидромуфт, электромагнитных муфт или двухскоростных многополюсных электродвигателей, поворотом лопастей.

Для охлаждения оборотной воды в количестве 100–10000 м<sup>3</sup>/ч применяют многосекционные отсасывающие градирни с секциями площадью до 200 м<sup>2</sup> каждая квадратной или прямоугольной формы в плане. При охлаждении оборотной воды в количествах более 10000 м<sup>3</sup>/ч применяются отсасывающие градирни площадью орошения 400 м<sup>2</sup> и более,

круглые, квадратные, многоугольные в плане одновентиляторные и секционные. Каркас градирен может быть стальным или железобетонным. Для обшивки градирен применяют дерево, асбестоцементные листы, стеклопластик.

В градирнях применяют пленочные, капельно-пленочный, капельный и брызгальный оросители с противоточным движением воздуха в них. В южных районах, где нет опасности обмерзания градирен, возможно применение отсасывающих градирен с поперечным движением воздуха в оросителе.

Суммарное аэродинамическое сопротивление поперечноточных градирен ниже, чем у противоточных. Капитальные затраты при их строительстве сокращаются.

Область применения вентиляторных отсасывающих градирен определяется следующими параметрами: удельная тепловая нагрузка 90-120 кВт/м<sup>2</sup>; перепад температуры воды до 25 °С и выше; разность температур охлажденной воды и температуры атмосферного воздуха по смоченному термометру 4–5 °С.

Приведенные данные указывают на то, что вентиляторные градирни могут охладить воду до более низких температур, чем башенные градирни, и тем более, чем брызгальные бассейны и водохранилища-охладители (при равных условиях). Таким образом, для достижения одинакового эффекта охлаждения вентиляторные градирни требуют меньшей площади застройки по сравнению с другими охладителями воды.

Однако вентиляторные градирни имеют один существенный недостаток, который иногда ограничивает их применение; для привода вентиляторов требуется электроэнергия, что приводит к увеличению эксплуатационных расходов.

Для охлаждения воды в количестве от 10 до 800 м<sup>3</sup>/ч для потребителей, находящихся внутри зданий, применяют нагнетательные вентиляторные градирни с противоточным и поперечным движением воздуха, которые размещают на плоской кровле. Оросители в этих градирнях капельного и пленочного типа выполнены из дерева или пластмассы; каркас градирен из стали или алюминиевомагниевого сплава с асбестоцементной облицовкой. Градирня имеет поддон для сбора охлажденной воды слоем 100–150 мм. Необходимый аварийный запас воды хранится в резервуаре, установленном в здании или вне его. Градирни допускают плотность орошения от 1,1 до 3,3 кг/(м<sup>2</sup>·с) в зависимости от требований к температуре охлажденной воды.

Тепловой расчет вентиляторных градирен проводится по той же методике, что и расчет башенных градирен.

При выборе типовых решений градирен пользуются графиками охлаждения, составленными на основе результатов обследований действующих градирен.

Сухие (радиаторные) градирни с момента изобретения предназначены для охлаждения конденсаторов электростанций. Они представляют собой теплообменные сооружения, в которых теплопередающей поверхностью служат радиаторы из оребренных трубок. Для создания тяги такие градирни могут быть оборудованы вентиляторами или вытяжной башней. Сухие градирни применяются как для непосредственного охлаждения продуктов производства, например конденсации, так и для охлаждения воды, охлаждающей в свою очередь теплообменные аппараты.

Передача тепла от нагретой среды, протекающей внутри трубок радиатора, атмосферному воздуху осуществляется без непосредственного контакта через сильно развитую поверхность ребер, имеющих на трубках, за счет теплопроводности и конвекции. Для интенсификации процессов теплопередачи ребристые трубы могут орошаться снаружи водой.

Радиаторы изготавливаются самых разнообразных конструкций, главным образом, из стали или алюминия.

Сухие градирни применяются в случаях:

- когда необходимо иметь закрытый, изолированный от контакта с атмосферным воздухом контур циркуляции воды в системе оборотного водоснабжения;
- высоких температур нагрева оборотной воды в теплообменных технологических

аппаратах, не допускающих ее охлаждения в градирнях испарительного типа;  
– отсутствия или серьезных затруднений в получении свежей воды на пополнение безвозвратных потерь в оборотных циклах.

Сухие градирни не имеют широкого распространения в сравнении с испарительными градирнями из-за их высокой стоимости, небольшой производительности и большого расхода электроэнергии.

В теплое время года температура охлажденной воды значительно выше, чем в испарительных градирнях, и бывает на 15-20°C выше температуры воздуха. Зимой вода охлаждается до более низких температур и составляет 5-6°C.

Расчет сухих градирен заключается в определении поверхности охлаждения радиаторов для заданных параметров охлаждаемой среды и наружного воздуха и необходимого расхода воздуха. Необходимый напор, создаваемый вентилятором или вытяжной башней, определяется аэродинамическим сопротивлением, которое равно сумме сопротивлений на входе воздуха, радиаторов и на выходе воздуха. При проведении расчетов используются графики охлаждения, которые составлены для определенной конструкции теплообменников.

Гибридная градирня – это комбинированное сооружение, в котором совмещены процессы теплообмена, присущие испарительной и сухой градирне. Тяга воздуха может создаваться вытяжной башней, вентилятором или совместно башней и несколькими вентиляторами, размещенными по периметру башни в ее нижней части.

Технологические и технико-экономические показатели гибридных градирен лучше в сравнении с сухими, но уступают испарительным. Они имеют меньше дорогостоящего теплообменного оборудования и охлаждающая способность их в меньшей мере зависит от изменения температуры воздуха. К достоинствам гибридных градирен можно отнести заметное снижение безвозвратных потерь воды в сравнении с испарительными градирнями и возможность работы без видимого парового факела.

Предметом тепловых и аэродинамических расчетов гибридных градирен является поиск оптимального количественного соотношения поверхностей теплообмена сухой и испарительной части и необходимых в них расходов воздуха.

Расчеты сухой и испарительной части производятся отдельно путем последовательных приближений соотношения масс воздуха к требуемому состоянию на выходе из градирни.

По охлаждающей способности гибридные градирни превосходят сухие, но уступают испарительным градирням.

Гибридные градирни более сложны при проектировании и строительстве, требуют повышенного внимания и обслуживания при эксплуатации не только самих градирен, но и системы водооборота в целом. При недостаточно качественной оборотной воде на стенках внутри труб радиаторов образуются солевые отложения, а оребрения труб загрязняются пылью входящего воздуха, что приводит к резкому возрастанию теплового сопротивления. Это вызывает нарушение расчетных режимов работы сухой и испарительной частей, а также аварийные ситуации в зимнее время.

В нашей стране гибридные градирни не получили распространения из-за повышенных требований при эксплуатации и большей стоимости в сравнении с обычными испарительными градирнями.

## Лекция № 2

### Дистилляция (выпаривание)

Технология выпаривания известна давно как способ получить очищенную (дистиллированную) воду из растворов любой степени загрязненности. Эффективность тако-

го метода достаточно высока, однако большие энергетические потери (на парообразование) часто делают эту технологию экономически нецелесообразной.

Большое развитие дистилляционные методы получили при разработке систем опреснения морской воды. Совершенствование систем дистилляционной очистки и рекуперация энергии (создание многоступенчатых аднабатных испарительных установок) делает этот метод достаточно эффективным и экономически целесообразным (при наличии дешевых источников энергии) особенно при больших расходах опресненной воды.

Метод дистилляции (испарения) используется также и в системах водоподготовки – в системах ХВО ТЭЦ и при подготовке добавочной воды контуров АЭС. Испарительные системы оказываются экономически целесообразными при обработке вод с высокой степенью загрязненности – например, при высоких значениях солености, цветности, содержания растворенных органических веществ – в тех случаях, когда альтернативные методы (например, ионный обмен) оказываются неэффективными.

### *Теоретические основы процесса*

При нагревании соленой воды до температуры, более высокой, чем температура кипения воды данного солености при данном давлении

Происходит процесс образования пара внутри объема жидкости и вода начинает кипеть. Образующийся при кипении воды пар практически не содержит солей, поэтому при его конденсации образуется пресная вода. Этот процесс термического опреснения получил название дистилляции.

Для испарения кг воды ее нужно нагреть до температуры кипения и затем сообщить дополнительно тепло, необходимое для фазового перехода воды в пар, так называемую скрытую теплоту парообразования, равную при температуре 100 °С – 539,55 ккал/кг.

Для осуществления процесса выпаривания необходимо теплоту от теплоносителя передать кипящему раствору что возможно лишь при наличии разницы температур между ними. Разницу температур между теплоносителем и кипящим раствором называют полезной разностью температур. В качестве теплоносителя в выпарных аппаратах чаще всего используют насыщенный водяной пар, который называют греющим или первичным.

При конденсации пара для его превращения в воду нужно отнять у пара тепло фазового перехода (539,55 ккал/кг), что возможно только тогда, когда температура поверхности конденсации ниже температуры насыщения, отвечающей данному давлению пара. Это тепло может быть в значительной степени рекуперировано. Степень рекуперации тепла фазового перехода характеризует экономичность различных типов дистилляционных опреснительных установок, отличающихся друг от друга организацией процесса кипения-конденсации и конструктивным исполнением.

Выпаривание проводят при атмосферном давлении, под вакуумом или под давлением, выше атмосферного.

Выпаривание под вакуумом имеет ряд преимуществ по сравнению с атмосферной выпаркой: снижается температура кипения, повышается полезная разность температур, что ведет к снижению поверхности теплопередачи. При выпаривании под повышенным давлением (выше атмосферного) вторичный пар может быть использован в качестве греющего агента для различных технологических нужд.

Образующийся при выпаривании растворов пар называют вторичным или соковым.

В случае если в выпарной установке имеется один выпарной аппарат, такую установку называют однокорпусной или одноступенчатой. Если в установке используются два или более последовательно соединенных аппарата, то такую установку называют многокорпусной (многоступенчатой). В этом случае вторичный пар одной ступени используют для нагревания в других выпарных аппаратах той же установки, что приводит к существенной экономии свежего греющего пара. Вторичный пар, отбираемый из выпарной установки для других нужд, называют экстра-паром.

В многоступенчатых установках свежий пар подают только в первый аппарат. Из аппарата первой ступени образовавшийся вторичный пар поступает в аппарат второй ступени этой же установки в качестве греющего, в свою очередь вторичный пар второй ступени поступает в аппараты третьей ступени в качестве греющего пара и т.д.

### **Принципы работы выпарных установок**

Одноступенчатые выпарные установки (рис. 1) представляют собой испаритель 1, в нагревательный элемент 2 которого от внешнего источника подводится тепло (обычно в виде пара) для испарения соленой воды. Образующийся при кипении опресняемой воды пар направляется в конденсатор 3, охлаждаемый исходной соленой водой, где конденсируется. Исходная соленая вода насосом 4 подается в трубки конденсатора, где нагревается за счет тепла конденсации пара. Прошедшая через конденсаторы нагретая вода сбрасывается в сток или используется для технологических целей, часть ее идет на подпитку испарителя. Для предотвращения загрязнения пара капельками кипящего рассола в испарителе имеется сепаратор 5 отделяющий капли жидкости от пара, идущего в конденсатор.

Загрязнение пара солями происходит за счет выноса капелек размером от 0,5 до 5 мкм, образующихся при лопании (разрушении, разрыве) паровых пузырьков выходящих с поверхности кипящей соленой воды. При кипении морской воды образующийся дистиллят содержит 20-40 мг солей в литре.

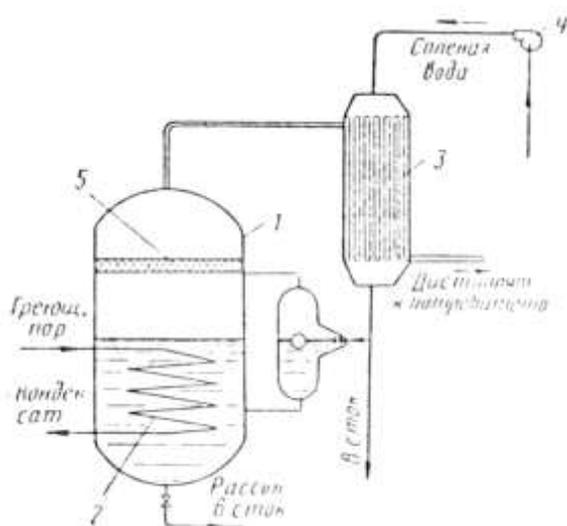


Рис. 1. Схема одноступенчатой испарительной установки: 1 – испаритель; 2 – нагревательный элемент; 3 – конденсатор; 4 – насос; 5 – сепаратор.

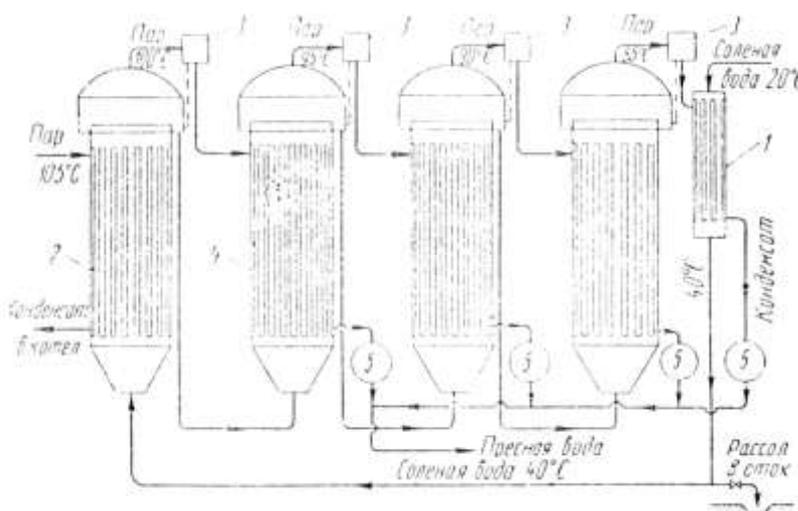


Рис. 2. Схема многоступенчатой испарительной установки с вертикально-трубными испарителями: 1 – конечной конденсатор; 2, 4 – испарители; 3 – сепаратор; 5 – конденсатный насос.

Многоступенчатые установки (рис. 2) имеют несколько последовательно соединенных аппаратов. В этом случае полученный вторичный пар первой ступени используют для нагрева воды в аппаратах следующих ступеней, что приводит к существенной экономии греющего пара. Таким образом, тепло конденсации пара предыдущей ступени используется для догрева и испарения воды в испарителе последующей ступени.

Исходная соленая вода поступает в концевой (хвостовой) конденсатор 1, где, охлаждая пар последующей ступени, конденсирует его, нагреваясь за счет тепла конденсации. Часть воды сбрасывается, а часть поступает в первую ступень испарителя, где она с помощью греющего пара от парогенератора нагревается до температуры кипения. Греющий пар при этом конденсируется, и конденсат отводится в парогенератор. Пар, образующийся в первой ступени испарителя 2, поступает через сепаратор 3 во второй корпус испарителя, где он служит греющим паром. Не испарившаяся в первом корпусе испарителя соленая вода поступает во второй корпус испарителя, где нагревается за счет тепла конденсации пара и опять частично испаряется при меньших значениях давления и температуры. Конденсат пара из каждого корпуса отводится конденсатным насосом 5 в бак опресненной воды.

Показанная на рис. 2 схема многоступенчатой испарительной установки называется прямоточной.

Вторичный пар и частично упаренный раствор направляют из аппаратов 1 ступени в аппарат 2 ступени и т.д.

Прямоточные схемы выпарных установок по сравнению с другими обладают рядом преимуществ:

- перетекание упариваемой воды из аппарата в аппарат благодаря разности давлений идет самотеком, поэтому отпадает необходимость в применении перекачивающих насосов.
- Температуры кипения воды и давления вторичных паров в аппарате каждой последующей ступени ниже, чем в аппарате предыдущей ступени, поэтому вода поступает в аппарат перегретой. Теплота, которая выделяется при охлаждении перегретой воды до температуры кипения в аппарате последующей ступени, идет на дополнительное испарение воды. Это явление получило название самоиспарения.

Конденсат вторичного пара также оказывается перегретым и подверженным самоиспарению, поэтому дополнительно образующийся при самоиспарении конденсата предыдущей ступени пар направляется в последующую ступень в качестве греющего пара (рис. 2). Образование дополнительного пара происходит в самоиспарителе, куда направляется конденсат вторичного пара каждой ступени (кроме первой).

Недостатками прямоточной схемы выпарной установки являются понижение температуры кипения и повышение концентрации солей от первой ступени к последней. Это приводит к повышению вязкости раствора и, следовательно, к снижению интенсивности теплоотдачи при кипении, уменьшению коэффициента теплопередачи и, как следствие, к увеличению общей требуемой поверхности теплопередачи. Однако, достоинства прямоточной схемы имеют решающее значение, что определило ее широкое распространение, особенно в опреснителях на морских судах.

### ***Адиабатные испарители***

Адиабатные испарители или испарители с мгновенным вскипанием типа «флеш» отличаются тем, что испарение воды происходит в камере, давление в которой поддерживается ниже, чем давление насыщенного пара при температуре, которую имеет поступающая в камеру исходная вода. Исходная вода поступает в камеру через сопло или отверстие. Испарение воды в адиабатных испарителях происходит как с поверхности капель воды при ее разбрызгивании из сопел, так и с поверхности воды, заполняющей нижнюю часть камеры испарителя.

На рис. 3 представлена схема одноступенчатого адиабатного испарителя с принудительной циркуляцией. Исходная соленая вода для нагрева проходит конденсатор 1, откуда часть ее через регулятор уровня поступает в камеру испарителя 2. Циркуляционный насос 3 забирает воду из камеры испарителя и подает ее в трубчатый подогреватель 4, где вода подогревается паром. Подогреватель 4 располагается ниже зеркала воды в испарителе, вода в трубках подогревателя находится под дополнительным гидростатическим давлением и не кипит. Прошедшая подогреватель вода поступает в сопло 5, через которое разбрызгивается в корпусе испарителя. Так как давление в корпусе 2 поддерживается с помощью парового эжектора 7 ниже давления насыщенного пара, часть воды испаряется, пар поступает в конденсатор 1, где конденсируется на поверхности трубок, собирается в поддоне 8, откуда откачивается насосом 6.

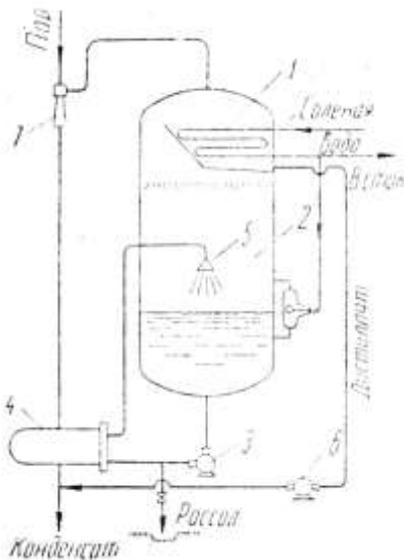


Рис. 3. Схема одноступенчатого адиабатного испарителя с принудительной циркуляцией: 1 – конденсатор; 2 – испаритель; 3 – трубчатый подогреватель; 5 – сопло; 6 – насос; 7 – паровой эжектор.

### ***Принципы классификации, типы выпарных аппаратов и схемы опреснительных установок***

Установки различаются:

- по характеру использования тепла и степени его рекуперации: одноступенчатые и многоступенчатые
- по принципу использования давления, испарители могут быть вакуумные, в которых кипение воды происходит под давлением ниже атмосферного. К таким установкам относят адиабатные и термокомпрессионные атмосферными или работающими под избыточным давлением выше атмосферного, в которых получаемый пар может быть использован в качестве греющего агента.
- по принципу движения жидкости все типы испарителей разделяются на проточные, через которые испаряемая вода проходит один раз, и циркуляционные, в которых испаряемая вода циркулирует.
- в зависимости от взаимного направления движения раствора и греющего пара от аппарата к аппарату, разделяют проточные и противоточные выпарные установки, а также установки с параллельной или со смешанной подачей раствора в аппараты.

### ***Конструкции выпарных аппаратов***

Наибольшее распространение в промышленности получили трубчатые аппараты различных типов, нагревательные камеры которых состоят из трубок, в которые подается греющий пар, расположенных вертикально или горизонтально.

### Конструкции испарителей для ТЭС

Наибольшее распространение в России для восполнения потерь питательной воды паровых котлов получили испарители типа “И”, выпускаемые производственным объединением “Красный Котельщик”, г. Таганрог (ГОСТ 10731-85).

Основными узлами испарителей типа “И” (см. рис. 4) является корпус, греющая секция, промывочная секция, промывочные устройства, жалюзийный сепаратор, водораспределительные устройства питательной воды, подводимой к испарителю, погруженные дырчатые листы (для И-600 и И-1000).

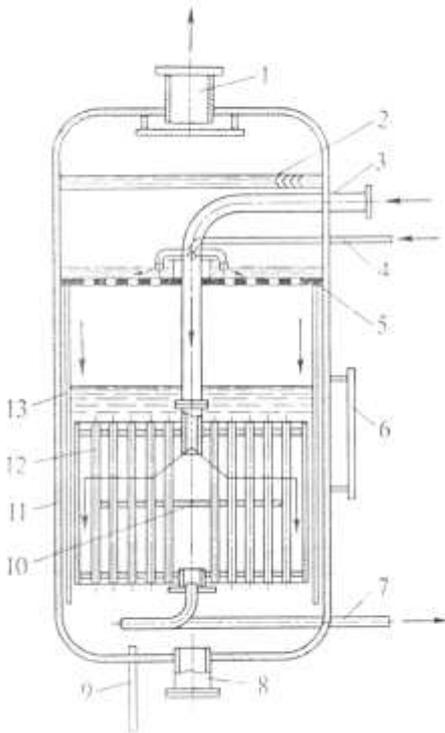


Рис. 4. Схема вертикального испарителя с одноступенчатой барботажной промывкой пара для исходных вод малой и средней минерализации: 1 – выход вторичного пара; 2 – жалюзийный сепаратор; 3 – вход греющего пара; 4 – вход питательной химически обработанной воды; 5 – паропромывочный дырчатый лист; 6 – водоуказательный прибор; 7 – выход конденсата греющего пара; 8 – спуск воды из корпуса испарителя; 9 – продувка испарителя; 10 – направляющая перегородка; 11 – корпус испарителя; 12 – греющая секция; 13 – опускная труба.

Работа испарителя типа “И” протекает следующим образом: греющий пар поступает в межтрубное пространство греющей секции и конденсируется на наружной поверхности труб. Конденсат греющего пара отводится из нижней части греющей секции. Исходная химически обработанная (умягченная) вода поступает снизу в трубки греющей секции и за счет подводимого тепла греющего пара частично испаряется. Общая жесткость питательной воды должна находиться в пределах 30-75 мкг-экв/л, содержание кислорода – не более 30 мкг/л.

Образовавшаяся пароводяная смесь из-за разности удельных весов поднимается по трубкам в верхнюю часть водяного объема, где происходит разделение пароводяной смеси.

Таким образом, в трубках греющей секции пароводяная смесь поднимается вверх, а в зазоре между корпусом греющей секции и стенками аппарата – вода опускается, т.е. осуществляется естественная циркуляция.

После разделения вторичный пар поступает в паровое пространство испарителя, затем проходит промывочные устройства и жалюзийный сепаратор и отводится из испарителя. Этим обеспечивается высокое качество дистиллята (вторичного пара) соответствующее нормам для питательной воды паровых котлов, содержание натрия не более 100 мкг/л.

Увеличение производительности испарителя можно добиться с увеличением температурного напора – разности температур насыщения, соответствующих значениям дав-

лений греющего и вторичного (образующегося) пара.

Однако в связи со сложностью происходящих гидродинамических процессов и при высоких значениях минерализации питательной воды скорость циркуляции оказывается очень низкой и в верхней части теплообменных труб возникает «зона ухудшенного теплообмена», в пределах которой наружная поверхность труб охлаждается парокапельным потоком. С ростом температурного напора в испарителе протяженность «зона ухудшенного теплообмена» увеличивается и значение коэффициента теплопередачи в испарителе снижается.

Для улучшения эффективности теплопередачи и циркуляции используют улучшение конструкции прямоточных и «двухзонных» испарителей, в которых присутствуют две зоны испарения: первая – с поднимающейся пленкой жидкости и вторая – с естественной циркуляцией.

### Лекция № 3

#### Ионный обмен

Технология ионного обмена состоит в фильтровании воды через фильтрующую загрузку, состоящую из ионообменных смол (ионитов). При контакте воды с поверхностью смол происходят реакции обмена между находящимися в воде растворенными ионами (Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, BO<sub>3</sub> и др.) и катионами H и анионами OH, находящимися в полимерной матрице смолы (ионита). При этом происходит переход ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в водный раствор и производится очистка (обессоливание воды). Эффективность ионного обмена зависит от ионоselectивных свойств смол обменивать различные ионы. После истощения ионообменной способности ионитов используется их регенерация (восстановление способности) с помощью концентрированных растворов кислот и щелочей. Отработавшие регенерационные растворы содержат вытесненные из смолы загрязнения (задержанные ионы солей). Необходимость использования реагентов для регенерации и наличие регенерационных стоков является главным недостатком ионообменной технологии, определяющей ее экономическую целесообразность.

Технология ионного обмена традиционно используется в системах химводоочисток для подготовки питательной воды котлов современных ТЭЦ и подпиточной воды контуров АЭС. Однако в этих случаях применение ионообменной технологии не всегда оказывается эффективным. Исходной водой для очистки являются поверхностные воды с солесодержанием от 100 до 1000 мг/л, что при повышенных солесодержаниях требует высоких расходов реагентов (кислот и щелочей) на регенерацию и приводит к образованию больших объемов регенерационных растворов, сбрасываемых в поверхностные водоемы. Современная экологическая ситуация требует уменьшения объемов солевых выбросов в окружающую среду. Поэтому технология ионного обмена в системах химводоочистки современных энергообъектов постепенно уступает место другим «экологически чистым» мембранным технологиям без применения реагентов – обратному осмосу и электродиализу (электродеионизации).

Тем не менее ионообменные технологии занимают пока ведущее место среди технологий водоподготовки, при селективной очистке растворов от ряда растворимых компонентов. Технологии постоянно совершенствуются в направлении повышения эффективности очистки, снижения количества стоков, образующихся при регенерации. Большие перспективы имеет усовершенствованная технология водоподготовки на основе ионного обмена с применением противоточной регенерации, позволяющая сократить на 40-50% расходы реагентов на регенерацию.

#### *Ионный обмен. Иониты*

Ионным обменом называется фильтрование воды через гранулированные иониты (катионы и анионы), представляющие собой полимерные нерастворимые в воде кислоты и основания, способные вступать в реакции ионного обмена с растворенными в воде солями, сорбируя из воды катионы и анионы и отдавая в раствор эквивалентное количество ионов, которые находятся в матрице ионита.

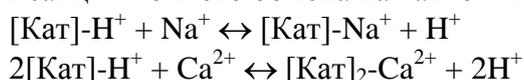
Иониты представляют собой твердые нерастворимые в воде материалы (обычно, полимерные матрицы), являющиеся солями, кислотами или основаниями, и имеющие в своем составе функциональные ионогенные группы, способные к диссоциации в растворах и обмену ионами с электролитами.

В функциональных группах имеются две разновидности ионов: одни ионы жестко закреплены на полимерной матрице (каркасе) ионита, другие – ионы противоположного заряда (противоионы) способные переходить в раствор в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака из раствора.

По свойствам ионогенных групп иониты делятся на катиониты и аниониты.

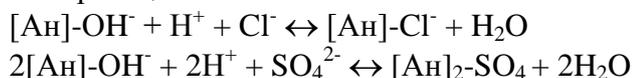
Катиониты – нерастворимые в воде материалы, представляющие собой соли или кислоты с нерастворимым твердым анионом (катионообменными группами), обменивающиеся в водных растворах катионами.

Реакции ионного обмена на катионитах описываются следующими уравнениями:



Символом [Кат] обозначена нерастворимая матрица катионита, играющая роль аниона кислоты. Условно считают анион катионита одновалентным.

Аниониты – иониты, представляющие собой нерастворимые в воде соли и основания с закрепленными на матрице катионитами или анионообменными группами, обменивающиеся в растворах анионами. Анионы функциональных групп анионита (которыми анион был предварительно заряжен) способны обмениваться с анионами из раствора в соответствии с реакциями:



Символом [Ан] обозначена нерастворимая в воде матрица анионита, играющая роль катиона. Условно считают катион анионита одновалентным.

По природе матрицы ионитов подразделяются на неорганические и органические. Органические иониты в свою очередь подразделяются на природные и синтетические.

Неорганические иониты в основном являются катионитами. Они могут быть природными и синтетическими.

Ряд природных материалов обладает ионообменными свойствами.

В настоящее время для технологий водоподготовки в нашей стране и за рубежом выпускаются и используются десятки марок ионитов.

Органические иониты различаются:

- по природе ионогенных групп (аниониты и катиониты);
- по силе ионизации ионогенных групп (сильно диссоциирующие и слабодиссоциирующие);
- по материалу матрицы иониты разделяют на полимеризационные (полистирольные, полиакриловые, поливинилпиридиновые) и поликонденсационные (фенол-формальдегидные, полиэтиленполиаминные);
- по типу матрицы иониты разделяются на гелевые, макропористые, волокнистые.

Наиболее дешевым органическим синтетическим катионитом является сульфированный гель или сульфоуголь – продукт обработки дробленых частиц угля концентрированной серной кислотой. Сульфоуголь представляет собой полифункциональный катионит, в его составе содержатся способные к обмену катионов сульфогруппы  $\text{SO}_3\text{H}$ , карбоксильные группы  $\text{COOH}$  и фенольные гидроксильные группы  $\text{OH}$ . Поскольку большая часть

обменной способности сульфогля обуславливается обменом на сильнодиссоциированных сульфогруппах, сульфуголь относится к сильнокислотным катионитам. По сравнению с современными синтетическими катионитами сульфуголь обладает низкой обменной емкостью и требует больших расходов регенерационных растворов и отмывочной воды.

Катиониты на основе искусственных смол могут изготавливаться путем полимеризации или поликонденсации мономерных соединений, содержащих активные ионогенные группы, или введением активных, способных к ионному обмену групп в готовые полимеры.

Продуктом конденсации фенолсульфокислот с формальдегидом является выпускаемый нашей промышленностью катионит КУ-1. Продуктами сульфирования готовых сополимеров стирола с дивинилбензолом являются отечественный катионит КУ-2 и катионит Amberlite IR-120 (Компания Rohm and Haas, США).

Сильноосновные аниониты обычно получают нитрованием стиролдивинилбензольных сополимеров с последующим восстановлением нитрогрупп. Ионогенными, или активными группами являются четвертичные амино-группы (аммониевые или сульфониевые основания).

Слабоосновные аниониты обычно получают поликонденсацией различных аминов с альдегидами. Активные группы слабоосновных анионитов состоят из первичных, вторичных и третичных аминов.

### ***Характеристики ионитов***

Катиониты и аниониты характеризуются рядом показателей и свойств, важных для использования их в технологических процессах водоподготовки.

Важнейшей характеристикой ионита является его полная обменная способность, которая соответствует количеству способных к обмену активных функциональных групп ионита в единице его веса или объема.

Полную обменную способность ионита выражают в 2-экв поглощаемого ионитом иона на 1 т воздушно-сухого ионита, либо в 2-экв поглощенного иона на 1 м<sup>3</sup> разбухшего в воде ионита. Она является постоянной величиной, которую указывают в паспорте ионита, и не зависит от концентрации или природы обменивающего иона. Для определения полной обменной способности производят фильтрование раствора поглощаемого иона до тех пор, пока его концентрация в фильтрате не станет равной его концентрации в исходном растворе.

Количество активных групп катионита или анионита, участвующих в ионном обмене, зависит от условий проведения реакций – температуры и величины рН, поэтому определение полной обменной способности ионита для получения сопоставимых данных проводят в определенных стандартных условиях.

Полная обменная способность характеризует потенциальную способность данного ионита к ионному обмену.

Однако в практических условиях работы установок ионного обмена при многократном проведении регенераций обменная емкость используется не полностью, а лишь частично. Степень использования ионита определяется методом регенерации и расходом регенерирующего агента, концентрацией солей, конструкцией и гидродинамикой используемого фильтра. Поэтому количество ионов, которое может быть поглощено ионитом до полного его насыщения в процессе эксплуатации (с учетом неполноту его использования) называют динамической обменной емкостью (ДОЕ). Динамическая обменная емкость ионита – важнейший показатель в процессах водоподготовки. Она характеризует возможности ионита по обмену ионов в реальных условиях эксплуатации.

При работе установок водоподготовки фильтроцикл проводят до тех пор, пока концентрация удаляемого иона в фильтрате не достигнет определенной допустимой величины (называемой проскоком), как правило, значительно меньшей его концентрации в

исходной воде. Таким образом процесс ионного обмена прекращают задолго до полного насыщения ионита. В каждом цикле очистки используется лишь часть полной обменной способности ионита – его рабочая обменная способность, или полная динамическая обменная способность. Рабочая обменная способность, помимо указанных выше факторов, характеризующих эффективность процесса регенерации, зависит также от концентрации раствора, скорости фильтрования раствора через ионит, высоты его слоя, допускаемой величины проскока ионов в фильтрат и соотношения различных ионов в исходном растворе. Определение рабочей обменной емкости может быть проведено экспериментально для каждого конкретного случая обработки воды.

К числу показателей, характеризующих свойства ионитов, относятся также селективность, гранулометрический состав, коэффициент неоднородности, гидравлические характеристики, механическая прочность, химическая и осмотическая стабильность.

Селективностью называют способность избирательно сорбировать ионы из растворов сложного состава. Селективность определяет сродство различных ионов к иониту и зависит от типа ионогенных групп и степени их диссоциации.

### ***Катиониты***

В зависимости от силы ионогенных групп (степени их диссоциации) искусственные катиониты разделяют сильно-, средне- и слабокислотные, которые могут работать в разных условиях.

В практике умягчения и обессоливания воды применяются сильнокислотные катиониты, содержащие активные сульфогруппы –  $\text{SO}_3\text{H}$  (катиониты КУ-2-8, сульфоуголь, Амберлайт IR-120, Дауэкс и др.). Реже применяются слабокислотные катиониты, содержащие активные карбоксильные группы  $\text{COOH}$  (катиониты КБ-4, КБ-4-10П, амберлайт IRC-50, Дауэкс).

Сильнокислотные сульфакатиониты сорбируют все катиониты металлов из раствора, поэтому их называют универсальными – марка КУ. Сильнокислотные катиониты мало изменяют обменную способность с понижением значения рН среды ниже 7; их обменная способность остается достаточно высокой при величине  $\text{pH} \geq 1,5$ . Поэтому сильнокислотные катиониты наиболее эффективны при рН растворов от 2 до 14.

При фильтровании воды через слой зернистого катионита его активные группы вступают в реакцию с катионитами растворенных в воде солей. Селективность, т.е. сродство различных ионов с активными группами, определяется свойствами активных групп. Чем больше сродство, тем лучше сорбируются ионы, причем более сильно-сорбируемые вытесняют слабо-сорбируемые.

### ***Аниониты***

В зависимости от степени диссоциации ионогенных групп различаются сильно-, средне- и слабоосновные аниониты.

Сильноосновные аниониты сорбируют все анионы солей из раствора. Они способны обменивать  $\text{OH}^-$ -ион своей активной группы на анионы растворенных в воде солей сильных кислот. Эти аниониты поглощают из воды аниониты кремневой, угольной и других слабых кислот при отсутствии в воде сильных кислот и их солей.

Сильноосновные аниониты наиболее эффективны при значениях рН раствора от 0 до 10. Ряд селективности для стандартного анионита типа АВ-17-8 выглядит следующим образом:

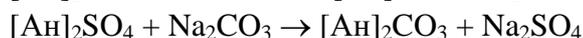
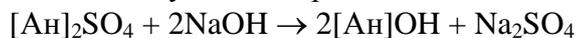


Для регенерации сильнокислотных анионитов используются только концентрированные растворы щелочей, либо концентрированные растворы хлоридов или карбонатов, взятых с большим избытком по сравнению со стехиометрическим количеством.

Слабоосновные аниониты сорбируют только анионы сильных кислот в кислых средах.

Слабоосновные аниониты обладают значительно большей, чем сильноосновные, обменной емкостью. Их емкость и ряд селективности сильно зависят от pH раствора.

Слабоосновные аниониты имеют высокое сродство к гидроскил-ионам. Поэтому такие аниониты могут извлекать анионы только из кислых сред и регенерируются разбавленными растворами щелочей, взятых практически в стехиометрическом количестве. Реакции регенерации слабоосновных анионитов растворами щелочи или кальцинированной соды выглядит следующим образом:



В схемах глубокого обессоливания слабоосновные аниониты обычно используют на первой ступени после Н-катионовых фильтров для удаления анионов сильных кислот.

Ряд слабоосновных анионитов (например, на основе поликрилатов) обладают способностью обратимо поглощать природные органические кислоты, что дает возможность использовать их как органопоглотители (скавенджеры).

### ***Основные закономерности процесса ионного обмена***

При пропускании воды через ионит способные к обмену ионы активных групп вступают в реакции с катионами или анионами растворенных солей. В результате этого часть ионов активных групп в ионите замещается на ионы растворенных в воде солей.

Для того чтобы ионы солей, находящиеся в очищаемой воде, могли вступить в реакцию с обменными ионами, находящимися в ионите, должны произойти и завершиться следующие процессы:

- а) диффузия солей через пленку воды на поверхности зерен ионита;
- б) диффузия солей внутрь зерна ионита;
- в) обмен продиффундировавших ионов на обменные ионы в ионите;
- г) диффузия продуктов обмена из зерен ионита к его поверхности и затем через пленку воды в поток очищаемой воды.

Скорости этих процессов и время, необходимое для их завершения, зависят от концентрации ионов в воде, коэффициентов диффузии этих ионов в пленке воды на поверхности зерен ионита и в самих зернах, скорости диффузии продуктов обмена из зерна ионита. Чем больше концентрация удаляемого (сорбируемого ионитом) иона, тем больше потребуется времени для завершения процесса удаления ионов из движущейся через слой ионита воды, тем большую толщину слоя ионита успеет пройти в фильтре очищаемая вода. Толщина слоя катионита, при прохождении через которую жесткость воды (или содержание любого извлекаемого иона) снижается от исходного значения до заданного, называется толщиной защитного слоя ионита.

По мере работы фильтра верхние слои в нем будут насыщаться ионами растворенных в воде солей до наступления равновесного состояния, а защитный слой будет перемещаться вниз в более глубокие слои ионита. Когда низ защитного слоя переместится до нижней границы слоя ионита, начнется проскок удаляемого иона в фильтрат (для рассматриваемого случая – увеличение жесткости фильтрата).

Так как толщина защитного слоя возрастает с увеличением скорости фильтрования и жесткости умягченной воды, то степень использования емкости поглощения ионита уменьшается с уменьшением общей толщины слоя катионита и увеличением жесткости умягченной воды, а также величины скорости ее фильтрования. При заданной высоте слоя ионита принимаемая скорость фильтрования должна быть тем меньше, чем выше содержание удаляемых ионов в исходной воде.

Изменение концентраций ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в процессе работы Na-катионитового фильтра (выходные кривые сорбции катионов на катионите в Na-форме) показаны на рис. 5. По оси абсцисс откладывается число колоночных объемов  $V_k$ , которое представляет собой отношение объема пропущенного раствора к объему ионита, а по оси ординат – отношение значений концентраций ионов в выходящем растворе к значениям их исходных

концентраций  $C/C_0$ . Раствор после прохождения через катионит остается практически нейтральным.

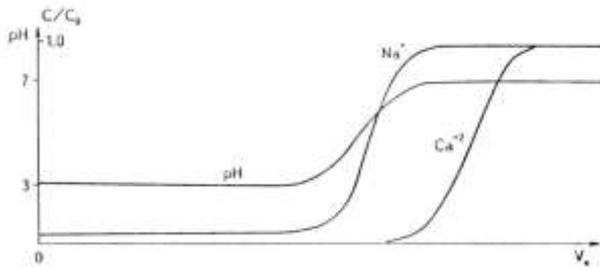


Рис. 5. Выходные кривые сорбции катионов на катионите  $H^+$ -форме:  $C/C_0$  – отношение текущей концентрации  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  к исходной;  $V_K$  – объем раствора.

Функциональные группы катионита определяют степень его диссоциации (кислотность) и сродство к нему различных ионов – селективность (энергию вхождения ионов в катионит). Ряд селективности (распределения ионов по мере увеличения сродства к катиониту) для сильнокислотного катионита КУ-2-8 выглядит следующим образом:



Каждый последующий член ряда сорбируется сильнее и может вытеснять предыдущий. Формирование в слое Na-катионита фронтов сорбции катионов показано на рис. 6.

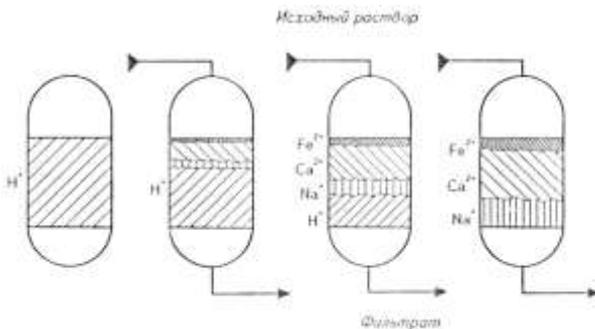


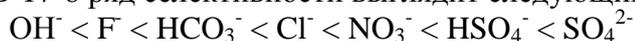
Рис. 6. Формирование в слое катионита в  $H^+$ -форме фронтов сорбции катионов

При фильтровании воды через катионит в  $H$ -форме воды, содержащей ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Na^+$ ,  $H^+$ -ионы в верхних слоях катионита замещаются этими катионами.

Из раствора извлекаются катионы, стоящие в ряду селективности правее ионов  $H^+$ . Так как кальций и магний имеют большее сродство к катиониту, чем натрий (селективность по этим ионам выше), то по мере работы фильтра кальций и магний будут замещать (вытеснять) натрий, ранее поглощенный верхними слоями катионита. Постепенно фронт поглощения натрия, кальция и магния перемещается вниз. Таким образом, через некоторое время после начала работы  $H$ -катионитового фильтра, в слое катионита образуется пять зон: верхняя зона, катионит в которой равномерно насыщен кальцием и магнием; под верхней зоной находится защитный слой по кальцию и магнию, в котором происходит вытеснение кальцием и магнием натрия; ниже располагается слой, равномерно насыщенный натрием; ниже находится зона замещения  $H$ -иона ионом натрия (защитный слой по натрию), а еще ниже – зона  $H$ -катионита, еще не участвовавшего в процессе ионного обмена. Верхний слой равномерно насыщенного кальцием и магнием катионита будет все время увеличиваться, нижняя граница (фронт сорбции) будет перемещаться вниз, одновременно вниз перемещаются и другие фронты сорбции.

При прохождении воды через анионит из него извлекаются анионы. Очищенная вода имеет нейтральную реакцию.

Функциональные группы анионита определяют степень его диссоциации (щелочность) и сродство к нему различных анионов – селективность. Для сильноосновного анионита АВ-17-8 ряд селективности выглядит следующим образом:



Каждый последующий член ряда сорбируется сильнее и может вытеснять преды-

дуций.

При прохождении через анионит раствора, содержащего анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  происходит формирование в его слое фронтов сорбции каждого иона и одновременное (в соответствии с очередностью в ряде селективности) начало проскока их в фильтрат. Как и в случае с Н-катионитовым фильтратом, постепенно фронты сорбции (поглощения) анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  перемещаются вниз. Сначала начинается проскок ионов  $\text{Cl}^-$ , затем  $\text{NO}_3^-$  и далее –  $\text{SO}_4^{2-}$ . При этом реакция среды начнет меняться с нейтральной на кислую. Когда начинается проскок сульфат-ионов, все  $\text{OH}^-$  ионы оказываются вытесненными из анионита и значение pH воды достигнет значения исходной воды.

Выходные кривые сорбции анионов на анионите в  $\text{OH}^-$ -форме показаны на рис. 7.

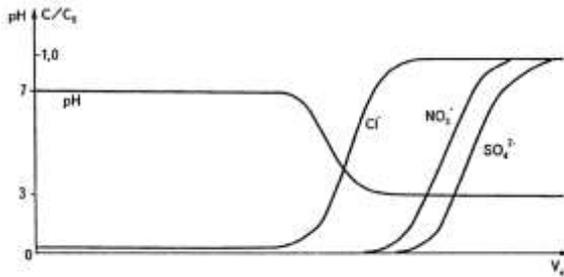


Рис. 7. Выходные кривые сорбции катионов на катионите  $\text{OH}^-$ -форме.

### **Регенерация ионитовых фильтров**

Целью регенерации ионообменных фильтров является восстановление их обменной способности путем вытеснения поглощенных ионитом ионов и замене их на ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  (при катионировании) и  $\text{OH}^-$  (при анионировании) для восстановления обменной способности.

Для регенерации фильтров регенерационный раствор пропускают через слой загрузки ионита в фильтре.

Регенерация может проводиться при движении регенерирующего раствора через слой ионита в том же направлении, что и очищаемый раствор, и в этом случае носит название прямоточной регенерации. Регенерация, проводимая при движении регенерирующего раствора в направлении, противоположном движению очищаемой воды, называется противоточной регенерацией.

Прямоточная (или, как ее еще называют, параллельноточная) регенерация распространена наиболее широко благодаря простоте процесса. Противоточная регенерация, как будет показано ниже, обладает рядом преимуществ, однако требует более сложного аппаратного оформления.

При фильтровании регенерационного раствора через слой ионита в фильтре возрастает концентрация вытесненных ионов и снижается концентрация регенерирующих ионов, что подавляет диссоциацию истощенного анионита и ослабляет процесс ионного обмена. Этот процесс носит название противоионного эффекта, тормозящего регенерацию.

Полнота регенерации ионита характеризуется коэффициентом эффективности регенерации  $\alpha_{\text{э}}$ , равным отношению количества замещенных регенерирующим агентом активных групп ионита к его полной обменной способности. Например, для случая Na-катионирования и регенерации катионита раствором поваренной соли коэффициент эффективности регенерации определяется как:

$$\alpha_{\text{э}} = \frac{E_{\text{Na}}}{E_{\text{полн.}}}$$

### **Технология противоточной регенерации**

При подаче регенерирующего раствора в фильтр снизу вверх нижние слои оказы-

ваются более глубоко отрегенированными. Поэтому очищаемая вода, контактируя с ионитом в нижнем слое, очищается более глубоко. Применение противоточной регенерации позволяет более эффективно использовать обменную емкость, снизить расходы реагентов и добиться более чем высокой эффективности.

При проведении прямоточной (параллельноточной) регенерации для достаточно полного вытеснения ионов из слоя ионита требуется большой (обычно 2-х-3-х кратный) избыток регенирующего реагента. При этом расход реагента тем выше, выше солесодержание и жесткость исходной воды, и чем больше требуется глубина удаления катионов и анионов. Технология противоточной регенерации позволяет сократить расход реагентов на регенерацию и обеспечить более глубокое удаление из воды ионов солей. Технологию противоточной регенерации применяют также при обработке воды с высокой минерализацией.

Основные недостатки процесса прямоточной регенерации связаны со следующими «явлениями»:

1. В процессе работы ионообменного фильтра слои загрузки оказываются неравномерно «загрязнены» ионами солей. Фильтры отключаются по проскоку ионов. При взрыхлении ионитов происходит перемешивание различных слоев загрузки, и наиболее загрязненные зерна загрузки оказываются «размазанными» по слоям. После проведения регенерации плохо отрегенированные зерна ионита оказываются в нижней части слоя, ухудшая качество обессоленной воды. Для устранения этого требуются большие расходы регенирующего раствора и отмывочной воды.
2. В процессе взрыхления происходит «стратификация» загрузки фильтра, при этом зерна малого размера и меньшей плотности оказываются в верхней части фильтра. Это ведет к увеличению гидравлического сопротивления фильтра, быстрому приросту перепада давлений в процессе эксплуатации при загрязнении верхнего слоя и, следовательно, к снижению расхода.

Таким образом, причиной неэффективного проведения регенерации является перемешивание слоев фильтра. Для проведения эффективной регенерации необходимо избежать перемешивания, т.е. «зажать» слой. Поэтому после пропуска регенерационного раствора «снизу вверх» нижние слои фильтра оказываются «идеально» чистыми. Очищаемая вода на выходе из фильтра контактирует с наиболее регенированными зернами ионита, что обеспечивает глубокую степень обессоливания. Схема распределения ионов в слое катионита при прямоточной и противоточной регенерации показана на рис. 8.

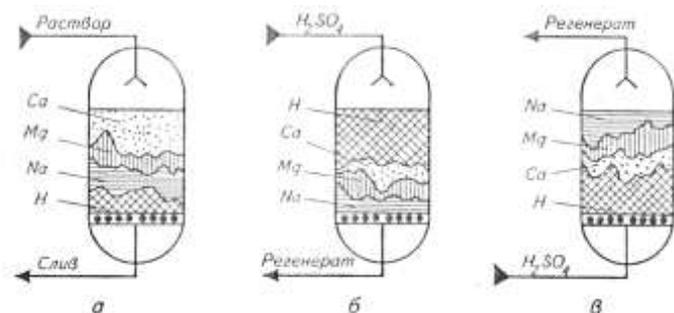


Рис. 8. Распределение ионов в слое катионита при сорбции (а), прямоточной (б) и противоточной (в) регенерации.

Для осуществления процесса противоточной регенерации необходимо иметь соответственно подготовленную для «зажатия слоя» конструкцию фильтра и специальные «монодисперсные» иониты («моносферы») с зернами одинакового размера и плотности.

В настоящее время широкое промышленное применение получили три варианта конструкции противоточных фильтров:

1. Фильтры со средним дренажным устройством. Движение очищаемой воды в таких фильтрах производится сверху вниз, а регенерационного раствора – снизу

вверх. Блокировка слоя ионита во избежание его расширения осуществляется подачей сверху (навстречу регенерационному раствору) потока воды или воздуха.

2. Фильтры с подачей обессоленной воды снизу вверх, а регенерацией сверху вниз (система «Амберпак» и «Пьюропак»).

Регенерация такого фильтра отличается от прямоточной отсутствием операции взрыхляющей промывки для удаления взвеси. При загрязнении слоя взвешенными веществами, содержащимися в исходной воде (обычно нижнего слоя), этот слой выводится из аппарата в специальную безнапорную промывную колонну для отмывки. После отмывки он возвращается в аппарат. Одна промывная колонна может обслуживать несколько фильтров.

3. Фильтры с подачей воды сверху вниз, а регенерационного раствора снизу вверх системы АПКОРЕ.

Технология АПКОРЕ разработана фирмой «Dow Chemical Company» и получила название от английского названия процесса – UP-flow Countercurrent Regeneration (UP-CORE).

В этом процессе сочетаются удобство фильтрации сверху вниз, противоточная регенерация и возможность большой загрузки корпуса фильтра.

Вместо Н- и ОН-фильтров III ступени в схемах для полного обессоливания воды может быть применен фильтр со смешанной загрузкой из катионита и анионита (фильтр смешанного действия).

При обессоливании из раствора удаляются все ионы солей. Степень удаления каждого компонента зависит от селективности ионита. Подбирая тип ионита, режим регенерации и количество ступеней, можно добиться необходимой глубины обессоливания.

Обессоливание может проводиться в одну, две, три ступени. В каждой ступени раствор последовательно сначала проходит через катионит в Н-форме, а затем через анионит в Н-форме. При этом из раствора извлекаются катионы и анионы.

Емкость сильноосновного анионита по карбонат-ионам имеет невысокое значение, поэтому для повышения эффективности очистки из воды удаляют углекислоту, снижая тем самым количество образующихся карбонат и бикарбонат-ионов. Для удаления углекислоты вода, прошедшая катионит, имеющая кислую реакцию и содержащая углекислоту в виде свободной  $\text{CO}_2$ , поступает в декарбонизатор.

Применение смешенного слоя ионитов обеспечивает более высокий эффект обессоливания, чем при раздельной обработке.

При этом процессе отсутствует противоточный эффект и из воды при проходе через слой смеси ионитов извлекаются все содержащиеся в воде ионы. Благодаря высокому эффекту обессоливания достигается работа фильтра смешанного действия при высоких скоростях потока. Фильтр смешанного действия отличается от обычного катионитового фильтра наличием на дне системы подачи сжатого воздуха (для смешивания ионитов) и дополнительной распределительной системы для подачи регенерационного раствора кислоты внутрь слоя загрузки на границе раздела катионита и анионита. В фильтр смешанного действия сначала загружают катионит. Толщину слоя катионита принимают такой, чтобы распределительная система, располагаемая в загрузке, была покрыта тонким слоем катионита. Поверх катионита загружают слой анионита. Катионит и анионит в фильтре перемешивают с помощью подачи в нижнюю распределительную систему сжатого воздуха.

После насыщения ионитов содержащимися в воде анионами и катионами фильтр регенерирует. Перед проведением процесса регенерации смесь ионитов необходимо разделить на слои катионита и анионита. Разделение ионитов производится гидродинамическим методом.

В ряде случаев при эксплуатации фильтров смешанного действия используют внешнюю (выносную) регенерацию. При выносной регенерации обессоливание произво-

дится в одном фильтре, а разделение и регенерация ионитов в другом аппарате, специально предназначенном для проведения соответствующих операций. Такой подход обеспечивает более высокие степени регенерации и, соответственно, глубину обессоливания.

Из-за сложности операций разделения смеси ионитов и их регенерации фильтры смешанного действия применяют в основном для глубокого дообессоливания воды в тех случаях, когда регенерация применяется редко.

## Лекция № 4

### Обратный осмос

Обратный осмос – сравнительно новый метод, получивший широкое промышленное освоение начиная с 70-х годов прошлого века как эффективный метод опреснения морских и подземных вод. Отличительной особенностью обратного осмоса являются низкие энергозатраты – электроэнергия расходуется только на создание рабочего давления. Высокая эффективность мембран в задержании из воды различных ионов определили новую область применения обратного осмоса в водоподготовке – при глубоком обессоливании воды, удалении ионов Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>, а также SiO<sub>2</sub>, растворенных органических веществ. Эта «универсальность» очистки делает метод обратного осмоса перспективным для использования в водоподготовке, и, в частности, в теплоэнергетике. В последние годы обратный осмос начинает вытеснять ионный обмен их схем водоподготовки в энергетике благодаря простоте, низкой стоимости, отсутствию солевых стоков.

Специфика правильного использования обратноосмотических мембран состоит в умении выбирать оптимальную область применения: затраты на ОО растут при увеличенных солесодержаниях (свыше 2000-5000 мг/л), а качество очищенной воды ограничивается 1 мг/л. Поэтому осмотические установки в энергетике используются как часть комбинированных схем, неся основную нагрузку по удалению 90-95% солей из исходной воды, при этом доочистка фильтрата обратноосмотических установок производится с применением технологии ионного обмена или, в последнее время, электродеионизации. Системы обратного осмоса требуют тщательной предочистки для предотвращения образования осадков коллоидных и органических веществ, а также малорастворимых в воде солей – в первую очередь карбоната кальция. Традиционно применяемые системы на объектах теплоэнергетики предочистки, основанные на технологиях осветления и фильтрования, не обеспечивают надлежащего качества очищенной воды, поэтому в последние годы для этой цели используется метод ультрафильтрации.

#### *Теоретические основы процесса. Концентрационная поляризация.*

Растворенное вещество (соли) задерживаются мембранной, и растворитель (вода) проникает через мембрану. Концентрация растворенного вещества в пермеате ( $C_p$ ) ниже, чем в объеме исходной воды.

Растворенный компонент накапливается у поверхности мембраны, где его концентрация постепенно возрастает. Однако повышенная концентрация у поверхности вызывает диффузию от поверхности в объеме раствора, в соответствии с законом Фика. Таким образом, в системе устанавливается стационарное состояние. Конвективный поток растворенного компонента уравнивается суммой потоков через мембрану и от поверхности мембраны в объем раствора. Чем дальше от поверхности мембраны, тем ниже концентрация.

Вблизи поверхности мембраны образуется пограничный слой в котором концентрация увеличивается по мере приближения к мембране (рис. 9).

Предположим, что на расстоянии  $d$  от поверхности мембраны концентрация растворенного вещества равна  $C_b$  и имеет то же значение, что и концентрация в объеме потока

благодаря полному смешению.

Вблизи поверхности мембраны образуется пограничный слой, в котором концентрация увеличивается по мере приближения к мембране, достигая максимального значения  $C_M$  у ее поверхности.

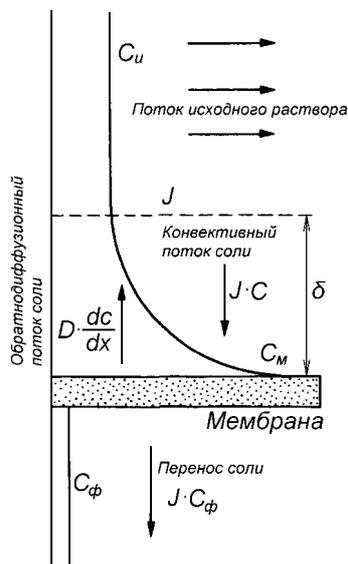


Рис. 9. Иллюстрация механизма переноса через мембрану растворенных в воде солей и концентрационной поляризации.

Конвективный поток соли к поверхности мембран обозначается как  $J \cdot C$ , где  $J$  – расход воды, удельная производительность мембраны;  $C$  – концентрация соли.

Поскольку часть солей проходит через мембрану, поток соли через мембрану составляет:  $J \cdot C_\phi$ , где  $C_\phi$  – концентрация соли в фильтрате.

Накопление солей у поверхности мембраны вызывает диффузионный поток соли в обратном направлении: от мембраны в объем раствора, который в соответствии с законом Фика составляет:  $D \cdot dC/dx$ , где  $D$  – коэффициент диффузии;  $dC/dx$  – коэффициент концентрации, показывающий изменение концентрации  $C$  в зависимости от расстояния от поверхности мембраны  $x$ .

Стационарное состояние, при котором поток растворенного вещества к мембране равняется сумме двух потоков: потоку растворенного вещества через мембрану и диффузионного потока, описывается уравнением:

$$J \cdot C + D \cdot dC/dx = J \cdot C_\phi$$

Интегрируя уравнение при граничных условиях:

$$x = 0 \quad C = C_M;$$

$$x = \delta \quad C = C_\phi.$$

$$\int_{C_M}^{C_\phi} D \frac{dC}{Dx} = \int J(C_\phi - C)$$

получаем:

$$\ln \frac{C_M - C_\phi}{C_\phi - C_\phi} = J \frac{\delta}{D}$$

$$\frac{C_M - C_\phi}{C_\phi - C_\phi} = \exp\left(J \frac{\delta}{D}\right)$$

Отношение коэффициента диффузии к толщине пограничного слоя называется коэффициентом массопереноса  $k$ :

$$k = D / \delta$$

$$\frac{C_m - C_\phi}{C_s - C_\phi} = \exp\left(\frac{J}{k}\right)$$

Отношение  $C_m/C_s$  называется уровнем концентрационной поляризации и обозначается буквой  $\Gamma$ .

Последнее уравнение является основным уравнением концентрационной поляризации, отражая ее природу: гидродинамика в аппаратах определяется коэффициентом  $k$ , а свойства мембраны – величиной  $J$ .

Коэффициент массопереноса  $k$  в значительной степени зависит от гидродинамических условий: скорости потока над мембраной ( $v$ ), коэффициента диффузии растворенного вещества ( $D$ ), вязкости жидкости, а также от размеров и формы мембранного аппарата.

Уровень концентрационной поляризации можно снизить двумя путями: изменить величину потока  $J$  или коэффициент массопереноса  $k$ .

Параметр  $k$  определяется, как показано выше, коэффициентом диффузии и скоростного потока. Значение коэффициента диффузии увеличить нельзя, но можно увеличить скорость движения раствора вдоль мембраны, либо за счет изоляции формы и размеров модуля, снижая длину модуля или увеличивая его гидродинамический диаметр.

Например, для увеличения скоростей используется переход от ламинарного режима к турбулентному. Профили скоростей, присущих каждому из режимов, показаны на рис. Для установившегося ламинарного течения характерен параболический концентрационный профиль по сечению, а при турбулентном сечении скорость постоянна по всему сечению и только в пограничном слое вблизи стенок скорость понижена.

Кроме увеличения скорости течения для улучшения массопереноса можно «разрушить» пограничные слои с помощью турбулизаторов – сетчатых вставок в канал.

### **Параметры процесса**

Поток растворителя (воды) выражается уравнением

$$J_w = A(\Delta P - \Delta \Pi),$$

где  $A$  – константа проницаемости

Поток воды зависит от эффективной разницы давлений.

При стационарном режиме уравнения баланса масс можно записать в виде:

$$\text{по воде: } Q_u = Q_\phi + Q_{\text{конц}},$$

$$\text{по солям: } Q_u \cdot C_u = Q_\phi \cdot C_\phi + Q_{\text{конц}} \cdot C_{\text{конц}},$$

откуда:

$$C_{\text{конц}} = \frac{C_u - \alpha C_\phi}{1 - \alpha}, \quad \alpha = \frac{Q_\phi}{Q_u},$$

где  $Q_u$  – выход по фильтрату.

Концентрирование в модуле происходит непрерывно. Представим себе, что концентрация исходной воды на выходе из камеры равна  $C_u$ , а соответствующая концентрация пермеата –  $C_\phi$ . Таким образом:

$$C' = \frac{C_u - \alpha' C_\phi}{1 - \alpha'}$$

Средняя концентрация фильтрата (при  $\alpha$ , изменяющемся от 0 до  $\alpha'$ ) может быть выражена как:

$$C_\phi' = \frac{1}{\alpha'} \int (1 - R) c' d\alpha'$$

Интегрирование от 0 до  $S$  и от  $C_u$  до  $C_k$  дает:

$$C_k = C_u (1 - \alpha)^{-R}$$

$$\text{и } C_\phi = C_u (1 - R) (1 - \alpha)^{-R}$$

Уравнение показывает, как концентрация солей в концентрате и фильтрате зави-

сят от выбранной величины  $\alpha$  и величины  $R$ .

### ***Мембраны и аппараты для обратного осмоса***

Важным классом мембран для обратного осмоса являются эфиры целлюлозы, в частности, диацетат целлюлозы и триацетат целлюлозы. Эти материалы продемонстрировали хорошую эффективность обессоливания, и до сих пор продолжают применяться на ряде объектов. Однако, ацетатные мембраны отличаются невысокой стабильностью: низкая химическая стойкость, температуре и бактериальному загрязнению.

Среди других материалов, используемых для обратного осмоса, выделяются ароматические полиамиды. Эти материалы также обладают высокой селективностью по отношению к солям. Для этих полимеров характерно наличие амидной группы (-CO-NH-). Главным недостатком полиамидов является их чувствительность к свободному хлору (Cl<sub>2</sub>), который вызывает разрушение амидной группы.

Два основных типа мембран: ассиметричные мембраны и композитные мембраны.

Современные разработки в области мембран ведутся с целью расширения области применения мембран, повышения их эффективности, надежности, стойкости к загрязнениям.

Ведутся работы по модификации поверхности мембран с целью уменьшения их загрязнения. Например, коллоидные и взвешенные глинистые частицы имеют поверхностный заряд. Изменение величины поверхностного заряда влияет на степень адгезии загрязнений к поверхности мембраны. Органические вещества, образующие цветность, адсорбируются на поверхности мембраны.

Для того, чтобы получить эффект очистки (опреснения) с помощью мембраны, мембраны должны быть помещены в аппарат, работающий под давлением. Основными компонентами аппарата являются:

1. Мембрана.
2. Поддерживающий слой (дренаж) для сбора и отвода очищенной воды.
3. Сепаратор – турбулизатор для образования канала и турбулизации потока.
4. Канал для потока
5. Устройства для ввода исходной воды, отвода концентрата и очищенной воды.
6. Напорные корпуса.

В зависимости от конструктивных особенностей установки, определяемых расчетом, а также исходя из заданных требований по количеству и качеству воды, аппараты могут соединяться последовательно или параллельно.

Основные требования, предъявляемые к мембранным аппаратам при их конструировании, это:

- безопасность работы при превышении рабочего давления;
- минимальные потери напора;
- отсутствие внешних и внутренних течей;
- удобство проведения химических промывок.

### **Рулонные элементы**

Рулонные элементы являются в настоящее время наиболее распространенной конструкцией. За многие годы конструкция многократно совершенствовалась с целью улучшить геометрию каналов и потокораспределение, испытывались новые сепараторы-турбулизаторы, дренажные материалы, клеи и т.д.

Рулонные элементы (Рис. 10) изготавливаются из плоских мембран, которые оборачиваются вокруг перфорированной трубки для сбора очищенной воды. Мембраны склеиваются в «пакеты», которые приклеиваются одной кромкой к перфорированной фильтрующей трубке и оборачиваются вокруг нее. Каждый пакет состоит из двух листов

мембран, между которыми проложена специальная дренажная ткань для сбора и отвода фильтрата, а края пакета проклеены специальным эпоксидным клеем. Клей наносится по краям мембран в процессе закручивания «пакетов». Вокруг фильтратоотводящей трубки. Между «пакетами» прокладывается сепараторная сетка, которая обеспечивает прохождение потока исходного раствора между мембранами. Таким образом, канал для прохождения обессоливаемой воды, образуется сепараторной сеткой, проложенной между двумя мембранами, играющей роль также и турбулизатора потока.

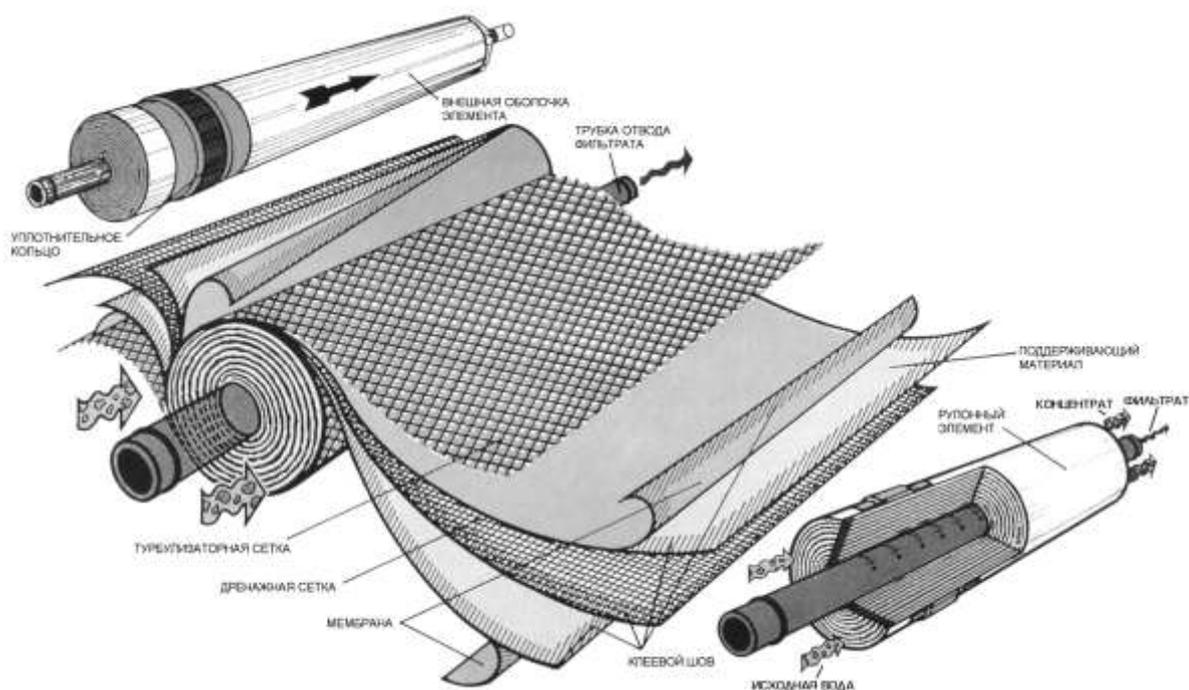


Рис. 10. Устройство рулонного элемента

Обессоленная вода проходит через мембрану внутрь «пакета» и, проходя по дренажному слою, по спирали проходит к центральной фильтратоотводящей трубке, собирается в ней через перфорированные отверстия и выводится из аппарата.

После «закручивания» рулонного элемента его оборачивают специальной пленкой или наносят стеклопластиковое покрытие для придания ему механической прочности. После того, как скрепляющий клей твердеет, края элемента ровно обрезают.

Рулонные элементы помещают в напорные корпуса, от одного до семи элементов друг за другом. Существуют разнообразные конструкции для крепления элементов в напорном корпусе. Каждый отдельный элемент обычно рекомендуется помещать в корпусе установки таким образом, чтобы соотношение количества обессоленной воды, прошедшей через мембраны (фильтрата) и исходной воды, поступающей в аппарат, в единицу времени было 1:10. Это определяется гидродинамическими характеристиками мембран и явлением концентрационной поляризации, уровень которой должен быть сведен к минимуму. Поэтому, для того, чтобы в промышленных установках обеспечить соотношение расходов фильтрата и концентрата на уровне 1:1,5 или 1:2, мембранные аппараты компонуются таким образом, что путь воды составляет до 15 м.

Фильтрат со всех элементов собирается в общий трубопровод. Рулонные элементы оказались наиболее удобными в эксплуатации. Элементы легко подвергать химической регенерации (промывке), легко производить замену элементов в установке. Конструкции и размеры элементов унифицированы, поэтому возможно покупать элементы одинаковых типоразмеров от различных производителей.

### ***Осаждообразование в мембранных аппаратах***

С первых шагов внедрения мембранных установок обнаружилась проблема образования на мембранах осадков различных веществ, содержащихся в обрабатываемой воде. Поэтому необходимым условием работы любой мембраной установки является тщательная предочистка, позволяющая предотвратить осадкообразование на мембранах.

Основными видами осадков на мембранах являются:

1. осадки малорастворимых в воде солей (карбонат кальция, сульфат кальция, силикат кальция)
2. осадки взвешенных и коллоидных веществ (гидроокись железа, частицы глины, ила, коллоидная гидроокись алюминия)
3. осадки биологического происхождения
4. осадки высокомолекулярных органических веществ (гуминовых и фульвокислот, образующих цветность).

Кроме того, на композитные и полиамидные мембраны разрушительное действие оказывает свободный хлор.

Для удаления загрязнений из воды или предотвращения их образования на мембранах используется ряд технологических процессов и соответствующих аппаратов (сооружений).

Технологическая схема предварительной очистки состоит из ряда сооружений, через которые последовательно проходит исходная вода.

Уровень содержания в воде коллоидных и взвешенных веществ определяется индексом плотности осадка, называемому SDI (Silt Density Index). Индекс SDI определяется с помощью специального прибора. Значение индекса SDI определяется как отношение времени, за которое профильтруется 500 мл исходной воды через ячейку с микрофильтром с размером пор 0,45 микрона, и времени, за которое тоже количество воды профильтруется через ячейку через 15 минут постоянной работы ячейки при постоянном давлении 1 бар.

Необходимое значение SDI для воды, поступающей на установку обратного осмоса, устанавливается не более 3. Эксплуатировать системы при значении индекса SDI более 5 не допускается.

Индекс SDI не учитывает образование на мембранах осадков малорастворимых в воде солей, а также растворенных органических соединений. Однако индекс SDI до сих пор остается, благодаря простоте, эффективной экспресс - методикой для контроля коллоидных загрязнений. Особенно важен контроль качества предочистки исходной воды при обработке поверхностных вод, содержащих цветность, взвешенные и коллоидные вещества, бактериальные загрязнения.

Для достижения требуемых значений SDI поверхностные воды подвергаются предочистке, как правило, с применением коагулянтов и флокулянтов, с последующим фильтрованием.

Из солей, плохо растворимых в воде, наиболее опасны (в порядке возрастания): карбонат кальция, сульфат кальция, силикатные осадки, сульфат бария, сульфат стронция, фторид кальция.

Карбонат кальция – наиболее часто встречающийся в практике обратного осмоса тип осадка. Концентрация карбоната кальция, двуокиси углерода, кальций – иона и бикарбонат – иона связаны следующим уравнением:



Выпадение карбоната кальция происходит при превышении концентраций ионов кальция и бикарбонат – ионов, снижение концентрации двуокиси углерода, а также при увеличении значений pH.

Предотвращение образования карбоната кальция на мембранах включает следующие мероприятия:

1. Снижение содержания бикарбонат-иона с помощью дозирования кислоты в исходную воду.

2. Снижение концентраций кальций-иона с помощью умягчения исходной воды – ионообменного или реагентного.
3. Использование ингибирующих веществ, дозируемых в исходную воду и уменьшающих интенсивность образования осадка карбоната кальция.

Выбор методов предотвращения карбонатных отложений часто зависит от типа и материала мембран, а также определяется экономическими соображениями.

Другой вид осадков малорастворимых в воде солей – сульфат кальция (гипс) представляет серьезную проблему при опреснении соленых вод с высоким содержанием сульфат-ионов. Основным требованием по предотвращению образования осадка сульфата кальция является непревышение пределов растворимости по сульфату кальция в концентрате установок.

Значение термодинамической константы растворимости  $K_{sp}$ , характеризующее растворимость гипса при данных условиях, выражается как произведение равновесных концентраций ионов  $[Ca^{2+}]$  и  $[SO_4^{2-}]$ . Значение  $K_{sp}$ , выраженное в  $(\text{моль/л})^2$ , определяется в зависимости от температуры и ионной силы воды. Для расчетов растворимости сульфата кальция в многокомпонентных растворах, используются уравнения для вычисления коэффициентов активностей ионов и констант диссоциаций.

Условия невыпадения осадка сульфата кальция – «степень насыщения» концентрата по сульфату кальция, соответствующая квадрату значения кратности концентрирования исходной воды в аппарате, определяется уравнением:

$$CH_{CaSO_4} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{SO_4^{2-}}}{PP_{CaSO_4}},$$

где  $CH_{CaSO_4}$  – «степень насыщения»;  $[Ca^{2+}]$  и  $[SO_4^{2-}]$  – концентрации, соответствующие данной кратности концентрирования;  $f_{Ca^{2+}}$ ,  $f_{SO_4^{2-}}$  – коэффициент активности.

#### Применение ингибиторов осадкообразования для предотвращения осадков сульфата и карбоната кальция

Описанные выше технологии предотвращения осадков малорастворимых в воде солей, основанные на подкислении воды и ее умягчении, требуют достаточно высоких затрат, как капитальных, так и эксплуатационных. В настоящее время проблема таких осадков решается с помощью дозирования в исходную воду ингибиторов – органических полимеров, присутствие которых в исходной воде замедляет процесс образования отложений.

Ингибиторы дозируются в очень малых количествах – от 3 до 10 мг на 1 литр исходной воды, при этом дают очень высокий эффект замедления образования осадка. При этом срок непрерывной эксплуатации мембранных установок составляет 500 – 2000 часов. По истечении этого срока необходимо провести химическую регенерацию мембран, заключающуюся в растворении отложений специальными растворами.

Первым используемым для обратноосмотических установок ингибирующим веществом были полифосфаты, гексаметафосфат натрия (ГМФН) и триполифосфат натрия (ТПФ). Гексаметафосфат натрия представляет собой полифосфат.

В настоящее время разработан целый ряд ингибиторов, эффективных для обратноосмотических установок. Продолжаются работы по синтезу новых ингибиторов, их подбору и испытаниям.

Основные распространенные классы ингибирующих веществ, это полифосфаты, полимеры на основе акриловой кислоты (полиакрилаты), поликарбоксилаты, фосфонаты (полимеры на основе фосфорной кислоты и ее солей). Смеси поликарбоксилатов и фосфонатов, а также сополимеры сульфоновой и акриловой кислоты.

На ингибирующую способность влияет состав функциональных групп (например, у полиакриловой кислоты карбоксильные группы заменены на аминоксильные, сульфонатные, соли малеиновой кислоты и другие).

Механизм действия ингибиторов основан на адсорбции полимера на поверхности и «подавлении» ингибитором активных точек роста кристаллической решетки, замедляя рост кристаллов. Любой процесс кристаллизации состоит из двух фаз: фаза образования зародышей кристаллов из пересыщенных растворов и фаза кристаллического роста. При наличии ингибитора в исходной воде снижает скорость образования зародышей и скорость их дальнейшего роста.

### **Установки обратного осмоса**

Дизайн установки зависит от ее назначения и заданных параметров: производительности, выхода фильтрата, а так же типа аппаратов, и их конфигурации. Главной частью установки является мембранный модуль, представляющий собой один или несколько (до 7) рулонных элементов, помещенных в напорный корпус.

Задача инженера – собрать модули таким образом, чтобы получить оптимальное распределение потоков, соответствующее минимальному гидравлическому сопротивлению и минимальной степени концентрационной поляризации.

Для выбранного типа модуля и типа мембран, главным параметром его работы является скорость транзитного потока, или величина расхода концентрата, соответствующая минимальной степени концентрационной поляризации.

Распределение потоков в установке является важным фактором, определяющим надежность последующей эксплуатации.

В установках обратного осмоса используются две базовые конфигурации потоков:

- 1) прямоточная системы;
- 2) система с рециркуляцией.

В прямоточной системе очищаемая вода проходит через мембранные модули. По мере продвижения воды от входа к выходу из модуля расход транзитного потока концентрата уменьшается. Для того, чтобы снизить опасность развития концентрационной поляризации, используется многоступенчатая схема подключения модулей «елочкой» (рис. 11). При такой конфигурации система спроектирована так, чтобы скорость потока в аппаратах была одинаковой. Для таких систем характерно то, что общая длина пути достаточно велика, что сказывается на величине гидравлического сопротивления.

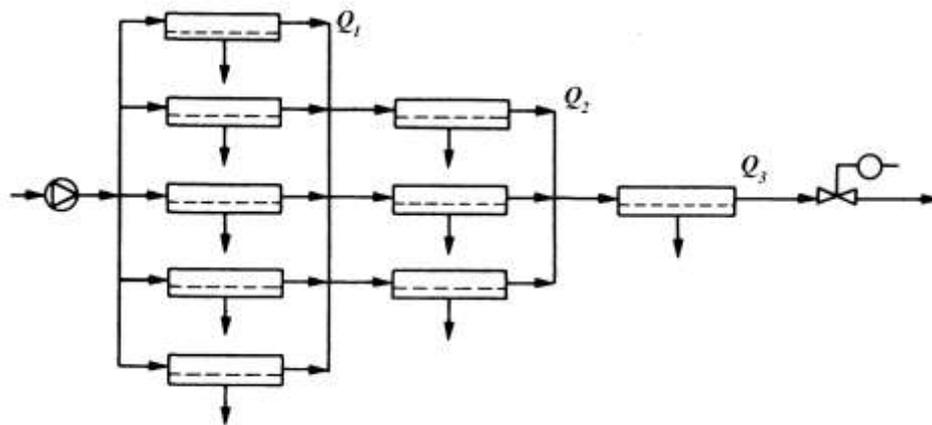


Рис. 11. Коническая каскадная однопроходная схема («елочка»).

В случае рециркуляционной системы, концентрат с заданным высоким расходом проходит через аппарат, и основная часть концентрата возвращается в голову установки, а часть концентрата идет на сброс. Схема с рециркуляцией обычно используется в небольших установках, состоящих из 1-2-х модулей, где невозможно организовать многоступенчатую прямоточную схему.

### **Расчет установок**

В настоящее время различными фирмами изготавливаются и поставляются в го-

товом виде установки различной производительности, с уже заданными параметрами, обычно от 0,5 до 50 м<sup>3</sup>/час. Однако при проектировании крупных систем 200–1000 м<sup>3</sup>/час конфигурации систем подбираются индивидуально.

Для расчета установок используются компьютерные программы, позволяющие для выбранного типа мембран и аппаратов на их основе получить:

- 1) Производительность фильтра и химический состав фильтра в зависимости от состава исходной воды.
- 2) Для выбранного типа аппаратов, заданной величины  $\alpha$ , проверить выбранную конфигурацию, получить состав фильтра и величину рабочего давления, расход насоса.
- 3) Определить эксплуатационные параметры, уровень концентрационной поляризации, состояние системы – индексы стабильности.

Выбрать марку и тип мембранного элемента для использования в установках. Используются паспортные характеристики мембранных аппаратов (площадь мембран, селективность, производительность при заданной величине рабочего давления).

В зависимости от величины общего солесодержания исходной воды производительность аппаратов уменьшается.

Количества параллельно работающих аппаратов подбирают, исходя из требуемого минимального соотношения потоков фильтра и концентрата аппаратов 1:5. Эти требования определяются необходимостью поддержания скоростного режима в аппаратах во избежание развития концентрационной поляризации.

Расчет блока начинают с последних по ходу движения жидкости аппаратов последней ступени. Такой метод получил название расчета «елочкой». Выбрав длину корпусов, зная расход концентрата, можно определить количество параллельно работающих на последней ступени.

Обычно количество ступеней назначают: две для  $\alpha = 0,5$  и три для  $0,5 < \alpha < 0,75$ .

## Лекция № 5

### Электромембранные методы

Среди электромембранных методов, движущей силой которых является электрический перенос ионов, наибольшее развитие в нашей стране в 1960-1980-х годах получил метод электродиализа. Электродиализ – метод опреснения воды, позволяющий в электрическом поле произвести разделение солевых растворов на разбавленный раствор (диализат) и концентрированный раствор (рассол) за счет переноса ионов в электрическом поле. Энергетические затраты на перенос ионов определяются законом Фарадея и составляют намного меньшие величины, чем затраты на изменение агрегатного состояния вещества, как в случае выпарки. Поэтому метод электродиализа считался особенно перспективным в 70-80-х годах прошлого века для применения в схемах опреснения и обессоливания воды, и даже в системах ХВО ТЭЦ. Однако появление и развитие метода обратного осмоса – более простого и энергетически выгодного, практически вытеснило электродиализ из систем водоподготовки. В последнее время в системах водоподготовки начинает широко использоваться новая разновидность технологии электродиализа – электродеионизация.

#### *Электродиализ*

В настоящее время ЭД сильно вытеснен обратным осмосом – процессом более доступным и экономически выгодным. Однако в отечественной и мировой практике ЭД продолжает использоваться при подготовке питьевой воды в сельхозводоснабжении, небольших установках благодаря надежности и простоте.

Большие перспективы приобретает электрохимический процесс – E-cell, или ЭД с

заполнителем. Камеры ЭД аппаратов заполняются ионообменными смолами, регенерация которых происходит за счет электрического переноса ионов в электрическое поле. Такой процесс позволяет получать сверхчистую воду, не используя фильтры ФСД и не тратя кислоту и щелочь на их регенерацию.

Принцип действия процесса электродиализа показан на рис. 12. Между катодом и анодом помещаются катионообменные и анионообменные мембраны. При наложении разности потенциалов положительно заряженные ионы начинают двигаться к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду. При этом катионы не могут проходить через отрицательно заряженную мембрану, а анионы – проходят свободно. Аналогично, анионы задерживаются положительно заряженными мембраной, а катионы проходят через нее. Таким образом, в камерах, образованных отрицательно и положительно заряженными мембранами, раствор концентрируется, и раствор разбавляется (обессоливается).

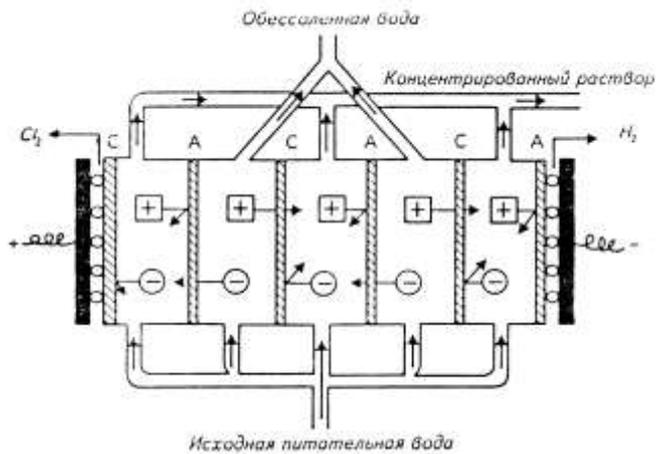
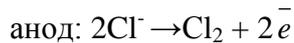
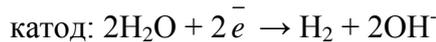


Рис. 12. Электродиализный процесс обессоливания:

А – анионоактивная мембрана;  
С – катионоактивная мембрана.

В приэлектродных камерах осуществляется электролиз. При этом на отрицательно заряженном катоде выделяется водород ( $H_2$ ) и гидроксид – ионы ( $OH^-$ ), а на положительно заряженном аноде выделяются хлор ( $Cl_2$ ), кислород ( $O_2$ ), в соответствии с реакциями:



Сила тока, переносимого через камеры электродиализного аппарата, определяется выражением:

$$I = Z \cdot F \cdot Q \cdot \Delta C / e$$

где  $Z$  – валентность иона;  $F$  – число Фарадея (количество электричества, необходимое для переноса 1 г-экв. солей, равно 96500 кулонов);  $Q$  – скорость потока;  $\Delta C$  – разность концентраций исходной и обессоленной воды;  $E$  – эффективность.

Сила тока связана с разностью потенциалов  $E$  в соответствии с законом Ома:

$$E = I \cdot R,$$

где  $R$  – общее сопротивление мембранной камеры, равно сопротивлению одной ячейки  $R_{я}$ , умноженному на число таких ячеек  $N$ :

$$R = R_{я} \cdot N.$$

В свою очередь сопротивление одной ячейки представляет собой сумму сопротивлений:

$$R_{я} = R_A + R_d + R_k + R_p$$

где  $R_A$  – сопротивление анионообменной мембраны;  $R_d$  – сопротивления диализной камеры;  $R_k$  – сопротивление катионообменной мембраны;  $R_p$  – сопротивление рассольной камеры.

Разность потенциалов, которая должна быть приложена к электродам для осуществления процесса, определяется общим сопротивлением мембранной ванны и величиной плотности тока. Увеличение плотности тока приводит к увеличению числа перенесенных ионов. Однако плотность тока нельзя увеличивать.

Главным недостатком процесса электродиализа является концентрационная поляризация, или «жесткая» поляризация, которая ограничивает величину плотности тока.

#### «Жесткая» поляризация

Причиной явления концентрационной поляризации при электродиализе является различия в скоростях переноса ионов через мембрану и через раствор.

На рис. 13 показан профиль концентрационной поляризации. При наличии напряжения на электродах положительно заряженных ионы (катионы) движутся слева направо в направлении катода. Так как перенос через мембрану происходит быстрее (сопротивление мембраны значительно ниже сопротивления водного раствора), чем внутри пограничного слоя в растворе, то концентрация катионов на входе в мембрану снижается, в то время как на выходе из мембраны в примембранном слое будет наблюдаться повышение концентрации. Вследствие установления в примембранном слое градиента концентраций возникает диффузионный поток. При достижении стационарного состояния устанавливается определенный концентрационный профиль.

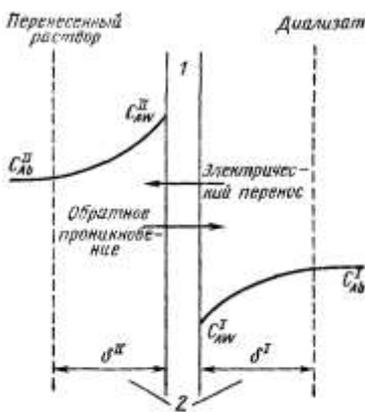


Рис. 13. Концентрационная поляризация в электродиализе: 1 – мембрана; 2 – граничный слой.

Поток катионов через мембрану, вызванный разностью электрических потенциалов, определяется уравнением:

$$J_m = \frac{t_m I}{zF}$$

где  $t_m$  – число переноса ионов в мембране;  $I$  – сила тока.

При увеличении разности потенциалов плотность тока будет увеличиваться и, как следствие, концентрация катионов в примембранном слое будет уменьшаться. По мере приближения концентрации катионов у поверхности мембраны к нулю достигается предельная плотность тока  $I_{пред}$ :

$$I_{пред} = \frac{zDFC_D}{\delta(t_M - t_D)}$$

Дальнейшее увеличение разности потенциалов на электродах не будет приводить к увеличению потока катионов. Из уравнения видно, что предельная величина плотности тока зависит как от концентрации ионов, так и от толщины пограничного слоя. Для уменьшения эффекта поляризации необходимо уменьшить толщину пограничного слоя, в связи с этим особую важность приобретают конструкции и геометрия каналов, в частности, типы сепараторов – турбулизаторов, гидродинамические условия.

В процессе электролиза перенос ионов осуществляется при протекании через камеры аппаратов постоянного электрического тока при разности потенциалов на электро-

дах.

### Мембраны для электродиализа

Для того чтобы осуществить разделение раствора (опреснить воду), используют ионообменные мембраны, селективные по отношению к различным ионам, осуществляющие перенос либо катионов, либо анионов.

К ионообменным мембранам предъявляются два главных требования: высокая электропроводность и высокая селективность – высокая проницаемость для одних ионов и высокое диффузионное сопротивление для ионов с противоположным знаком заряда.

Кроме того, мембраны должны обладать высокой механической прочностью, небольшой степенной набухания.

Ионитовые мембраны изготавливаются из ионообменных смол – ионитов, представляющих собой нерастворимые в воде органические высокомолекулярные кислоты (катиониты) или основания (аниониты), активные группы которых способны к ионному обмену в растворах.

Благодаря наличию ионных групп полимер «набухает» в воде, при этом мембраны изменяют линейные размеры, чтобы предотвратить значительное набухание, необходима «сшивка» полимера.

Матрица мембраны содержит неподвижные заряженные группы, заряд которых при помещении ионита в раствор электролита уравнивается зарядами находящихся в растворе противоионов, способных к обмену. Чем больше в единице обмена ионита содержится фиксированных активных групп, тем больше обменная способность ионита и тем выше селективность ионитовой мембраны.

Перенос электричества в мембранах из раствора в мембрану и из мембраны в раствор с противоположной стороны. Перенос ионов в ионите происходит за счет подвижных противоионов, поэтому чем выше удельная обменная способность ионита, выше его электропроводность.

Способность ионитовой мембраны проводить электрический ток характеризуется ее удельной электропроводностью, представляющей собой электропроводность мембраны площадью  $1 \text{ см}^2$  и толщиной  $1 \text{ см}$ . Иногда для характеристики электропроводности мембраны употребляют величину ее поверхностной электропроводности, т.е. электропроводности мембраны площадью  $1 \text{ см}^2$  и толщиной, равной фактической толщине данной мембраны. Удельная электропроводность имеет размерность  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , поверхностная электропроводность  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Существуют два различных типа ионообменных мембран – гетерогенные и гомогенные.

В настоящее время в практике опреснения воды методом электродиализа применяются аппараты конструкции фильтр-пресс. Они представляют собой сборку из чередующихся камер дилуата и рассола, разделенных катионитовыми и анионитовыми мембранами, между которыми находятся рамки из диэлектрика. Толщина рамки определяет толщину камеры.

Каналы для подвода и отвода воды в камерах образованы с помощью отверстий в рамках.

Анод, и катод аппарате укрепляются в торцевых плитах. Через отверстия в плитах «пропущены» стяжные болты, с помощью которых происходит снятие конструкций. Уплотнение всей сборки происходит по площади соприкосновения поверхностей рамок и мембране (рис. 14).

Вся сборка находится в электрическом поле постоянного тока между парой электродов, расположенных по торцам аппарата.

Рамки прокладочного типа образуют внешние стенки камеры (рис. 14). Между мембранами во избежание их соприкосновения помещаются прокладки, вкладываемые в рамку. Эти прокладки представляют собой сетки пространственного плетения. Сетки из-

готовавливают из поливинилхлорида, полиэтилена и других материалов – диэлектриков. Конфигурация плетения сетки должна быть такова, чтобы она могла поддерживать мембраны и хорошо турбулизировать поток жидкости при минимальном экранировании поверхности мембран. Поэтому прокладки в рамках называют «сепараторами – турбулизаторами».

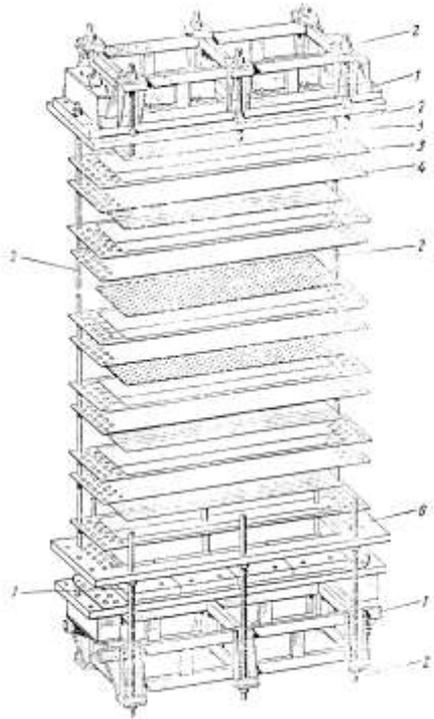


Рис. 14. Беспакетная ванна опреснительной электро-диализной установки: 1 – нажимная плита; 2 – стяжные болты; 3 – рамки; 4 – ионитовые мембраны; 5 – сепараторы; 6 – промежуточная камера; 7 – катод.

Помещенный в полость корпусной рамки «сепаратор - турбулизатор» увеличивает электрическое сопротивление камеры как за счет замещения или определенного объема жидкости, так и за счет пути, проходимого электрическим током. Это характеризуется коэффициентом увеличения электрического сопротивления Сепараторов. Кроме того, «сепаратор-турбулизатор» увеличивает гидравлическое сопротивление канала, что также характеризуется коэффициентом увеличения гидравлического сопротивления.

Количество рабочих ячеек, размещенных между парой электродов зависит от конструктивных параметров аппарата, свойств мембран, солесодержания опресняемой воды и величины напряжения. Эти параметры определяются при расчете установок.

Учитывая трудности сборки аппаратов с большим количеством рабочих ячеек, их количество обычно не превышает 150 – 250 штук.

Электродиализные аппараты подразделяются на горизонтальные и вертикальные в зависимости от направления электрического поля.

Существенным достоинством аппаратов с горизонтальным направлением электрического тока является беспрепятственное удаление газов из рабочих камер за счет всплывания пузырьков и уноса в восходящем потоке.

Катоды и аноды опреснительных аппаратов изготавливаются из стойких к окислению сильными окислителями материалов. Из известных материалов достаточной устойчивостью обладают платина, магнетит и графиты высокой плотности. Также применяются электроды из платинированного титана с толщиной платинового покрытия 1-3 микрона.

Процесс опреснения воды методом электродиализа может быть осуществлен по одной из рассмотренных ниже схем.

#### а) Прямоточная

В прямоточных опреснительных установках солесодержание опресненной воды снижается от исходного до заданного за один проход воды через установку.

Дилуат и рассол проходят параллельными потоками через один или несколько последовательно установленных аппаратов (ступеней). Эта схема, как правило, применяется в тех случаях, когда расходы дилуата и рассола равны (при кратности концентрирования  $K=2$ ).

**б) Прямоточная схема с рециркуляцией рассола**

В таких установках диализат и рассол проходят параллельными потоками через несколько последовательно установленных аппаратов (ступеней) с равными расходами. Для поддержания оптимальной концентрации рассола осуществляется его рециркуляция. Эта схема рекомендуется для крупных опреснительных установок. В каждой из ступеней опреснения может быть установлено по несколько параллельных аппаратов.

**в) Циркуляционно-порционная схема**

Диализат и рассол прокачиваются циркуляционными насосами через один или несколько параллельно установленных аппаратов с возвратом в циркуляционные емкости. Работа установки осуществляется до тех пор, пока солесодержание диализата не снизится до заданной величины. Затем опресненная вода выдается потребителю, а циркуляционный насос диализата переключается на вторую емкость, предварительно заполненную исходной водой.

Концентрация рассола в циркуляционной емкости определяется величиной допустимой кратности концентрирования исходной воды и поддерживается на постоянном уровне за счет непрерывной продувки и восполнения его убыли в емкости рассола исходной водой.

**г) Циркуляционная схема непрерывного действия**

Эта схема аналогична предыдущей, однако в ней отсутствуют циркуляционные емкости, а исходная вода подается непосредственно во всасывающие линии циркуляционных насосов дилуата и рассола. В дилуатном тракте исходная вода разбавляется частью опресненной воды, вытесняя остальную часть потребителю. В рассольном тракте исходная вода разбавляет циркулирующий рассол до концентрации, определяемой величиной допустимой кратности концентрирования, и вытесняет часть концентрированного рассола, идущего на сброс.

К числу достоинств циркуляционных схем следует отнести:

- возможность использования при любом солесодержании исходной воды одного аппарата.
- простота регулирования глубины опреснения.

***Электродеионизация***

Электродеионизация – процесс, совмещающий в себе преимущества электродиализа и ионного обмена. Этот процесс разработан для проведения глубокого обессоливания воды и использования как альтернатива ионообменным фильтрам смешанного действия.

Сущность процесса заключается в том, что ионообменную смолу помещают в камеры электродиализного аппарата, для увеличения глубины обессоливания. Как уже говорилось выше, основной недостаток электродиализного процесса заключается в трудности достижения глубокой степени обессоливания воды, что объясняется явлением «жидкой» поляризации. В дилуатных камерах электродиализной ячейки при низких концентрациях ионов солей прекращается перенос заряда, и достигнуть меньшей концентрации солей практически невозможно.

Однако, если в дилуатные камеры поместить зерна катионита и анионита, катионы и анионы солей будут обмениваться на ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , при этом катионы и анионы переходят в иониты, а ток переносится ионами  $H^+$  и  $OH^-$ .

При этом в электрическом поле происходит диссоциация молекул воды на ионы  $H^+$  и  $OH^-$ . Присутствие в виде этих ионов вызывает обмен ионов  $H^+$  на катионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ , и  $OH^-$  на анионы  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ . Переходящие в раствор ионы солей, двигаясь в электрическом поле, переходят в камеры рассола, как в случае «классического» электродиализа.

Таким образом, при электродеионизации эффект обессоливания достигается благодаря ионному обмену, происходящему в камерах электродиализного аппарата. Благодаря процессу электродиализа происходит эффект регенерации ионитов образующимися за счет диссоциации воды ионами  $H^+$  и  $OH^-$

Как уже говорилось в главе, диссоциация воды происходит при недостатке ионов в растворе (при низкой концентрации ионов солей в дилуате). Из-за недостатка ионов солей переносящих заряд, ток переносится ионами  $H^+$  и  $OH^-$ , что вызывает дополнительную диссоциацию молекул воды.

В электродеионизационной ячейке при ее работе создается 2 зон, расположенные по ходу движения воды в камере:

Зона усиленного переноса (транспорта) и зона режима электрорегенерации.

Сильно-диссоциированные ионы ( $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) удаляются в первую очередь (зона усиленного переноса), слабо-диссоциированные ионы ( $SiO_3^{2-}$ ,  $Bo_3^{3-}$ ) удаляются по мере прохождения воды через канал камеры во второй зоне, где происходит также режим регенерации – перенос ионов  $H^+$  и  $OH^-$ .

При получении сверхчистой воды, необходимая сила тока определяется по формуле:

$$I = Q(C_{нач.} - C_{кон})F/\eta, \text{ где}$$

$F$  – число Фарадея;  $\eta$  – выход по току;

Величина выхода по току определяется как отношение теоретически полученного значения силы тока необходимой для обессоливания, и фактического значения силы тока:

$$\eta = 100 \cdot I_a, \%$$

При глубоком обессоливании в аппаратах электродеионизации ток переносится с помощью ионов солей, содержащихся в воде и ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , образующихся при диссоциации воды. Ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , переносимые под действием приложенного напряжения, вызывают электрохимическую регенерацию смолы. Таким образом, электроэнергия лишь частично используется на перенос солей (обессоливание воды), а в основном – на перенос ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Например, при величине выхода по току 25% и при силе постоянного тока 4А, только 1 ампер переносит ионы солей, а 3 ампера расходуются на перенос ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Обратная диффузия ионов (в противоположном переносу тока направлении) также вызывает снижение эффективности процесса. Для того, чтобы производить воду с электросопротивлением выше одного мегома, необходимо, учитывая значение коэффициента солевъема аппарата, подавать в аппарат воду с низким солесодержанием (менее 0,005 мг-экв/л) и проводить процесс при величине выхода по току менее 35%. В некоторых случаях, при необходимости удаления труднодиссоциированных ионов (силикатов и бора), используются значения величины выхода по току 5% и менее.

Изготовители оборудования ограничивают величину приложенного напряжения 600V, чтобы избежать затрат на дорогостоящие системы.

## Лекция 6

### Методы предочистки

Широко применяемые в водоподготовке технологии ионного обмена достаточно эффективны и надежны. Однако применение ионитов требует достаточно серьезного подхода к качеству подаваемой на установки ионного обмена воды.

Используемые ионообменные смолы чрезвычайно чувствительны к присутствию в воде ионов железа, меди и др., поскольку эти ионы «отравляют» иониты – остаются в матрице смолы и не удаляются с помощью регенераций. Пагубное воздействие на работу ионитов оказывают и присутствующие в воде органические вещества, в частности, гуминовые и фульвокислоты, образующие цветность. Для эффективной работы ионообменных

установок необходимо использование систем предочистки, позволяющих удалять из воды взвешенные вещества, определяющие мутность, снизить цветность, содержание железа и т.д.

Традиционно в системах ХВО ТЭЦ используются «классические» системы предочистки, использующие осветлители со взвешенным осадком (в которых совмещаются процессы коагуляции и реагентного известкового умягчения) и механические фильтры для удаления механических примесей (шлама) после осветлителей.

В последнее время в системах предочистки намечаются пути использования новых современных методов, в том числе мембранных – ультрафильтрации. Это вызвано, с одной стороны, невысокой эффективностью технологии коагуляции в случае, например, высокой цветности исходной воды.

С другой стороны, совершенствование технологий ионного обмена (переход на технологии с противоточной регенерацией) требует особо тщательной предочистки, снижения допустимого содержания взвешенных веществ в исходной воде до величины менее 1 мг/л, ограничения присутствия органических веществ. Для целей предочистки начинают применяться технологии ультрафильтрации, применяемые также и в питьевом водоснабжении и позволяющие добиться высокого качества очищенной воды по мутности, цветности, окисляемости и т.д.

Системы ультрафильтрации позволяют также добиться высокого уровня очистки по органическим веществам, СПАВ, маслам и др. загрязнениям. Поэтому применение комбинированных схем с использованием систем ультрафильтрации (например, при очистке вод спецпрачечных) позволяет уйти от использования в схемах сорбционных фильтров (с активированным углем и другими дорогостоящими сорбентами) вследствие их быстрого истощения и необходимости частых замен.

Как уже говорилось, поиск безреагентных технологий водоподготовки в системах ХВО, требует применения технологии обратного осмоса вместо технологий ионного обмена или в качестве замены I ступени ионного обмена. Системы обратного осмоса, наряду с высокой эффективностью, обладают серьезным недостатком – чрезвычайной чувствительностью к качеству очищаемой воды по содержанию взвешенных коллоидных и органических веществ. Это требует использования специальных систем эффективной предочистки. Как показал опыт внедрения установок обратного осмоса на объектах теплоэнергетики, использование традиционных схем предочистки (осветлителей и фильтров) не обеспечивает надлежащего качества исходной воды вследствие «проскоков» шлама, непрокоагулировавших загрязнений, органических веществ, образующих цветность и т.д. Поэтому технология ультрафильтрации имеет перспективы использования в технологиях подготовки добавочной воды ТЭЦ в качестве технологии предочистки.

### ***Методы предочистки***

Применяемые в схемах глубокого обессоливания воды катионита и анионита сорбируют из воды органические вещества, в результате чего емкость их поглощения растворенных ионов солей снижается. Сорбция носит практически необратимый характер, в результате чего аниониты «отравляются». Поэтому для защиты ионитов (особенно сильноосновных анионитов) от загрязнения органическими веществами вода перед обессоливанием должна тщательно очищаться от них.

Назначение систем предочистки – удаление веществ, которые вредно влияют на эффективность ионитов.

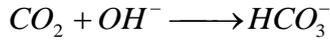
Для проведения очистки воды от взвешенных веществ, органических соединений, снижения ее цветности, используют методы коагуляции с использованием осветлителей со взвешенным осадком, и последующее фильтрованием.

На объектах энергетики при подготовке воды, поступающей в системы ионного обмена, коагуляцию воды сочетают с известкованием (умягчением известью). Одновременное проведение известкования и коагуляции в осветлителе позволяет осуществить

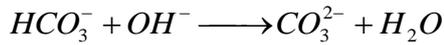
снижение щелочности, жесткости и сухого остатка, удалить взвесь, снизить содержание соединений железа, кремнекислоты, органических соединений и извести. Использование известкования обеспечивает большую эффективность работы систем ионного обмена.

При известковании воды происходит удаление карбонатной щелочности (декарбонизация) и снижение жесткости (умягчение).

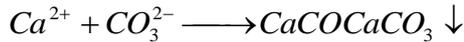
При добавлении в воду извести ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) происходит связывание растворенной в воде углекислоты с образованием бикарбонатных ионов:



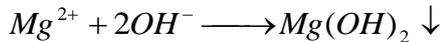
Далее бикарбонатные ионы переводятся в карбонатные:



Образующиеся карбонатные ионы реагируют с присутствующими в растворе ионами кальция, образуются карбонат кальция, который плохо растворим в воде:



Малорастворимая в воде гидроокись магния также образуется при реакции ионов магния и ионов гидроксила (при достаточной дозе извести):



Теоретический предел умягчения воды известкованием без ее подогрева определяется растворимостью карбоната кальция и гидроокиси магния. Растворимость карбоната кальция в воде при температуре 0 °С составляет 0,15 мг-экв/л, а при температуре 80 °С – 0,03 мг-экв/л.

Для ускорения процесса умягчения воды известь в воду вводят с некоторым избытком, вследствие чего вода после обработки может иметь величину остаточной жесткости и щелочности на уровне 0,5–1 мг-экв/л.

Для интенсификации осаждения образующихся при обработке воды известью осадков карбоната кальция и гидроокиси магния в воду вводят коагулянт. Поскольку процесс известкования ведется при высоких значениях рН (выше 9), соли алюминия в качестве коагулянта применять нельзя, т.к. они при высоких значениях рН образуются растворимые алюминаты. В качестве коагулянтов при известковании применяются соли железа:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ .

Дозы извести для декарбонизации воды зависят от соотношения в воде концентраций ионов кальция, магния и бикарбонатов-ионов. В случае, если концентрация в воде ионов кальция (выраженная в мг-экв/л) больше концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$ , то доза извести, будет расходоваться на перевод ионов  $\text{HCO}_3^-$  и углекислоты в ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также на образование гидроокиси железа при гидролизе коагулянта.

После известкования в воде будут присутствовать оставшиеся ионы кальция и магния.

Доза извести для данного случая декарбонизации воды может быть определена по формуле:

$$D_{\text{и}} = 28 \left[ \frac{(\text{CO}_2)}{22} + \frac{\text{HCO}_3^-}{61} + \frac{DK}{e} + 0.5 \right] \frac{100}{C_{\text{и}}}$$

Где:  $D_{\text{и}}$  – доза технической извести, мг/л;  $(\text{CO}_2)$  – содержание в исходной воде свободной углекислоты, в мг/л;  $(\text{HCO}_3^-)$  – концентрация в воде бикарбонат-ионов, мг/л;  $DK$  – доза коагулянта ( $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ) в пересчете на безводное вещество, в мг/л;  $e$  – эквивалентной вес активного вещества коагулянта;  $C_{\text{и}}$  – содержание  $\text{CaO}$  в применяемой извести, в %.

Если концентрация в воде ионов кальция меньше концентрации бикарбонат-ионов, то при добавлении извести произойдет осаждение всего кальция в виде  $\text{CaCO}_3$  и части гидроокиси магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Для полной декарбонизации потребуется доза извести, эквивалентная кальциевой

жесткости (для осаждения содержащегося в воде кальция в виде карбоната кальция), и доза составляющая величину  $2(\text{HCO}_3 - \text{Ca})$  для связывания оставшихся в воде бикарбонатов. Поскольку для перевода бикарбонатов в карбонаты потребуется доза равная  $(\text{HCO}_3 - \text{Ca})$ , оставшееся количество ионов гидроксила свяжет ионы магния и вызовет осаждение гидроокиси. Таким образом количество образующейся гидроокиси магния, в мг-экв/л будет равно разнице концентрации бикарбонат-ионов и кальция  $(\text{HCO}_3 - \text{Ca})$ .

Доза извести для проведения процесса декарбонизации для случая, когда концентрация бикарбонат-ионов больше концентрации кальций-ионов, определится из выражения:

$$Dn = 28 \left[ \frac{\text{CO}_2}{22} + 2 \frac{\text{HCO}_3^-}{61} - \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} + \frac{DK}{e} + 1 \right] \frac{100}{Cu}$$

Где  $\text{Ca}^{2+}$  – концентрация в исходной воде катионов кальция, в мг/л.

В связи с тем, что при известковании магний частично выпадает (1 мг-экв/л), чем в предыдущем случае.

Доза коагулянта, необходимая для улучшения процесса осаждения образующихся при известковании осадков карбоната кальция и гидроокиси магния, определяется по формуле:

$$Dk = 3\sqrt[3]{M}$$

где  $D_k$  – доза коагулянта в пересчете на безводное вещество, в мг/л;  $M$  – содержание в умягченной воде взвеси, мг/л.

Для случая, когда концентрация ионов кальция в воде больше концентрации карбонат ионов, величина  $M$  может быть подсчитана по формуле:

$$M = M_{\text{вх}} + 50 \frac{\text{CO}_2}{22} + 100 \frac{\text{HCO}_3}{61} + D_{\text{и}} \frac{100 - C}{100}, \text{ мг/л}$$

При концентрации ионов кальция в воде меньше концентрации карбонат-ионов, величина  $M$  составит:

$$M = M_{\text{вх}} + 50 \frac{\text{CO}_2}{22} + 100 \frac{\text{HCO}_3}{61} + 29 \left( \frac{\text{HCO}_3^-}{61} - \frac{\text{Ca}^+}{20} \right) + D_{\text{и}} \frac{100 - C}{100}$$

где  $D_{\text{и}}$  – доза технической извести, в мг/л;  $C$  – содержание  $\text{CaO}$  в извести, в %.

Процесс декарбонизации (известкования) проводят в осветлителях со взвешенным осадком типов ВТИ или ЦНИИ).

### Конструкции осветлителей и методы их расчета

Осветлители установок умягчения хорошо и стабильно работают только при поступлении в них воды с постоянной температурой. Резкое изменение температуры даже на  $1-2^\circ\text{C}$  вызывает появление конвекционных потоков, взмучивание слоя взвешенного осадка и вынос шлама. Для поддержания стабильной работы осветлителей обеспечивается плавное регулирование температуры с изменением ее в течение 1 ч не более чем на  $1^\circ\text{C}$ .

Механические фильтры, используемые для фильтрования воды после осветлителей, загружают дробленным антацитом. Кварцевый песок не используется в качестве фильтрующей загрузки в связи с тем, что при высоких значениях рН и температуры он может обогащать воду соединениями кремневой кислоты.

## Лекция 7

### Обработка охлаждающей воды

#### *Причины зарастания теплообменных аппаратов*

При эксплуатации систем водяного охлаждения часто наблюдается ухудшение работы теплообменных аппаратов вследствие появления на стенках аппаратов накипи, биологических обрастаний, коррозии металлических элементов систем и т.д. Образование слоя накипи на теплопередающих поверхностях вызывают ухудшение условий теплопередачи и, соответственно, снижают эффект охлаждения. Отложения на стенках аппаратов и труб вызывают также увеличение потерь напора при движении по ним воды и приводят к нарушению технологического режима теплообменных аппаратов. В большой степени нарушения работы теплообменных систем происходят из-за неудовлетворительного качества охлаждающей воды. Поэтому большое значение имеют методы обработки охлаждающей воды с целью предотвращения образования накипи, биологических обрастаний, коррозии аппаратов и труб, а также обеспечивающие оптимальные условия работы систем водяного охлаждения.

Ниже рассмотрены основные виды отложений в теплообменных аппаратах и причины их образования.

#### Отложения накипи на теплообменных поверхностях

Основным соединением, встречающимся в составе накипи в охлаждающих системах, является карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ .

Карбонат кальция образуется вследствие распада содержащихся в охлаждающей воде бикарбонат-ионов  $\text{HCO}_3^-$  под влиянием нагрева воды и потери растворенной углекислоты при разбрызгивании воды на градирнях и в брызгальных бассейнах.



Водный режим оборотных систем существенно отличается от режима прямоточных систем. Многократный нагрев оборотной воды и ее последующее охлаждение в градирнях приводит к интенсивному отложению на поверхности теплообменников карбонатных отложений.

Природные воды, в которых не происходит выпадение солей карбонатной жесткости при температуре 40–60°C, принято называть термостабильными.

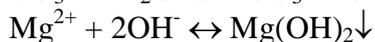
Карбонатная жесткость термостабильных вод не превосходит 2-3 мг-экв/л для оборотного водоснабжения и 4 мг-экв/л – для прямоточного.

Ограниченно термостабильные воды – природные воды, вызывающие карбонатные отложения только по мере накопления солей кальция в результате упаривания, имеющие карбонатную жесткость не более 4 мг-экв/л.

Нетермостабильные воды имеют величину карбонатной жесткости свыше 4 мг-экв/л, у которых при относительно небольшом нагревании сразу же наблюдается выпадение осадка  $\text{CaCO}_3$ .

Растворимость в воде карбоната магния  $\text{MgCO}_3$  значительно больше, чем карбоната кальция, поэтому карбонат магния составляет в накипи обычно не более 1% веса накипи и образуется в результате соосаждения с карбонатом кальция.

При высоких значениях pH воды (более 10), что может иметь место при обработке добавочной воды известью с целью снижения карбонатной жесткости, в состав отложений может входить гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Гидроксид магния – малорастворимое соединение, образующееся в результате гидролиза:



Сульфат кальция обладает сравнительно большой растворимостью и поэтому редко встречается в составе накипи в системах оборотного водоснабжения, за исключением тех случаев, когда происходит кипение воды на поверхностях охлаждения или при обработке воды большими количествами серной кислоты без соблюдения должного режима продувки системы (с ограниченными добавками подпиточной воды). При больших коэффициентах концентрирования содержание сульфата кальция достигает предела растворимости в циркуляционной воде, и он в зависимости от температуры воды может выпасть в

виде дигидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ангидрита  $\text{CaSO}_4$ .

При больших концентрациях в охлаждающей воде соединений кремниевой кислоты в состав накипи могут входить силикаты кальция и магния.

Скорость образования осадков карбоната кальция и других малорастворимых в воде солей не должна превышать определенных пределов, поэтому требуется ограничить значения карбонатной жесткости и содержания сульфатов в воде, используемой для подпитки охлаждающих оборотных систем.

#### Образование отложений взвешенных веществ

При значительном содержании в охлаждающей воде взвешенных веществ (песка, глинистых частиц, окалины), они могут осаждаться на участках систем охлаждения с малыми скоростями движения воды. Взвешенные вещества могут формировать в теплообменниках слой отложений, снижая таким образом значение коэффициента теплопередачи. Источниками загрязнения оборотной воды взвешенными веществами являются неосветленные воды поверхностных водоемов, вторичные продукты деструкции коррозионных отложений и биообрастаний, а также пыль минерального и органического происхождения, проникающая в охладители из атмосферного воздуха.

Одновременный рост отложений различной природы нередко усиливает эффект зарастания теплообменников. Например, накопление взвешенных веществ в холодильниках и трубах усиливается при развитии биологических обрастаний, которые «аккумулируют» механические примеси, находящиеся в оборотной воде. Если в системе охлаждения происходит образование накипи, то вместе с карбонатом кальция на охлаждающих поверхностях осаждаются взвешенные вещества, которые могут «прикипать» к поверхности, «цементироваться» карбонатом кальция и вызывать повышение прочностных характеристик накипи.

Допустимое содержание взвешенных веществ в циркуляционной охлаждающей воде зависит от гидравлической крупности частиц и от скорости движения воды в теплообменных аппаратах.

Минимальная самоочищающая скорость движения жидкости, обеспечивающая вынос и транспортирование механических примесей (песка, накипи и других взвесей) крупностью 0,1–4 мм, составляет 0,01–0,5 м/с. При наличии в оборотной воде окалины скорость циркуляционного потока должна быть не менее 0,8–1 м/с.

#### Железистые отложения

При наличии железа в воде, используемой для пополнения оборотной системы, в трубах, холодильниках и охладителях может образовываться осадок гидроксида железа.

При нагревании оборотной воды и потере в градирнях и бызгальных бассейнах растворенной углекислоты, а также благодаря обогащению воды кислородом при ее контакте с воздухом, происходит окисление закисного железа в окисное и гидролиз соединений железа с образованием гидрата окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Поэтому воду, содержащую железо, подвергают обезжелезиванию перед использованием ее для пополнения оборотных систем.

#### Биологические обрастания

Развивающиеся на теплообменных поверхностях аппаратов, в трубопроводах и системах охлаждения биологические обрастания снижают эффективность работы оборотных систем, нарушая условия теплопередачи, а также вызывая биологическую коррозию металлов, оказывая разрушающее воздействие на деревянные и железобетонные конструкции, сокращая срок их эксплуатации.

Причиной развития в охлаждающих системах бактерий и водорослей является наличие в воде необходимых для них питательных веществ и благоприятных температурных условий. Особенно интенсивное развитие биологических обрастаний в охлаждающих

системах наблюдается при повышенном содержании в воде органических веществ. При азвитии биологических обрастаний на стенках аппаратов и труб увеличивается также накопление взвешенных веществ и механических примесей за счет их аккумуляции биопленкой.

В состав биологических обрастаний входят разнообразные бактерии, водоросли, грибы, простейшие и др. организмы, принадлежащие к разным систематическим группам. На развитие биоценоза существенное влияние оказывают физико-химические и бактериологические показатели качества воды, погоднo-климатические условия, сезонность, характер производства, технологическая схема охлаждения и обработки оборотной воды. С увеличением содержания в оборотной воде органических соединений, растворенного кислорода, а также биогенных элементов интенсивность биообрастаний резко возрастает.

На открытых поверхностях охлаждающих систем, особенно в градирнях и брызгальных бассейнах, могут развиваться сине-зеленые водоросли, простейшие одноклеточные организмы, черви, коловратки и грибы. Последние вместе с илообразующими бактериями разрушают деревянные конструкции градирен. В трубопроводах в некоторых случаях наблюдается развитие моллюска дрейсены. При использовании морской воды развиваются моллюски-мидии, митиластры, морские желуди-балянусы.

В закрытых теплообменных аппаратах, тубах и коммуникациях в биоценоз обрастаний входят слизеобразующие, зооглейные и нитчатые формы, а также серо- и железобактерии.

К серобактериям относятся бесцветные нитчатые, крупные овальные и круглые бактерии, спириллы, для развития которых необходимы кислород и сероводород. Серобактерии в процессе жизнедеятельности окисляют сероводород до свободной серы. При недостатке сероводорода бактерии окисляют сероводород до сульфидов и сульфатов (серной кислоты), которые вызывают сульфатную коррозию, приводящую к разрушению деревянных и железобетонных конструкций.

Если в охлаждающей воде содержится железо, то в аппаратах может происходить развитие железобактерий. Железобактерии извлекают из воды растворенное закисное железо и окисляют его до малорастворимого гидрата окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , образующегося отложения в трубопроводах. Вид железобактерий, находящихся в системах оборотного водоснабжения, в большей степени зависят от содержания в воде органических веществ. При значениях перманганатной окисляемости 5–7 мг/л и значениях pH, близких к нейтральному в железистых водах в основном развиваются железобактерии-галионеллы. При окисляемости порядка 17 мг/л в обрастаниях доминирующее место принадлежит нитчатым бактериям – лептотрикс. При наличии в воде безазотистых органических веществ основную массу биообрастаний составляет кладотрикс.

Роль железобактерий в биологической коррозии металлов окончательно не изучена, тем не менее под обрастаниями железобактерий на металлических поверхностях встречаются каверны диаметром до 15 мм и глубиной до 7 мм.

В анаэробных условиях, имеющих место в плотных густых обрастаниях, развиваются сульфатредуцирующие бактерии. При использовании для охлаждения вод, содержащих сульфаты, могут развиваться сульфат-восстанавливающие бактерии. Такие бактерии окисляют органические вещества кислородом сульфатов, которые восстанавливаются при этом до гидросульфидов  $\text{S}^{2-}$  или сульфидов  $\text{S}^-$ , с образованием черных хлопьев сульфида железа  $\text{FeS}$ .

При изменении условий существования микроорганизмов, приводящих к отмиранию биобактерий, происходит образование сероводорода и усиление коррозии металла.

При развитии обрастаний из моллюсков, ракообразных и других организмов, строящих известковые раковины, возможно отложение карбонатов на стенках труб и внутри холодильников.

Серьезные помехи при эксплуатации открытых систем оборотного водоснабжения создают водоросли. Они оказывают значительное влияние на химический состав обо-

ротной воды, т.к. в процессе фотосинтеза способны поглощать растворенную в воде углекислоту и выделять кислород. В связи с этим в охлаждающих системах в течение суток наблюдаются циклические колебания pH, величины стабильности и коррозионной активности оборотной воды. Кроме того, водоросли могут являться питательной средой для других представителей биоценоза, стимулируя таким образом их дальнейшее развитие и рост. При обрастании водорослями оросителей и водоуловителей охлаждающая способность градирен снижается более чем на 15%.

Заращение охлаждающих водоемов растительностью приводит к сокращению поверхности испарения и повышению температуры оборотной воды, поступающей в теплообменники.

Таким образом, биологические обрастания в системах охлаждения снижают эффективность их работы, вызывают биологическую коррозию. Поэтому величина скорости роста биологических обрастаний теплообменных аппаратов и других сооружений оборотных систем должна быть ограничена. Для этого необходимо лимитировать содержание органических веществ и биогенных элементов как в оборотной, так и в подпитывающей воде.

#### Коррозия в оборотных и охлаждающих системах

Охлаждающая вода не должна вызывать коррозию конструкционных материалов трубопроводов, теплообменников и элементов градирен, выполненных из углеродистой стали и других материалов.

В системах охлаждения коррозия стальных элементов вызывается растворенным в воде кислородом, которым оборотная вода обогащается при разбрызгивании в охладителях.

Коррозия усиливается при относительно высокой температуре среды имеющей место в охлаждающих системах.

На интенсивность коррозии существенное влияние оказывают величина pH оборотной воды и наличие в воде свободной углекислоты. В щелочной среде при значениях  $\text{pH} > 8$  коррозия углеродистой стали уменьшается вследствие образования на поверхности металла плотной нерастворимой пленки гидроокиси. При пониженных значениях pH в присутствии свободной агрессивной углекислоты происходит растворение защитных карбонатных и окисных пленок. Другими факторами, стимулирующими процесс коррозии, являются наличие в воде сульфатов, хлоридов, нитратов, нитритов, аммиака, сероводорода. Экспериментально установлено, что скорость коррозии малоуглеродистой стали усиливается с ростом концентрации сульфатов и хлорид-ионов в оборотной воде. При увеличении содержания сульфатов с 50 до 2500 мг/л скорость коррозии стали увеличиваться в 2 раза. Повышение концентрации хлоридов в присутствии небольших количеств сероводорода, аммиака, нитритов приводит к разрушению латунных конденсаторных трубок холодильников в результате их обесцинкования.

Обычно коррозионные процессы сопровождаются образованием на стенках труб бугристых отложений. То приводит к ухудшению теплопередачи и возрастанию потери напора в трубах, вследствие чего уменьшается количество подаваемой насосами охлаждающе воды.

По внешним признакам различают общую и местную формы коррозионных повреждений. Общая коррозия носит равномерный характер и распространяется по всей поверхности металла. Местная коррозия вызывает разрушение лишь на отдельных участках металла и может быть язвенной (питтинговой), точечной и в виде пятен. Одной из причин коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в водной среде.

В процессе коррозии металлы переходят в оксиды, которые термодинамически являются более устойчивыми по сравнению с чистыми металлами.

В процессе эксплуатации охлаждающих систем разрушение металла происходит в основном под действием электрохимической коррозии, что приводит к переходу значи-

тельных количеств продуктов коррозии в циркуляционную воду.

Коррозионные процессы не могут быть полностью предотвращены, поэтому для обеспечения надежной работы оборотных систем необходимо, чтобы она протекала равномерно с невысокой эффективностью. Это достигается при выборе соответствующих конструкционных материалов и методов обработки охлаждающей оборотной воды.

#### Делигнификация

Делигнификация заключается в вымывании из древесины градилен растворимых веществ, в результате чего древесина теряет прочность. Охлаждающая вода, имеющая высокие значения рН, может растворять находящийся в древесине лигнин, оставляя для связывания клеток только целлюлозу. Делигнификация может быть также вызвана значительным содержанием в воде активного хлора. В некоторых случаях делигнификация приводит к быстрому разрушению омываемых водой деревянных конструкций градилен.

#### Водный режим систем оборотного водоснабжения

Водным режимом называют изменение солевого состава циркуляционной воды в оборотном цикле систем охлаждения. Изменение состава воды вызвано потерями воды в системе (на капельный унос, испарение и т.д.) и подачей добавочной воды в систему для поддержания постоянного объема циркулирующей воды.

Схема системы оборотного водоснабжения показана на рис. .

Потери воды на испарение в охладителе и капельный унос, а также сброс продувочной воды (или отбор на технологические нужды) компенсируется подачей добавочной воды.

Баланс воды в системе (все расходы в процентах от расхода оборотной воды) характеризуются следующим уравнением:

$$p = p_1 + p_2 + p_3,$$

где  $p$  – объем добавочной воды;  $p_1$  – потеря воды на испарение;  $p_2$  – потеря воды на капельный унос;  $p_3$  – расход воды на продувку и отбор на технологические нужды.

Соли, поступающие в оборотную воду вместе с добавочной, подразделяются на хорошо растворимые (например,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и плохо растворимые ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ), которые при повышении значений равновесной концентрации могут выпасть в осадок и образовывать отложения в оборотных системах.

Если в добавочной воде содержатся растворенные соли, которые не выпадают в виде осадков и не отлагаются в трубах и холодильниках, то наблюдается также баланс солей в системе, выражаемый уравнением:

$$C_{\text{доб}}P = C_{\text{об}}(p_2 + p_3) = C_{\text{об}}(p - p_1),$$

где  $C_{\text{доб}}$  и  $C_{\text{об}}$  – концентрации солей соответственно в добавочной и оборотной воде в  $\text{г/м}^3$

Данное уравнение отражает наступление равновесия солевого состава, когда количество выводимых из системы солей с капельным уносом и продувкой ( $p_1$  и  $p_2$ ) не станет равным количеству вводимых солей с добавочным расходом (добавком)  $p$ . При наступлении такого равновесия концентрация соли в оборотной системе достигает предельного значения:

$$C_{\text{об}}^{\text{пр}} = \frac{p_1}{p_2 + p_3} \cdot C_{\text{доб}} = \frac{p_1 + p_2 + p_3}{p_2 + p_3} \cdot C_{\text{доб}} = K_y C_{\text{доб}}$$

где  $K_y = p / (p_2 + p_3)$  – коэффициент концентрирования (упаривания) не выпадающих в осадок солей.

В общем случае, при неизменном качестве добавочной воды, для достижения значения концентрации солей  $C_{\text{об}}^{\text{пр}}$  требуется период  $t$ , который является функцией переменных  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ , а также продолжительности одного цикла  $a = W/Q$  (где  $W$  – объем воды в оборотной системе,  $\text{м}^3$ ,  $Q$  – расход циркуляционной воды в системе,  $\text{м}^3/\text{час}$ ).

Значения величин  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  и  $a$  называют параметрами водного режима.

Параметры  $p_1$  и  $p_2$  зависят от перепада температур в охладителе и его конструкции.

Потеря воды на испарение  $p_1$  может быть ориентировочно определена по формуле:

$$p_1 = k\Delta t, \%$$

где  $k$  – коэффициент, который для брызгальных бассейнов и градирен принимается в зависимости от температуры:

Температура воздуха, °С	0	10	20	30
$k$	0,1	0,12	0,14	0,15

$\Delta t$  – разность температур воды до и после охладителя в град.

Потери воды на унос  $p_2$  (в % от расхода оборотной воды) зависят от конструкции охладителей и определяются в соответствии со следующими данными:

Тип охладителя	$p_2$ , %
Брызгальные бассейны производительностью до 500 м <sup>3</sup> /ч	2-3
Брызгальные бассейны производительностью свыше 500 м <sup>3</sup> /ч	1,5-2
Открытые и брызгальные градирни с жалюзи	1-1,5
Открытые и брызгальные градирни с решетками вместо жалюзи	0,5-1
Башенные градирни и оросительные теплообменные аппараты	0,5-1
Вентиляторные градирни (при наличие водоуловителей)	0,2-0,5

Параметры водного режима  $p_1$  и  $p_2$ , которые зависят от перепада температур в охладителе и его конструкции, изменяются в условиях каждой конкретной системы незначительно, поэтому, также, как и продолжительность цикла  $a$ , могут рассматриваться, как постоянные величины. Поэтому изменение величины предельной концентрации солей в оборотной системе зависит от изменения величины продувки  $p_3$ .

Выбор оптимальных значений коэффициента концентрирования воды в оборотных системах охлаждения представляет собой технико-экономическую задачу, решение которой зависит от многих факторов. На определение  $K_y$  оказывают влияние состав подпиточной воды, вид и условия работы охладителей, возможность использования продувочных вод на технологические нужды, тип теплообменного оборудования, условия сброса продувочных вод и т.д.

Наибольшее влияние на экономические показатели при выборе оптимального значения  $K_y$  оказывает содержание сульфат-ионов в добавочной воде, а опасность превышения значения произведения растворимости по сульфату кальция (гипсу).

Повышение концентрации растворенных в охлаждающей воде солей или значение коэффициента упаривания  $K_y$  обычно определяют по содержанию ионов  $Cl^-$ .

В случае стабильной воды, т.е. при отсутствии отложений  $CaCO_3$ ,

$$K_y = C_{об} / C_d = S_{об} / S_d = [Cl_{об}] / [Cl_d] = \text{Щ}_{об} / \text{Щ}_d = \text{Ж}_{об} / \text{Ж}_d$$

где  $S_{об}$ ,  $[Cl_{об}]$ ,  $\text{Ж}_{об}$ ,  $\text{Щ}_{об}$  – солесодержание, содержание хлоридов, щелочность и жесткость оборотной воды;  $S_d$ ,  $[Cl_d]$ ,  $\text{Ж}_d$ ,  $\text{Щ}_d$  – солесодержание, содержание хлоридов, щелочность и жесткость добавочной воды.

В случае нестабильной воды при выпадении карбонатных отложений соотношения щелочности и жесткости при увеличении значения  $K_y$  возрастают медленнее, чем соотношения концентраций хлоридов или солесодержания, вследствие образования осадка  $CaCO_3$ .

Оценку стабильности воды проводят, вычисляя значения индексов насыщения воды по карбонату кальция (возможности выпадения осадка карбоната кальция) – индексов Ланжелье и Ризнера.

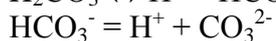
Состояние насыщения воды по карбонату кальция является главным фактором,

свидетельствующим о возможности образования накипи в оборотных системах, поэтому для подбора оптимального режима работы циркуляционных систем следует определить расчетным путем степень насыщения воды по карбонату кальция.

#### Стабильность воды по карбонату кальция. Индексы стабильности воды

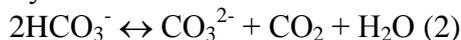
В природных водах углекислота содержится в виде недиссоциированных молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (обычно в очень малых концентрациях), молекулярно растворенного углекислого газа  $\text{CO}_2$ , бикарбонатных ионов  $\text{HCO}_3^-$ , а при величине  $\text{pH} > 8,4$  в виде карбонатных ионов.

Угольная кислота имеет две ступени диссоциации:



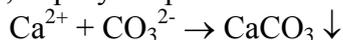
Из уравнений диссоциации угольной кислоты следует, что соотношения между ее соединениями в растворе  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  при данной температуре зависят от концентрации водородных ионов, т.е. от величины  $\text{pH}$ . При температуре  $25^\circ\text{C}$  и при значениях  $\text{pH} = 3,7-4$  вся находящаяся в воде угольная кислота представлена только одним соединением  $\text{CO}_2$ . По мере повышения значений  $\text{pH}$  доля  $\text{CO}_2$  уменьшается при одновременном увеличении доли  $\text{HCO}_3^-$ . При значениях  $\text{pH} = 8,3-8,4$  практически вся присутствующая в воде угольная кислота представлена бикарбонат-ионами  $\text{HCO}_3^-$  (более 98%), а на долю  $\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$  приходится менее 2%. При дальнейшем повышении значений  $\text{pH}$  воды (более 8,3–8,4) свободной углекислоты в воде уже нет, а доля карбонатных ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  возрастает при одновременном уменьшении доли  $\text{HCO}_3^-$ . При величине  $\text{pH} = 12$  вся углекислота представлена только одним соединением  $\text{CO}_3^{2-}$ .

В водных растворах существует динамическое равновесие между различными формами угольной кислоты:



Из этого уравнения следует, что для поддержания в растворе опресненной концентрации бикарбонатных ионов требуется, чтобы в растворе находилось соответствующее этой концентрации количество свободной углекислоты.

При недостатке количества углекислоты  $\text{CO}_2$  возникает тенденция к распаду части бикарбонатных ионов, т.е. к сдвигу равновесия вправо с образованием дополнительного количества  $\text{CO}_2$  и одновременно ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Увеличение концентрации карбонатных ионов приводит к тому, что они будут реагировать с находящимися в воде ионами кальция, образуя карбонат кальция по реакции:



Воду, содержащую свободную углекислоту в концентрации, превышающей равновесную, называют агрессивной, поскольку она вызывает коррозию стальных трубопроводов. Вода, содержащая избыток карбонатных ионов, считается нестабильной по карбонату кальция, вызывая выделение карбонатных отложений из воды на теплопередающих поверхностях оборудования и трубопроводов.

Оценку термостабильности воды (степень насыщения воды по карбонату кальция) определяют расчетным путем по данным физико-химического состава. Для этого разработаны специальные критерии (индексы).

В настоящее время специалистами используются несколько индексов (Ланжелье, Ризнера, Сьюинка-Джексона и др). Каждому индексу соответствует модель состава стабильной воды, описывающая процесс образования карбонатных отложений. Наличие разных индексов говорит о сложности происходящих в природных водах процессов и невозможности создать «универсальную» модель.

#### Индекс Ланжелье

Ланжелье предложил характеризовать условия стабильности воды с помощью индекса насыщения:

$$J = \text{pH} - \text{pH}_s,$$

где  $\text{pH}$  – значение  $\text{pH}$  воды,  $\text{pH}_s$  – величина  $\text{pH}$ , отвечающая равновесному состоянию в растворе углекислых соединений или «величина равновесного насыщения воды карбонатом кальция».

Величина  $\text{pH}_s$  определяется по следующей формуле:

$$\text{pH}_s = \text{pK}_2 - \text{p}_{\text{PP}_{\text{CaCO}_3}} - \lg[\text{Ca}^{2+}] - \lg\text{Щ} + 2,5\sqrt{\mu} + 7,6$$

Формула получена из уравнений I и II ступеней диссоциации угольной кислоты и уравнения произведения растворимости карбоната кальция:

$$f_{\text{Ca}}[\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3}[\text{CO}_3^{2-}] = \text{PP}_{\text{CaCO}_3}$$

$$\frac{f_{\text{H}}[\text{H}^+] \cdot f[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{K}_1$$

$$\frac{f_{\text{H}}[\text{H}^+] \cdot f_{\text{CO}_3}[\text{CO}_3^{2-}]}{f_{\text{HCO}_3}[\text{HCO}_3^-]} = \text{K}_2$$

Логарифм коэффициентов активности  $f_i$  определяется по формуле Дебая-Гюккеля:

$$\lg f_i = -0,5Z_i^2 \sqrt{\mu},$$

где  $\mu$  – ионная сила раствора;  $Z$  – валентности ионов

Ионная сила вычисляется по формуле:

$$\mu = 0,5(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + \dots + C_nZ_n^2)$$

где  $C_1, C_2, C_n$  – концентрации ионов, г-ион/л;  $Z_1, Z_2, Z_n$  – валентности тех же ионов

Формулу представляют в удобном для расчетов виде:

$$\text{pH}_s = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(\text{P}),$$

где:  $f_1(t)$  – функция температуры воды, позволяющая определить значения термодинамических констант от температуры;  $f_2(\text{Ca}^{2+})$  – функция концентрации иона кальция;  $f_3(\text{Щ})$  – функция концентрации щелочности;  $f_4(\text{P})$  – функция общего солесодержания воды.

Расчеты по данной формуле удобно проводить с помощью расчетного графика, показанного на рис. 15.

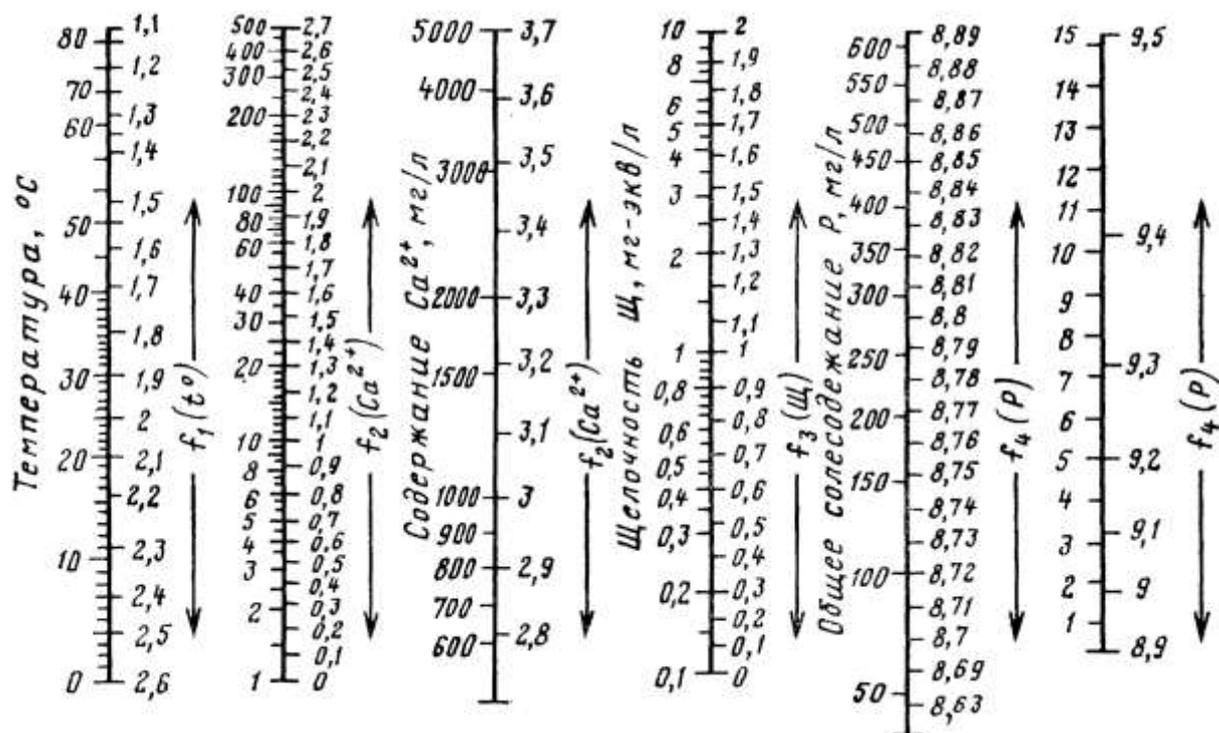


Рис. 15. График для определения pH равновесного насыщения воды карбонатом кальция.

Слева на каждой шкале отложены числовые значения показателей качества воды, справа – значения функций этих величин, которые подставляют в формулу.

Оценка стабильности воды, т.е. величины отклонения ее углекислотной системы от равновесного состояния производится путем сравнения измерений величины pH воды с вычисленным по формуле значением величины  $pH_s$ . Если  $pH < pH_s$ , это указывает на то, что концентрация углекислоты в воде превышает равновесную. Такую воду называют агрессивной или коррозионной. Значение индекса Ланжелье J, соответствующее коррозионной воде – отрицательно. Считая, что коррозионная вода, растворяя карбонат кальция, исключает возможность образования на стенках стальных и чугунных труб защитной карбонатной пленки и способствует растворению коррозионных железистых отложений. При отсутствии карбонатной защитной пленки поверхность металла оказывается легко подвержена коррозии, особенно при наличии в воде растворенного кислорода.

При  $pH > pH_s$  в воде не хватает свободной углекислоты по сравнению с ее равновесной концентрацией. Такую воду называют некоррозионной или неагрессивной. Значение индекса Ланжелье при  $pH > pH_s$  отрицательно, при таком состоянии вода является пересыщенной по карбонату кальция и в ней существует опасность образования карбонатных отложений. Рекомендуемое значение индекса Ланжелье в системах оборотного водоснабжения составляет от 0 до 1.

#### Индекс Ризнера

Индекс Ризнера дает несколько другие численные значения характеристик стабильной воды:

$$R = 2pH_s - pH,$$

где pH – измеренное значение pH воды,  $pH_s$  – значение, вычисленное по формуле и рис. 15.

Рекомендуемое значение R для стабильной воды должно находиться в пределах от 6 до 7.

#### Индекс Сноинка-Джексона

Индекс Сноинка-Джексона (SN) также представляет собой разность между фактическим значением pH воды и гипотетической величиной  $H_{SN}$ , соответствующей состоя-

нию насыщения по карбонату кальция.

Однако, в отличие от индекса Ланжелье, индекс SN учитывает недостающие при определении общей щелочности концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  из уравнения:

$$\text{Щ} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Индекс Сноинка-Джексона определяется путем совместного решения уравнения второй ступени диссоциации угольной кислоты, уравнения произведения растворимости, ионного произведения воды:

$$f_{\text{H}^+}[\text{H}^+]f_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{IN}}$$

Из уравнений получим:

$$\text{H}_{\text{SN}}^+ = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot \frac{K_2}{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}} \cdot \frac{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}}}{f_{\text{H}^+}}$$

Из уравнения концентрация ионов  $[\text{HCO}_3^-]$  может быть выражена следующим образом:

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{Щ} - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] = \text{Щ} - \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}} \cdot \frac{K_{\text{W}}[\text{HCO}_3^-] \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}$$

или

$$f_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] \left( 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}} \right) = \text{Щ} - \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}$$

откуда

$$f_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] = \left( \text{Щ} - \frac{K_{\text{W}}}{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+]} \right) \left( \frac{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + K_2} \right)$$

Подставляя полученное выражение в формулу, получим:

$$\text{H}_{\text{SN}}^+ = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \frac{K_2}{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}} \cdot \left( \text{Щ} - \frac{K_{\text{W}}}{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+]} \right) \cdot \left( \frac{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] - K_2} \right) \cdot \frac{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}}}{f_{\text{H}^+}}$$

Индекс Сноинка-Джексона при расчете  $\text{pH}_{\text{SN}}$  учитывает значение  $\text{pH}$  исходной воды, что дает более точные данные стабильности воды.

Описанные индексы имеют пределы применимости. Они отражают лишь те коррозионные свойства воды, которые зависят от наличия в воде агрессивной уголекислоты. Они не применимы для определения агрессивности воды, контактирующей с пассивирующимися металлами, скорость коррозии которых уменьшается с повышением концентрации кислорода.

### Борьба с накипеобразованием

В оборотных системах часто возникает необходимость обработки охлаждающей воды для борьбы с образованием накипи.

В прямоточных системах одним из наиболее эффективных методов борьбы с накипеобразованием является снижение температуры нагрева воды путем увеличения ее расхода, подаваемого в холодильники. Это связано с тем, что растворимость основных осадкообразующих солей – сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  и карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  – снижается при повышении температуры.

При опасности осадкообразования на поверхностях теплообмена применяются различные способы обработки воды, уменьшающих интенсивность отложений: подкисление, рекарбонизация, фосфатирование, комбинированную фосфатно-кислотную обработку, умягчение и др.

По характеру и механизму действия способы предотвращения образования отложений минеральных солей подразделяются на 3 группы:

1) снижающие концентрации осадкообразующих ионов (подкисление, рекарбо-

низация, умягчение)

2) ускоряющие процесс кристаллизации для выделения осадка не на теплопередающих поверхностях, а в объеме воды до ее поступления в теплообменник (воздействие ультразвуком, а также магнитным и электрическим током)

3) замедляющие процесс осадкообразования (кристаллизации) – введение ингибиторов, фосфатирование.

### Подкисление

При добавке кислоты в воду ионы  $H^+$  связывают карбонатные ионы, одновременно выделяется свободная углекислота. Дозу добавления кислоты или углекислого газа  $CO_2$  подбирают на основании расчетов стабильности воды с помощью индексов стабильности на основании данных анализа воды (значений рН, щелочности, кальциевой жесткости, температуры, величины общего солесодержания).

Величину рН воды в лабораторных условиях обычно измеряют при температуре 20-25°C. При нагревании воды фактическая величина рН снижается (за счет изменения растворимости углекислоты).

Величину рН нагретой воды можно определить по формуле:

$$pH_{\phi} = pH_{изм} - a$$

где  $pH_{\phi}$  – величина рН при нагреве воды в холодильнике до температуры  $t_H$ ;  $pH_{изм}$  – измеренная величина рН при температуре 20–25°C;  $a$  – поправка.

Дозу кислоты  $D_K$  для предотвращения накипеобразования в прямоточной системе ориентировочно принимают равной 50% необходимой дозы для полной стабилизации воды по уравнению:

$$D_K = 0,5\alpha e \text{Щ} \frac{100}{C}, \text{ мг/л}$$

где  $\alpha$  – коэффициент, определяемый по графику по величинам  $pH_{\phi}$  и индекса Ланжелье  $J$ , вычисленным для нагретой воды;  $e$  – эквивалентный вес кислоты в мг/мг-эquiv, равный для серной кислоты 49;  $C$  – содержание  $H_2SO_4$  в технической серной кислоте.

Расчет доз кислоты для предотвращения накипеобразования в оборотных системах более сложен, поскольку содержание ионов  $Ca^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$  зависит от величины упаривания воды в системе, химического состава добавочной воды, потерь углекислоты в охлаждающих установках и т.п. Поэтому при обработке охлаждающей воды кислотой доза ее подбирается с таким расчетом, чтобы остающиеся в растворе бикарбонат-ионы обеспечили стабильность воды после ее смешения с добавочной водой и ее упаривания.

Общее количество бикарбонатов, поступающих в оборотную систему с добавочной водой  $p$ , должно равняться количеству тех же соединений, удаляемых из системы с уносом  $p_2$  и продувкой  $p_3$ :

$$p(\text{Щ}_{доб} - \Delta\text{Щ}_{доб}) = (p_2 + p_3)\text{Щ}_{охл}$$

где  $\text{Щ}_{доб}$  – щелочность добавочной воды, мг-эquiv/л;  $\Delta\text{Щ}_{доб}$  – снижение щелочности добавочной воды в результате подкисления, мг-эquiv/л;  $\text{Щ}_{охл}$  – щелочность воды, прошедшей охладитель (градирню, брызгальный бассейн), в мг-эquiv/л.

Щелочность воды, прошедшей охладитель, связана со щелочностью оборотной воды, поступающей в охладитель соотношением:

$$\text{Щ}_{охл} = 100 \cdot \text{Щ}_{об} / (100 - p_1)$$

Сопоставляя два уравнения и учитывая, что  $p = p_1 + p_2 + p_3$ , получим:

$$p(\text{Щ}_{доб} - \Delta\text{Щ}_{доб}) = 100 \cdot \text{Щ}_{об} \cdot (p - p_1) / (100 - p_1)$$

Так как потеря воды на испарение редко превышает 1,5-2%, то отношение  $100/(100 - p_1)$  оказывается близко к единице, и формулу можно представить в виде:

$$p(\text{Щ}_{доб} - \Delta\text{Щ}_{доб}) = (p - p_1)\text{Щ}_{об}$$

По этому уравнению можно определить величину технической кислоты в расчете

на 1 л добавочной воды:

$$D = e \Delta \text{Щ} \frac{100}{C_p} = e \left( \text{Щ}_{\text{доб}} - \frac{p-p_1}{p} \text{Щ}_{\text{об}} \right) \frac{100}{C}, \text{ мг/л}$$

где  $e$  – эквивалентный вес кислоты в мг/мг-экв;  $C$  – содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в технической кислоте, %.

Наряду с распространенными карбонатными отложениями, в системах оборотного водоснабжения часто образуются сульфатные отложения. Причиной выделения из раствора накипи сульфата кальция часто оказывается обработка воды большими дозами серной кислоты и содержание больших количеств кальция и сульфатов в добавочной воде.

Сульфат кальция выделяется из растворов в случаях, когда произведение активных концентраций ионов кальция и сульфат-ионов меньше произведения растворимости сульфата кальция:

$$f_{\text{II}}^2 [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] K_{\text{K}}^2 < \text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$$

где  $f_{\text{II}}$  – коэффициент активности двухвалентных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $K_{\text{K}}$  – коэффициент концентрирования солей в системе, равный  $p/(p-p_1)$ ;  $[\text{Ca}^{2+}]$  и  $[\text{SO}_4^{2-}]$  – концентрации соответствующих ионов в добавочной воде, включая сульфат-ионы, вводимые с серной кислотой;  $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$  – произведение растворимости сульфата кальция.

#### Обработка оборотной воды дымовыми газами (рекарбонизация)

В дымовых газах содержится углекислота, а также в ряде случаев сернистый ангидрид. При пропуске дымовых газов через воду углекислота  $\text{CO}_2$  и сернистый ангидрид  $\text{SO}_2$  будут в ней растворяться. Увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  компенсирует потерю оборотной водой углекислоты и вызывает связывание ионов  $\text{CO}_3^-$  аналогично подкислению:



Растворение  $\text{SO}_2$  также действует аналогично подкислению, т.к. при растворении сернистого ангидрида образуется сернистая кислота, реагирующая с содержащимися в воде бикарбонатами. В результате реакции сернистой кислоты с бикарбонатами выделяется свободная углекислота.

В установках для рекарбонизации циркуляционной воды могут быть применены различные устройства – скрубберы, барботажные устройства, эжекторы.

Для концентрации  $\text{CO}_2$  в оборотной воде перед холодильником можно записать:

$$(\text{CO}_2)_{\text{об}} = \frac{100-p}{100} (\text{CO}_2)_{\text{охл}} + \frac{p}{100} (\text{CO}_2)_{\text{доб}} + a$$

где  $a$  – доза углекислоты, вводимой в охлаждаемую воду в расчете на 1 л оборотной воды;  $(\text{CO}_2)_{\text{охл}}$  – концентрация углекислоты в воде, прошедшей охлаждающие устройства, мг/л;  $(\text{CO}_2)_{\text{доб}}$  – концентрация углекислоты в добавочной воде, мг/л;  $p$  – количество добавочной воды, в процентах от расхода оборотной воды.

В соответствии с приведенной формулой, щелочность оборотной воды равна:

$$\text{Щ}_{\text{об}} = \frac{p}{p-p_1} \text{Щ}_{\text{доб}}$$

Тогда, зная щелочность оборотной воды, можно определить концентрацию углекислоты в оборотной воде  $(\text{CO}_2)_{\text{об}}$ .

Количество растворенной равновесной углекислоты определяется из уравнений произведения растворимости карбоната кальция и уравнения первой и второй ступеней диссоциации. Полученная формула для определения концентрации равновесной углекислоты имеет вид:

$$[\text{CO}_2]_{\text{p}} = \frac{K_2 \cdot f_{\text{HCO}_3}^2 \cdot f_{\text{Ca}}}{K_1 \cdot \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}} [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}]$$

где  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$  – константы скоростей реакций I и II ступени диссоциации уг-

лекислоты и произведение растворимости карбоната кальция;  $f_{\text{HCO}_3^-}$ ,  $f_{\text{Ca}^{2+}}$  – коэффициенты активностей ионов, определяемые по формуле:

$$\lg f_i = -\frac{0,5Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 1,5\sqrt{\mu}};$$

$[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$  – ионные концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , мг-экв/л.

Подставив в формулу значения щелочности оборотной воды и концентрацию кальция, получим:

$$(\text{CO}_2)_{об} = \left( \frac{p}{p - p_1} \frac{\text{Щ}_{об}}{N} \right)^2 \cdot \frac{K_2 \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2 \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{K_1 \cdot \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}} = \frac{\text{Щ}_{об}^2}{N^2} \left( \frac{p}{p - p_1} \right)^2$$

$$N = \frac{K_1 \cdot \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} \cdot 10^{6 + \frac{3\sqrt{\mu}}{1 + 1,5\sqrt{\mu}}}}{1,1K \cdot [\text{Ca}]_{об}}$$

где

Таким образом, необходимая доза  $\text{CO}_2$  может быть определена по следующей формуле:

$$a = \frac{\text{Щ}_{об}^2}{N^2} \left( \frac{p}{p - p_1} \right)^2 - \frac{100 - p}{100} (\text{CO}_2)_{охл} - \frac{p}{100} (\text{CO}_2)_{об}$$

Потребность в углекислоте  $A$ , кг/ч определяют по формуле:

$$A = \frac{aQ_{об}}{1000}, \text{ кг/ч}$$

где  $Q_{об}$  – расход оборотной воды в м<sup>3</sup>/ч.

При введении в воду углекислоты количество ее, которое может перейти в раствор при данных условиях давления и температуры, может быть вычислено по формуле:

$$i = \frac{Mn\beta}{10000}, \text{ мг/л,}$$

где  $M$  – растворимость углекислоты в воде при данной температуре и парциальном давлении 1 атм в мг/л;  $n$  – содержание  $\text{CO}_2$  в дымовых газах, в % по объему (при сжигании угля 5–8%, нефти и мазута – 8–12%);  $\beta$  – степень использования углекислоты в % (для водоструйных эжекторов 40–50%, для барботажных устройств – 20–30%).

Часть общего расхода циркуляционной воды  $S$ , которая должна быть пропущена через устройство для насыщения углекислотой, равна:

$$S = \frac{a}{i} 100\%$$

Расход дымовых газов (при растворении  $\text{CO}_2$ ) может быть определен по формуле:

$$V = 5 \frac{aQ_{об}}{\beta n}, \text{ м}^3/\text{ч}$$

#### Обработка оборотной воды полифосфатами (ингибирование)

Дозирование в добавочную воду небольших количеств ингибирующих веществ в количествах 1–3 мг/л дает возможность предотвратить или сильно замедлить процесс накипеобразования на поверхностях теплообмена или допустить некоторое повышение величины щелочности и концентрирования ионов кальция в оборотной системе без опасности образования в ней накипи.

Долгое время в качестве ингибиторов процесса осадкообразования использовались фосфаты натрия (гексаметофосфат и триполифосфат), поэтому технология использования ингибиторов осадкообразования в оборотных системах получила название «фос-

фатирование». В настоящее время используется ряд новых полимерных ингибирующих композиций, значительно превышающих по своей эффективности фосфаты и одновременно предотвращающих процессы образования карбонатных отложений, так и коррозию металлов.

В качестве реагентов для фосфатирования охлаждающей воды применяют гексаметафосфат натрия  $(\text{NaPO}_3)_6$  и триполифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Обработку воды полифосфатами рекомендуется проводить при температуре нагрева воды не более 60-70°C.

Роль фосфатов в предотвращении (ингибировании) образования осадка  $\text{CaCO}_3$  заключается в их сорбировании на поверхности зародышей кристаллов карбоната кальция, что препятствует их дальнейшему росту и агломерации и дает возможность поддерживать раствор в состоянии пересыщения.

Основным недостатком использования гексаметафосфата и триполифосфата натрия является их склонность к гидролизу, т.е. реакции с водой с образованием ортофосфатов. Ортофосфаты образуют с ионами кальция и магния нерастворимые осадки, что приводит к образованию шлама в оборотной воде.

Кроме того, фосфаты плохо растворяются в воде, и для приготовления дозирующих растворов требуется достаточное время. Для растворения фосфатов используются специальные баки с мешалками. Фосфатные реагенты желательно дозировать в воду с концентрациями не более 3% по техническим продуктам (1,5% по  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Наибольшее значение щелочности оборотной воды, которое можно поддерживать при фосфатировании, зависит от щелочности добавочной воды, температуры нагрева воды в теплообменных аппаратах и содержания в воде кальция.

Допустимую степень концентрирования солей в оборотной воде можно определять по формуле Д.И. Кучеренко:

$$K_{\text{доп}} = (2 - 0,125 \text{Щ}_{\text{доб}})(1,4 - 0,01 t_{\text{H}})(1,1 - 0,01 \text{Ж}_{\text{доб}})$$

где  $K_{\text{доп}}$  – предельно допустимый коэффициент концентрирования солей в оборотной воде, при котором исключается накипеобразование;  $\text{Щ}_{\text{доб}}$  – щелочность добавочной воды, мг-экв/л;  $\text{Ж}_{\text{доб}}$  – общая жесткость добавочной воды, мг-экв/л.

Допустимую степень концентрирования солей поддерживают в оборотной системе с помощью подбора величины продувки.

Размер обязательной продувки оборотной системы при фосфатировании, исходя из условий «невыпадения осадка карбоната кальция», может быть определен по формуле:

$$P_3 = \frac{P_1}{K_{\text{доп}} - 1} - P_2$$

Размер продувки ограничивают сферу метода фосфатирования оборотной воды. В том случае, если при фосфатировании в связи с высокой щелочностью добавочной воды требуется большая величина продувки, ее можно уменьшить при подкислении оборотной воды и снижение ее щелочности.

Доля технической кислоты при комбинированной обработке воды кислотой и фосфатами определяется для каждого конкретного случая в зависимости от состава воды и размера продувки. Для определения дозы кислоты при комбинированной обработке нужно задаться допустимой величиной продувки  $P_{\text{доп}}$  (соответствующей допустимой величине добавочной воды  $P_{\text{доб}}^{\text{доп}}$ ), для которой определяют щелочность подкисленной воды  $\text{Щ}_{\text{доб}}^{\text{под}}$

$$\text{Щ}_{\text{доб}}^{\text{под}} = 16 - \frac{8P_{\text{доб}}^{\text{доп}}}{(p - p_1)(1,4 - 0,01t_{\text{H}})(1,1 - 0,01\text{Ж}_{\text{доб}})},$$

для достижения заданной величины  $\text{Щ}_{\text{доб}}^{\text{под}}$  после подкисления добавочной воды, в не нужно добавить кислоты в количестве:

$$D'_k = e(\text{Щ}_{\text{доб}} - \text{Щ}_{\text{доб}}^{\text{под}}) \frac{100}{C},$$

где  $D'_K$  – доза технической кислоты при комбинированной обработке с фосфатированием, мг/л.

Дозы фосфатных реагентов подбирают таким образом, чтобы концентрация фосфатов в оборотной воде поддерживалась на уровне 1–2 мг/л в пересчете на  $P_2O_5$ .