



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

ГРОЗНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА М.Д. МИЛЛИОНЩИКОВА

М.Х. Умарова
Р.А-В. Турлуев
А.Д. Мадаева

ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Учебно-методическое пособие
по дисциплине «Водно-химические режимы теплоэнергетических установок»
(для направления 13.04.01- теплоэнергетика и теплотехника)



Грозный-2021

УДК 621.311.22(075)

ББК 31.37я73

У52

У52 М.Х. Умарова, Р.А-В. Турлуев, А.Д. Мадаева

Водно-химические режимы теплоэнергетических установок: учебно-методическое пособие/ М.Х. Умарова, Р.А-В. Турлуев, А.Д. Мадаева. — Грозный: ГГНТУ, 2021. — 89 с.

Учебно-методическое пособие по дисциплине «Водно-химические режимы теплоэнергетических установок» для студентов, обучающихся по направлению 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника» состоит из двух частей. Первая часть содержит 9 лекций, которые позволяют студентам не только закрепить теоретические знания по проблемам появления отложений, коррозии, шлама в теплоэнергетическом оборудовании, но и овладеть практическими вопросами организации на ТЭС, ТЭЦ и АЭС контроля за состоянием теплоэнергетического оборудования. Во второй части представлен лабораторный практикум, включающий пять лабораторных работ. Это позволит студентам освоить методики определения основных показателей качества воды, используемой на ТЭС.

УДК 621.311.22(075)

ББК 31.37я73

© Умарова М.Х., 2021

© Р.А-В. Турлуев, 2021

© А.Д. Мадаева, 2021

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова», 2021

Содержание:

Введение	4
Курс лекций	5
Лекция 1. Вводная лекция. Значение водоподготовки на ТЭС для обеспечения надежности и экономичности эксплуатации	5
Лекция 2. Примеси природных вод и показатели качества воды. Попадание примесей в воду	10
Лекция 3, 4. Основные стадии подготовки ХОВ. Предварительная очистка воды	21
Лекция 5. Обработка воды методами ионного обмена. Физико-химические основы ионного обмена	37
Лекция 6. Удаление из воды растворенных газов. Термическая деаэрация	54
Лекция 7. Термическое обессоливание воды	65
Лекция 8. Мембранные процессы подготовки воды	75
Лекция 9. Обработка охлаждающей воды на ТЭС. Циркуляционная система водоснабжения	79
Лабораторный практикум	85
Лабораторная работа №1. Определение общей щёлочности воды и отдельных форм щёлочности	85
Лабораторная работа №2. Определение жесткости воды	92
Лабораторная работа №3. Удаление из воды коллоидных примесей методом коагуляции	97
Лабораторная работа №4. Определение активности ионов водорода (значения рН воды)	104
Лабораторная работа №5. Умягчение воды методом катионного обмена	110
Литература	120

Введение

Технический прогресс во всех областях науки и техники привел к развитию такой специфической отрасли химической технологии как обработка воды на ТЭС, ТЭЦ и АЭС.

Возможность длительной бесперебойной, надежной эксплуатации ТЭС в значительной степени определяется интенсивностью протекания физико-химических процессов образования нерастворимых отложений на поверхности нагрева парогенераторов, а также на поверхности тепловыделяющих элементов. Интенсивность протекания этих процессов зависит от качества теплоносителя, который получают на водоподготовительных установках (ВПУ).

От качества воды, получаемой на ВПУ, зависит также надежность и срок службы турбины (турбогенератора), в которую поступает пар из парогенераторов, т. к. с паром происходит унос различных солей кремниевой кислоты, оксидов металлов и образование отложений на лопастях турбин, а также коррозия металла всего энергетического оборудования и трубопроводов. Опыт многолетней эксплуатации мощных энергоблоков в России и за рубежом убедительно доказал, что безаварийная работа ТЭС, ТЭЦ и АЭС зависит от рациональной организации водоподготовки и водного режима ТЭС, ТЭЦ и АЭС.

Основной задачей ВПУ является предотвращение образования отложений, в том числе и кальциевых соединений, на внутренних поверхностях парообразующих и пароперегревательных труб. Важной задачей является уменьшение образования отложений на внутренних поверхностях турбогенераторов в виде соединений меди, железа, кремниевой кислоты, натрия и солей жесткости.

В пособии описаны физико-химические основы процесса очистки воды, используемое оборудование ВПУ тепловых электростанций, которые необходимы при разработке технологических проектов ВПУ для ТЭС.

Курс лекций

Лекция 1. Вводная лекция

Значение водоподготовки на ТЭС для обеспечения надёжности и экономичности эксплуатации

В нашей стране основная часть вырабатываемой электроэнергии (83 %) приходится на ТЭС на органическом и ядерном топливе.

Рост выработки электрической энергии обусловлен не только введением новых мощностей, но и надёжностью, бесперебойной работой действующего оборудования. ТЭЦ и ТЭС в настоящее время работают в основном на высоких и сверхвысоких параметрах, растут единичные мощности агрегатов на ТЭС и ТЭЦ и в целом, мощности электростанций. Все это повышает требования к экономичности и надёжности работы основных агрегатов электростанции.

Вода и водяной пар являются теплоносителями в водном и водопаровом трактах ТЭС, ТЭЦ и АЭС. Для электростанций с блочной схемой установки агрегатов необходимость обеспечения длительной бесперебойной эксплуатации обусловлена тем, что повреждение или выход из строя хотя бы одного из элементов неизбежно вызывает выход из строя всего блока.

Даже кратковременный аварийный простой крупного блока из-за дефектов водного режима (длительная эксплуатация турбоагрегата при сниженных параметрах) повышает стоимость вырабатываемой электроэнергии [1].

Одним из факторов, обуславливающих важное значение водной проблемы, является значительный рост удельных тепловых нагрузок парообразующих труб котельного агрегата, что требует жесткого ограничения допустимой величины отложений на поверхностях нагрева в целях обеспечения надёжного температурного режима металла этих поверхностей, а тем самым и продолжительности рабочего времени котельного агрегата. Для снижения отложений нужно свести к минимуму количество примесей, поступающих в водяной тракт электростанции, и в первую очередь продуктов коррозии основного

оборудования и вспомогательного. Также должен быть организован систематический ввод в пароводяной тракт электростанции различных реагентов, которые уничтожают или ограничивают действие наиболее вредных примесей.

Так как турбины высокого давления очень чувствительны к загрязнению лопаток, то для избежания снижения мощности из-за заноса их проточной части отложениями требуется повысить качество пара [2].

С повышением параметров пара ускоряются физико-химические процессы накипеобразования, загрязнения пара и коррозии металла, что усложняет поддержание чистоты внутренних поверхностей котельного агрегата и проточной части паровых турбин, а также затрудняет обеспечение сохранности металла котлов, турбин и оборудования тракта питательной воды.

Таким образом, большое значение имеет подготовка воды на электростанции. Причем вопросы организации рационального водного режима ТЭС должны рассматриваться в тесной связи с их гидродинамическими характеристиками, процессами теплообмена в отдельных теплопередающих элементах и физико-химическими процессами загрязнения генерирующего пара.

Обращение воды в рабочем цикле ТЭС

Вода и водяной пар являются теплоносителями в водном и водопаровом трактах ТЭС, ТЭЦ и АЭС.

При решении водной проблемы ТЭС большое значение имеет то, что переход к высокому и сверхкритическому давлению значительно изменяет условия парообразования, теплообмена при кипении, гидродинамики паровой смеси в трубах котла, а также свойства самого рабочего тела.

К примеру, с повышением давления резко повышается плотность водяного пара, снижается скорость пароводяной смеси в парообразующих трубах, снижается поверхностное натяжение и вязкость воды, что способствует образованию накипи и коррозии.

С повышением плотности водяного пара повышается его способность к растворению различных химических соединений, содержащихся в котловой воде, что приводит к значительному выносу находящихся в воде неорганических примесей.

Вода на ТЭС применяется:

- для производства пара в котлах, испарителях;
- для конденсации отработавшего пара в конденсаторах паровых турбин и других теплообменных аппаратах;
- для охлаждения продувочной воды и подшипников дымососов;
- в качестве рабочего теплоносителя в теплофикационных отопительных сетях и сетях горячего водоснабжения.

Водяной пар, полученный в котлах, а затем отработавший в турбинах, подвергается конденсации или в виде пара пониженных параметров используется на производственных и коммунальных предприятиях для технологических процессов, отопления и вентиляции.

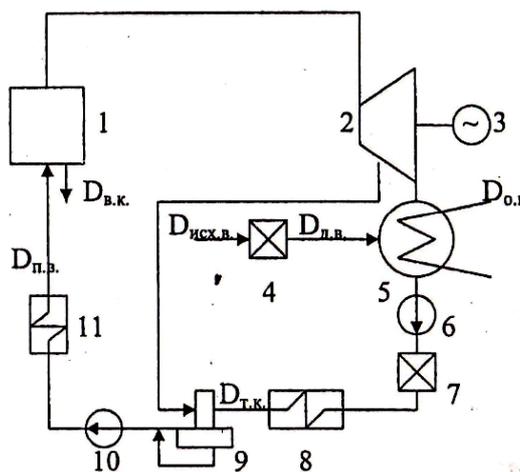


Рисунок 1.1. Схема КЭС:

1 - паровой котел; 2 - паровая турбина; 3 - электрогенератор; 4 - водоподготовительная установка; 5 - конденсатор; 6 - конденсатный насос; 7 - конденсатоочистка (БОУ); 8 - ПНД; 9 - деаэратор; 10 - питательный насос; 11 - ПВД.

$D_{\text{исх.в.}}$ -исходная вода.

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

$D_{т.к.}$ - турбинный конденсат, содержит небольшое количество растворенных и взвешенных примесей - основная составляющая питательной воды.

$D_{в.к.}$ - возвратный конденсат от внешних потребителей пара, используется после очистки в установке очистки обратного конденсата (7) от внесенных загрязнений. Является составной частью питательной воды.

$D_{п.в.}$ - питательная вода, подается в котлы, парогенераторы или реакторы для замещения испарившейся воды в этих агрегатах. Представляет собой смесь $D_{т.к.}$, $D_{д.в.}$, $D_{в.к.}$ и конденсируется в элементах указанных агрегатов.

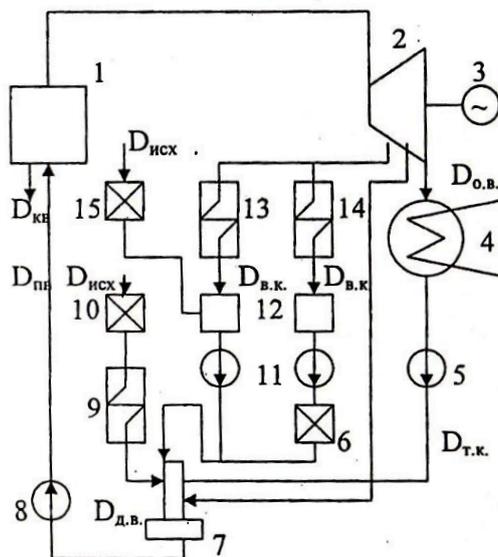


Рис. 1.2. Схема ТЭС:

1 — паровой котел; 2 — паровая турбина; 3 - электрогенератор; 4 — конденсатор; 5- конденсатный насос; 6 - установка очистки возвратного конденсата; 7 - деаэратор; 8 - питательный насос; 9 - подогреватель добавочной воды; 10 - водоподготовка подпитки котлов; 11 - насосы обратного конденсата; 12 - баки возвратного конденсата; 13 - производственный потребитель пара; 14 - промышленный потребитель пара; 15 - водоподготовка подпитки теплосети.

$D_{пр}$ - продувочная вода - выводится из котла, парогенератора или реактора на очистку или в дренаж для поддержания в испаряемой (котловой) воде заданных

концентраций примесей. Состав и концентрация примесей в котловой и продувочной воде одинаковы.

D_{О.В.} - охлаждающая или циркуляционная вода, используется в конденсаторах паровых турбин для конденсации отработавшего пара.

D_{В.П.} - подпиточная вода тепловой сети, для восполнения потерь.

Основные пути потерь воды и пара на ТЭС

Источники:

- котельная, где теряется пар, расходуемый на привод вспомогательных механизмов, обдувку от золы и шлака, грануляцию шлаков в топке, распыление в форсунках жидкого топлива, а также пар, уходящий в атмосферу при периодическом открытии предохранительных клапанов и при продувке пароперегревателей во время растопки котлов. Кроме того, в котельной теряется котловая вода, непрерывно выводимая путем продувки барабанных котлов;
- турбоагрегаты, непрерывные потери пара через лабиринтовые уплотнения и в воздушных насосах, отсасывающих пар вместе с воздухом из конденсаторов;
- конденсатные и питательные баки, где потери воды через перелив, а также испарение горячего конденсата;
- питательные насосы, утечки питательной воды через неплотности сальниковых уплотнений;
- трубопроводы, утечки воды через неплотности фланцевых соединений, запорной и регулирующей арматуры.

В числе источников потерь пара и конденсата должны быть также упомянуты выпар из термических деаэраторов, выхлопной пар привода турбонасосов и конденсат пароотборных точек.

Конденсат турбин, содержащий незначительное количество растворенных веществ, является наиболее ценной составляющей питательной воды, поэтому

нужно стремиться к минимальным внутри станционным потерям конденсата и пара [5].

С этой целью, где можно:

- отказываются от использования паровых форсунок и обдувочных аппаратов;
- применяют устройства для улавливания и конденсирования отработавшего пара;
- ликвидируют утечки конденсата через неплотности в соединениях трубопроводов;
- организуют тщательный сбор дренажей путем установки дренажных и сливных баков.

На промышленных ТЭЦ, отпускающих пар на различные технологические нужды предприятий, существуют также внешние потери пара и конденсата, поэтому $D_{д.в.}$ составляет 10-50 % количества генерируемого пара.

Лекция 2. Примеси природных вод и показатели качества воды

Попадание примесей в воду

В соответствии с круговоротом воды в природе различают воду:

- атмосферную;
- поверхностную;
- грунтовую;
- морскую.

1. Атмосферная вода, выпадающая на земную поверхность – наиболее чистая.

Атмосферная вода содержит O_2 , N_2 и CO_2 , которые поглощает из воздуха, а также органические и неорганические вещества, количество и качество которых зависит от атмосферы.

В районах больших населенных пунктов и промышленных центров атмосферная вода содержит H_2S , сернистую и серную кислоты, частицы пыли и

сажи. Вблизи моря в дождевых водах содержится некоторое количество растворенного NaCl.

Общее солесодержание атмосферной воды не более 50 мг/л, а содержание в ней накипеобразующих солей мало.

Использование атмосферной воды для технических целей ограничивается трудностью ее сбора в больших количествах.

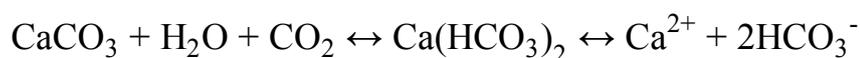
2. Поверхностные, грунтовые и морские воды более минерализованы, чем атмосферная вода и, в большинстве случаев, без предварительной обработки не используются.

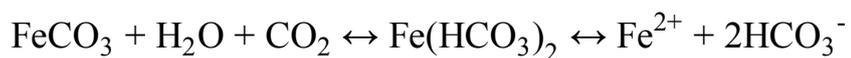
Поверхностные воды рек, озер и искусственных водохранилищ всегда содержат некоторое количество растворенных веществ и нерастворимых механических примесей.

Растворенными веществами вода обогащается при контакте с различными горными породами, при протекании по руслам рек и при фильтрации через грунт. Просачиваясь через верхние слои почвы, которые представляют собой мелкозернистые породы, вода освобождается от механических примесей, но одновременно обогащается солями, газами, органическими веществами, которые представляют собой продукты разложения растений и животных организмов. Происходящие в почвах процессы окисления органических веществ вызывают расход O_2 и выделение HCO_3^- - уголекислоты.

Особенно интенсивно обогащают воду осадочные породы (известняки, доломиты, мергели, гипс, каменная соль и т.д.). Подпочвенными водами легче всего растворяются NaCl, Na_2SO_4 , $MgSO_4$ и другие легкорастворимые соли.

Обогащение природных вод труднорастворимыми карбонатами кальция $CaCO_3$, магния $MgCO_3$ и железа $FeCO_3$ происходит по следующим химическим реакциям:





В результате этих реакций образуются легкорастворимые в воде двууглекислые соединения - бикарбонаты Ca, Mg и Fe, диссоциирующие на анионы HCO_3^- и катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} . Так как углекислые соли Ca и Mg (CaCO_3 и MgCO_3) встречаются очень часто в различных породах (известняки, меловые отложения, доломиты), то бикарбонаты Ca и Mg содержатся почти во всех природных водах [11].

Коренные горные породы, представляющие собой сложные силикаты и алюмосиликаты (гранит, кварцевые породы и т.д.), почти нерастворимы в воде. Лишь длительное воздействие на них воды, содержащей органические кислоты, разрушает эти горные породы, и образуются растворимые в воде силикаты.

Подземные воды, выходящие на поверхность из артезианских скважин, родников и ключей (ручьев), называются грунтовыми.

Грунтовые воды обычно прозрачные, практически не содержат механических примесей и коллоидных веществ, от которых они освободились при фильтрации через грунт. Но при прохождении через грунт вода насыщается различными растворимыми веществами, из-за чего солесодержание грунтовых вод выше, чем поверхностных.

Из природных вод наиболее минерализованные - воды океанов, открытых морей и соленых озер.

Кроме естественного кругооборота воды есть также искусственный, созданный жизнедеятельностью людей: вода из источников водоснабжения забирается насосами промышленных и коммунальных водопроводов, затем подается по трубам для употребления, в результате чего, как правило, ухудшается ее качество.

После этого сточные воды спускаются в водоемы, иногда после предварительной очистки, но чаще без всякой очистки. В результате этого многие реки сильно загрязняются промышленными и бытовыми стоками. Загрязненная

вода вновь забирается низлежащими водоприемниками и т.д. При дефиците воды такой круговорот иногда замыкается внутри одного предприятия.

С промышленными сточными водами фабрик, заводов, рудников и коммунальных предприятий в источники водоснабжения могут попадать свободные кислоты и щелочи, соединения меди, свинца, цинка, алюминия, а также фенолы, эфирные масла, нефтепродукты. В сточных водах населенных пунктов присутствуют продукты разложения белков: амины, аммиак, сероводород и т.д. Такие стоки иногда радикально меняют состав воды в водоемах; например, в случае химических, коксобензольных, нефтеперегонных и других заводов.

Степень загрязнения реки зависит от количества сточных вод, спускаемых в реку, живого сечения реки, скорости ее течения и величины самоочищающего действия реки - взвешенные вещества постепенно осаждаются на дно, а органические вещества, окисляясь, переходят в газообразное состояние. В оздоровлении реки большую роль играют биологические процессы, основанные на жизнедеятельности растительных и животных организмов.

При использовании на ТЭС воды из загрязненных рек нужна ее сложная обработка. Это требует дополнительных затрат, ухудшает эксплуатацию оборудования и снижает экономичность работы электростанции. Поэтому охрана водоемов и рек от загрязнения является важной народно-хозяйственной задачей, разрешение которой требует проведения хорошей предварительной очистки всех сточных вод перед спуском их в источник водоснабжения [1].

Классификация примесей

Все примеси по степени дисперсности (крупности) делятся на:

1. грубодисперсные, более 100 мкм;
2. коллоидно-дисперсные, 1-100 мкм;
3. молекулярно-дисперсные, менее 1 мкм.

Грубодисперсные и коллоидно-дисперсные примеси образуют с водой гетерогенную систему, т.е. систему с наличием границ раздела между фазами.

Молекулярно-дисперсные примеси образуют с водой гомогенную систему, истинные растворы.

Грубодисперсные частицы задерживаются при фильтровании через обыкновенную фильтровальную бумагу.

Коллоидные и молекулярно-дисперсные частицы не задерживаются фильтровальной бумагой.

Грубодисперсные вещества обуславливают мутность природных вод.

Это механические примеси: песок, глина и другие частицы минерального и органического происхождения, которые уносятся с верхнего покрова земли дождями или талыми водами во время весенних и осенних паводков, а также попадают в воду в результате размыва русла рек.

Прозрачная вода содержит грубодисперсных веществ менее 5 мг/л. С течением времени частицы грубодисперсных веществ осаждаются в воде, если их плотность больше плотности воды.

Коллоидно-дисперсные вещества. Они свободно проходят через бумажный фильтр, но не проникают через мелкие поры животных и растительных перепонок. Коллоидные частицы не осаждаются даже в течение длительного времени.

В природных водах в коллоидно-дисперсном состоянии находятся соединения кремния, алюминия, железа, а также органические вещества, образующиеся в результате распада животных и растительных организмов.

К молекулярно-дисперсным веществам относятся растворенные в воде соли, кислоты, щелочи.

Состав природных вод определяется следующими ионами: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HSiO_3^- .

Иногда: CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Fe^{2+} , Cu^{2+} .

Ионы Ca^{2+} занимают первое место по количеству.

CaCO_3 растворяется свободной HCO_3^- , превращаясь в гипс $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ионы Mg^{2+} образуют $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ при наличии свободной H_2CO_3 .

Ионы Cl^- содержатся почти во всех природных водах. Cl^- - характерный ион сильно минерализованных вод морей и океанов.

Показатели качества чистой воды

К физико-химическим показателям качества исходной воды, влияющим на многие процессы, протекающие в водоподготовительной установке (ВПУ), относятся:

- содержание взвешенных и органических веществ;
- содержание соединений угольной кислоты;
- жесткость;
- содержание соединений железа, меди, кремниевой кислоты;
- показатель концентрации водородных ионов pH;
- общее содержание растворенных веществ.

1. Взвешенные вещества, содержащиеся в природных водах, имеют различную степень дисперсности.

В технологии очистки воды степень дисперсности принято характеризовать так называемой гидравлической крупностью, т.е. скоростью осаждения частиц в неподвижной воде при температуре 10 °С.

Песок:

- крупный 100 мм/с;
- средний 50 мм/с;
- мелкий 7 мм/с.

Ил 1,7 мм/с

Глина 0,005 мм/с.

Удаление взвешенных веществ достигается в процессе коагуляции воды. При отсутствии в схеме ВПУ стадии коагулирования в осветлительных фильтрах прямоточной схемы не происходит даже частичного удаления из воды веществ, находящихся в коллоидном состоянии.

1. Состав органических веществ природных вод очень разнообразен.

Основную часть составляют гуминовые вещества. Обычно незначительная доля органических примесей представлена белковоподобными соединениями, углеводами и органическими кислотами. Основным источником образования органических веществ в воде поверхностных водоемов является гумус почв и торф. Почвенный гумус обогащает воду растворимыми и коллоидными соединениями. Гуминовые вещества образуются и в самих водоемах в результате процессов разложения нестойких органических веществ до более стабильных химических соединений.

Природный гумус по физико-химическим свойствам принято условно разделять на три группы:

- гуминовые кислоты, которые в водоемах в основном присутствуют в коллоидной степени дисперсности;
- коллоидные соединения фульвокислоты;
- истинно растворенные фульвокислоты.

Элементарный состав гуминовых кислот:

- углерод (52-58) %;
- водород - (3-4) %;
- кислород - (34-39) %.

Эмпирическая формула $C_{60}H_{52}O_{24}(COOH)_4$.

Сульфокислоты легко растворяются в воде и щелочах. Средний элементарный состав:

- углерод - 45-48 %;
- водород - 5-6 %;
- кислород - 43-48 %.

Фульвокислоты образуют с Na, K, Ca, NH_4^+ (аммоний) и Fe^{2+} и растворимые в воде соли, соли трехвалентных катионов малорастворимы.

Присутствие органических веществ в природных водах обуславливает их цветность, ослабление прозрачности, иногда запах, специфический привкус.

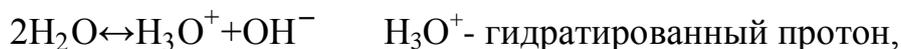
Наиболее окрашенные – гуминовые кислоты, наименее окрашенные - истинно растворенные сульфокислоты.

Окисляемость природных вод обусловлена присутствием органических веществ, поэтому ее определение - один из косвенных методов контроля содержания органических веществ в воде.

Для оценки содержащихся в воде органических загрязнений внесенных промышленными стоками, в последнее время находит применение метод угольно-хлороформного экстрагирования. Воду фильтруют через колонку с активированным углем; органические загрязнения экстрагируют хлороформом.

Наименьшей окисляемостью (2 мг O_2 /кг) характеризуются многие грунтовые (артезианские) воды. Окисляемостью называется расход какого-либо сильного окислителя для окисления органических примесей, которые содержатся; в одном литре воды ($KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ - перманентная, бихроматная окисляемость). Окисляемость речных вод колеблется в широких пределах. Высокие значения характерны для рек, бассейны которых расположены в болотистых местностях. Окисляемость поверхностных вод не является постоянной, она изменяется по сезонам года в характерных пределах для конкретного источника. Резкое повышение окисляемости воды свидетельствует о загрязнении источника промышленными и бытовыми стоками. В этом смысле окисляемость является гигиенической характеристикой воды. Органические вещества затрудняют реагентную очистку воды из-за сорбции коллоидов на частицах шламowego фильтра осветлителей, препятствуя их укрупнению и осаждению. Повышенное содержание органических веществ отрицательно отражается и на работе анионитных фильтров, установок по химическому обессоливанию воды. В процессе коагулирования достигается удаление органических соединений обычно не более чем на 50-70%.

1. Водородный показатель pH:



Согласно закону действия масс в водных растворах произведение активности ионов водорода и гидроокисла ($\alpha_{\text{H}^+}\alpha_{\text{OH}^-}$) является постоянной, носящей название ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (K_w):

$$\alpha_{\text{H}^+}\alpha_{\text{OH}^-}=K_{\text{H}_2\text{O}}+K_w$$

$$\text{Для } t=22^\circ\text{C } K_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-14} \alpha_{\text{H}^+}=\alpha_{\text{OH}^-}=\sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}}=10^{-7} \text{pH}=-\lg\alpha_{\text{H}^+},$$

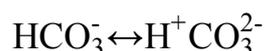
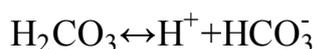
$$\text{Для } t = 22^\circ\text{C } \text{pH}=7$$

Если в системе появляются дополнительные H^+ за счет каких-либо процессов, это приведет к $\alpha_{\text{H}^+}>\alpha_{\text{OH}^-}$ и образованию кислой среды, т.е. и $\text{pH} < 7$, если $\alpha_{\text{H}^+}>10^{-7}$, следовательно, $\text{pH} > 7$ (щелочная среда). В природных водах $\text{pH} = 6,5-8,0$.

2. Соединения угольной кислоты: анионы угольной кислоты HCO_3^- и CO_3^{2-} во многом определяют поведение различных примесей в природных водах и технологических процессах очистки воды.

В природных водах одновременно присутствуют несколько форм угольной кислоты: CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}

Угольная кислота диссоциирует во второй степени:



Соотношение различных форм угольной кислоты характеризуется pH воды. При $\text{pH} < 4$ в воде практически отсутствуют HCO_3^- и CO_3^{2-} и вся кислота в форме CO_2 . С увеличением pH доля CO_2 уменьшается и увеличивается доля HCO_3^- . При $\text{pH}=8,35$ преобладают ионы HCO_3^- . Дальнейшее увеличение pH приводит к снижению HCO_3^- и увеличению CO_3^{2-} .

3. Щелочность воды (Щ) - сумма миллинормальных концентраций всех анионов слабых кислот и OH^- за вычетом концентрации H^+ :

$$\text{Щ}_0 = \sum C_{\text{ан}}^{\text{ст.к.}} + C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}$$

$$\text{Щ}_0 = \text{Щ}_6 + \text{Щ}_к + \text{Щ}_с(\text{HSiO}_3; \text{SiO}_3 + \text{Щ}_г(\text{OH}^-) + \text{Щ}_ф(\text{H}_2\text{PO}_4^-; \text{HPO}_4^{2-}; \text{PO}_4^{3-}))$$

Щелочность воды обычно обусловлена присутствием в них бикарбонатов (Щ_6), карбонатов ($\text{Щ}_к$) и гуматов. Аналитическое определение щелочности выполняется титрованием пробы в присутствии индикаторов фенолфталеина, а затем метилоранжа или смешанного индикатора. Фенолфталеин при титровании щелочных вод дает переход окраски от розовой к бесцветной при $\text{pH} = 8,2-8,3$; метилоранж изменяет окраску от желтой к оранжевой при $\text{pH} = 4,2-4,4$; смешанный индикатор - при $\text{pH} \approx 6,0$.

Переход окраски фенолфталеина условно соответствует исчезновению в растворе иона CO_3^{2-} и углекислотные соединения при этом: $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$. Метилоранж меняет окраску, когда в воде условно исчезают HCO_3^- и остается только CO_2 .

При обработке воды известью ее щелочность определяется наличием в ней гидратов и карбонатов. Таким образом, щелочность и ее компоненты являются технологическими показателями процесса очистки воды.

4. Жесткость воды (Ж_0) - это 1 мг-экв, соответствующий эквивалентной массе иона ($\text{Mg}-20,04$; $\text{Ca}-12,16$; $\text{Na}-23,00$; $\text{K}-39,16$; HCO_3^- ; $-61,02$; $\text{Cl}-35,46$; $\text{SO}_4^{2-}-48,00$; NO_3^- -62,01).

Общая жесткость воды (Ж_0) определяется суммарной концентрацией в ней катионов кальция и магния и подразделяется на карбонатную ($\text{Ж}_к$) и некарбонатную ($\text{Ж}_{нк}$).

Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде бикарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ - условно считают, что если содержание в воде ионов HCO_3^- приблизительно равняется содержанию Ca^{2+} и Mg^{2+} (мг-экв/кг), то $\text{Ж}_к = [\text{HCO}_3^-]$:

$$\text{Ж}_к = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{61,02}, \quad \text{мг-экв/кг}$$



Некарбонатная жесткость обусловлена наличием в воде хлоридов, сульфатов и других некарбонатных солей Ca и Mg (CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4 , CaSiO_3 , MgSiO_3 и др.).

Для случая $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, $J_{\text{НК}} = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - [\text{HCO}_3^-]$.

Если же содержание в воде $\text{HCO}_3^- > [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$, то карбонатная жесткость равна суммарному содержанию кальция и магния. Избыток HCO_3^- обуславливается наличием в воде бикарбоната Na и Ca.

Общая жесткость воды с другой стороны равна сумме концентраций в ней Ca^{2+} (кальциевая жесткость) и Mg^{2+} (магниевая жесткость).

По величине J_0 природные воды классифицируют:

- $J_0 < 1,5$ мг-экв/л — малая жесткость;
- $J_0 = 1,5-3,0$ мг-экв/л – средняя жесткость;
- $J_0 = 3,0-6,0$ мг-экв/л – повышенная жесткость;
- $J_0 = 6,0-12,0$ мг-экв/л – высокая жесткость;
- $J_0 > 12,0$ мг-экв/л – очень высокая жесткость.

Жесткость является одним из наиболее важных показателей качества воды, используемым на ТЭС.

Практически во всех водоподготовительных установках ТЭС предусматривается увеличение воды Na или H-катионированием в зависимости от условия применения очищенной воды.

4. Соединения кремниевой кислоты.

Кремниевая кислота попадает в воду при растворении различных силикатных пород. Из воды растениями поглощается около 30-40 мг/кг кремния, поэтому в поверхностных водах кремния меньше, чем в подземных.

Поликремниевые кислоты $m \cdot \text{SiO}_2 + n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соли этих кислот образуют ряд минералов, растворение которых природными водами дает кремнекислые соединения разного химического состава.

В связи с особенностью поведения кремниевой кислоты при высоких параметрах содержание ее нормируется в питательной воде котлов высокого давления. На ВПУ для котлов высокого и сверхвысокого давления предусматриваются схемы удаления кремнекислых соединений.

5. Удельная электрическая проводимость (\mathcal{H}) - электрическая проводимость кубика с размером граней 1 см (чистая вода при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\mathcal{H} = 0,04$ мк см/см), которая характеризует содержание в воде иогенных примесей и, также как и ионное произведение воды K_w , существенно зависит от температуры.

В воде современных энергоблоков концентрация иогенных естественных примесей (солей) мала, и обусловленная или удельная электрическая проводимость конденсата и питательной воды находится на уровне 0,1- 0,15 мксм/см.

6. Окислительно-восстановительный (или просто окислительный) потенциал среды eH .

Измеряют с помощью платинового электрода по отношению к стандартному водородному электроду. Данный потенциал характеризует окислительно-восстановительное равновесие в водном теплоносителе (так же как рН характеризует кислотно-щелочное). Он является важнейшим показателем, значение которого существенно влияет на ряд процессов, в частности на режим образования и растворения оксидной пленки (или железо-кислых отложений) при постоянном рН.

Лекция 3, 4. Основные стадии подготовки ХОВ

Предварительная очистка воды

На электростанциях предварительную очистку воды применяют для подготовки добавочной воды котлов высокого и сверхвысокого давления перед химическим обессоливанием, котлов среднего давления и испарителей перед Na-катионированием.

Предварительная очистка воды, состоящая в удалении грубодисперсных и коллоидных примесей, необходима для повышения надёжности и экономичности работы ионитной части ВПУ. Присутствие органических загрязнений в воде приводит к преждевременному «старению» анионитов, что ведет к уменьшению глубины очистки и увеличению расхода реагентов на регенерацию анионита.

В схемах очистки обычно совмещаются несколько технологических процессов:

- коагулирование и осветление;
- коагулирование, известкование и осветление;
- коагулирование, известкование, магниезальное обескремнивание и осветление;
- коагулирование, известкование, содовая обработка и осветление.

Целесообразность этого совмещения определяется не только экономичностью аппаратов, но и взаимным положительным влиянием процессов очистки, проводимых в одном технологическом процессе [1].

Коагулирование воды

Обработка воды коагулированием - добавление в воду раствора солей Fe и Al, или их смеси. Коагулирование - это процесс укрупнения коллоидных частиц за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения.

Наиболее часто применяемые коагулянты:

- сульфат алюминия (очищенный) - $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
- алюминат натрия - $NaAlO_2$
- полихлорид алюминия - $Al_2(OH)_n \cdot Cl_{6-n}$
- квасцы алюмокалиевые - $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
- хлорное железо - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
- железный купорос - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и т.д.

Коллоидные системы состоят из воды, являющейся дисперсной средой, и массы распределенных в ней коллоидных частиц, являющимися дисперсной

фазой. Устойчивость коллоидных систем зависит абсорбционных и электрокинетических свойств коллоидных части обладающих сложной структурой (адсорбция - явление изменения содержания данного компонента в поверхностном слое по сравнению; с содержанием его во внутренних слоях). При погружении в природную воду, т.е. раствор электролита, твердого тела поверхность его выделяет или адсорбирует из него ионы. Адсорбируются обычно ионы, входящие в состав этого твердого тела. В результате поглощения ионов или выделения их в раствор поверхность тела приобретает заряд. Противоположно заряженные ионы, находящиеся в растворе, собираются у его поверхности вследствие электростатического притяжения, образуя коллоидную частицу.

Тепловое движение ионов в растворе сообщает слою окружающих частицу противоионов диффузный характер (чем дальше от поверхности частицы, тем меньше концентрация избыточных против ионов).

Коллоидная частичка вместе с окружающим диффузным слоем называется мицеллой. Формула мицеллы золя гидроксида железа:



где $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - ядро

$n\text{H}^+$ - потенциально образованные ионы;

$(n-x)\text{Cl}^-$ и $x\text{Cl}^-$ - противоионы (образуют второй электрический слой);

$x\text{Cl}^- > (n-x)\text{Cl}^-$, в результате частица имеет положительный заряд;

$x\text{Cl}^-$ образуют диффузный слой.

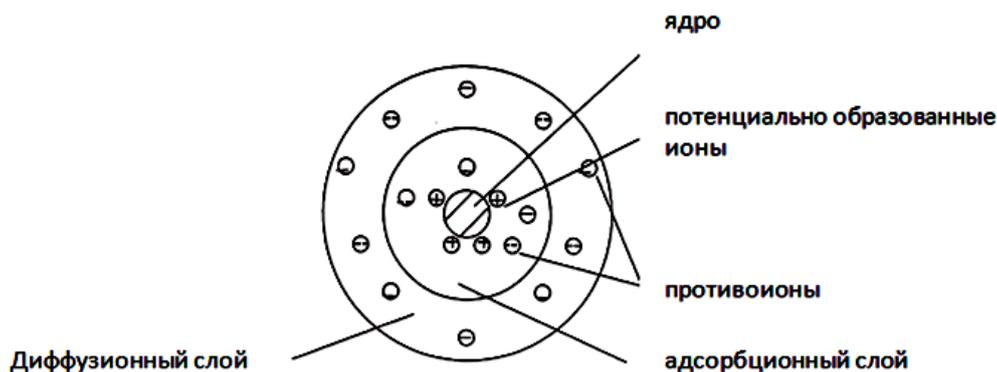
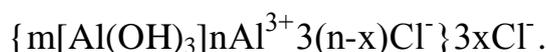
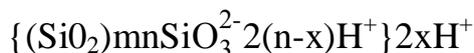


Рис. 3.1. Мицелла

Формула мицеллы золя, образующегося при гидролизе хлорида алюминия:



В отличие от зелей коагулянтов большинство природных вод заряжено отрицательно. К таким коллоидам относятся кремнекислота и гуминовые вещества: мицелла SiO_2 имеет следующий вид:

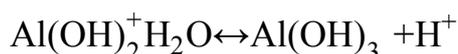
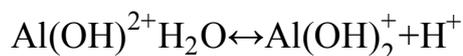


При движении коллоидных частиц некоторый слой ионов остается неподвижным, связанным с их поверхностью. Часть же ионов диффузного слоя отрывается от частицы, при этом возникает разность потенциалов, так называемый дзета-потенциал (ξ -потенциал), который может рассматриваться как мера стабильности коллоидных систем. При снижении ξ -потенциала уменьшается стабильность системы. Коагуляция коллоидных систем наступает при критическом значении ξ -потенциала, когда силы отталкивания между одноименно заряженными частицами уменьшаются, частицы слипаются, увеличиваются в размерах, происходит коагуляция и образование осадка [3].

Коагуляция также происходит при сжатии диффузного слоя, при добавлении в раствор коагулянта. При этом расстояние между коллоидными частицами снижается.

В водоподготовке применяются следующие коагулянты: соли слабых оснований и сильных кислот (сульфаты алюминия и железа). При растворении их в воде в результате гидролиза образуются малорастворимые основания.

Гидролиз солей алюминия, используемых в качестве коагулянта:

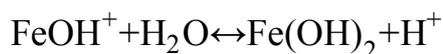


или суммарно: $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$

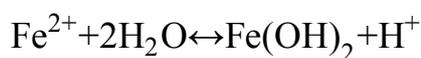
Степень гидролиза возрастает со снижением концентрации раствора, а также при увеличении его температуры и рН. Гидролиз алюминия - амфотерное соединение, т.е. обладает кислыми и щелочными свойствами.

Концентрация водородных ионов, при которой гидролиз алюминия имеет минимальную растворимость, находится в пределах рН=6÷7,5. Осаждение гидроксида алюминия начинается при рН=3 и достигает полноты при рН=7. При дальнейшем увеличении рН осадок начинает растворяться, при рН=9 растворение становится заметным.

Гидролиз железного купороса протекает в два этапа:



или суммарно:



Гидролиз железа происходит быстрее при рН = 5÷7. Таким образом, при добавлении к воде растворов в течение нескольких секунд происходит гидролиз солей железа или алюминия и образуются коллоидные частицы гидроксида этих металлов. Коллоидные примеси из воды адсорбируются на поверхности частиц гидроксидов металлов, и осаждение происходит под действием растворенных в воде электролитов.

Оптимальная доза коагулянта, при которой достигается достаточно быстрое осветление, зависит от физико-химических свойств воды, а также от ее температуры. Эту дозу невозможно установить, пользуясь только данными анализа воды. Определяют экспериментальным методом коагулирования. Опыты по определению оптимальной дозы коагулянта и оптимальных значений pH нужно проводить по сезонам года, чтобы иметь возможность корректировать их в зависимости от изменения состава воды.

Для интенсификации процесса коагуляции в дополнение к основным коагулянтам применяют флокулянты, которые по химическому составу бывают: минеральные (активированная кремниевая кислота) и органические (полиакрил натрия, полиакриламид). Некоторая интенсификация процесса может быть достигнута применением окислителей: O_2 , O_3 , Cl_2 или $KMnO_4$ (перманганат калия). На рис. 2.2 приведена схема осветлителя типа ЦНИИ.

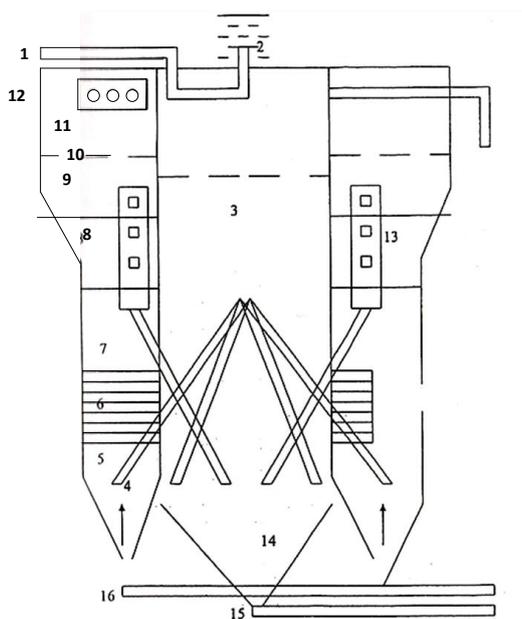


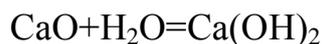
Рисунок 2.2-Осветлитель типа ЦНИИ: 1-труба (ввод с реагентами); 2-воздухоотделитель; 3-центральная труба; 4-шесть распределителей; 5-нижняя смесительная зона осветлителя; 6-смесительные перегородки; 7-зона взвешенного шлама (фильтр); 8-переходная зона коническая; 9-осветленная зона; 10-дренажная решетка; 11-сборный желоб; 12-труба для вывода осветленной воды; 13-трубы с окнами; 14-шламоотделитель; 15-удаление шлама в канализацию; 16-труба для освобождения осветлителя.

Известкование воды

Основное назначение известкования воды - это снижение щелочности (декарбонизация) исходной воды, при этом происходит соответствующее снижение жесткости и уменьшение количеств; сухого остатка. Одновременно из воды удаляются естественные механические примеси, органические загрязнения и соединения железа.

Декарбонизация воды, т.е. снижение щелочности, достигается путем увеличения $pH > 9$ с одновременным выводом из сферы реакции (т.е. осаждением) образующихся карбонат-ионов в составе труднорастворимого соединения $CaCO_3$. Для этого в обрабатываемую воду вводят известь в виде раствора или суспензии, так называемого «известкового молока».

Известь предварительно гасят:



В результате подачи извести в обрабатываемой воде увеличивается концентрация ионов Ca^{2+} и OH^- :

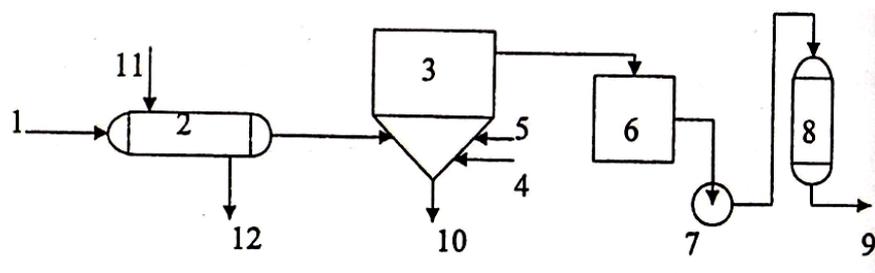
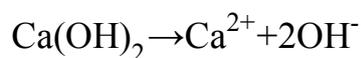


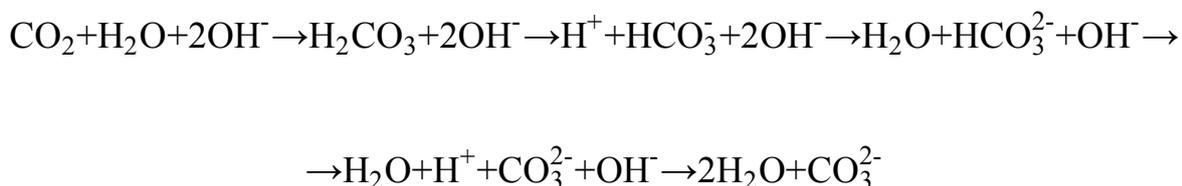
Рисунок 2.3- Схема процесса известкования воды: 1-исходная вода; 2-поверхностный подогреватель; 3-осветлитель; 4-подача извести; 5-ввод коагулянта; 6-промежуточный бак; 7-насос; 8-механический фильтр; 9-вода на ионитные фильтры или на потребление; 10-сброс осадка в канализацию; 11-греющий пар; 12-конденсат греющего пара.

Увеличение концентрации OH^- приводит к изменению существовавшего равновесия ($\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{OH^-} = K_B$) и образованию молекул воды:



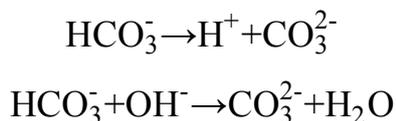
Концентрация H^+ снижается, а величина рН увеличивается, что вызывает смещение углекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов. При этом идут процессы:

1) гидратация свободного CO_2 и диссоциация образующихся молекул угольной кислоты:

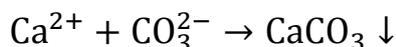


или суммарно: $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

2) диссоциация бикарбонат-ионов, ранее присутствующих в воде и обуславливающих ее щелочность:

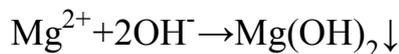


Так как концентрация карбонат-ионов увеличивается, то:



Выделение ионов CO_3^{2-} из раствора в составе осадка приводит к дальнейшей диссоциации ионов HCO_3^- .

При дозировании извести в количестве большем, чем это необходимо для связывания свободной угольной кислоты и разложения бикарбонат-ионов, в воде появляется избыточная концентрация гидроксильных ионов, в результате чего гидроксид магния выпадает в осадок:



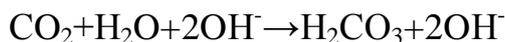
Это приводит к частичному снижению магниевой жесткости воды.

Необходимые дозы реагентов:

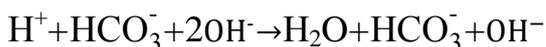
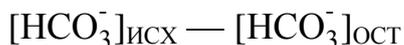
Кальций-ионы содержатся в исходной воде ($[\text{Ca}]_{\text{исх}}$), кроме того поступают в воду с дозируемой в ней известью в количестве, эквивалентном подаче ионов OH^- .

Ионы OH^- должны вводиться в следующих количествах:

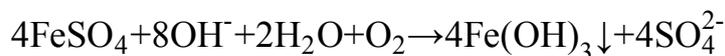
1) Для связывания свободной CO_2 в количестве, эквивалентном её исходному содержанию $[\text{CO}_2]_{\text{исх}}$:



2) Для разложения бикарбонат-ионов в количестве, эквивалентном разности исходной и конечной концентрации в воде бикарбонат-ионов:



3) Для разложения коагулянта в количестве, эквивалентном дозе D_3 коагулянта :



Отсюда минимальная доза извести: $D_{\text{H}} = [\text{CO}_2]_{\text{исх}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{исх}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{ост}} + D_{\text{K}}$, (мг-экв/л). Общее количество ионов Ca^{2+} , содержащихся в исходной воде поступивших с известью:

$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{исх}} + D_{\text{H}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{исх}} + [\text{CO}_2]_{\text{исх}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{исх}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{ост}} + D_{\text{K}}$, (мг-экв/л).

Интенсификация процесса известкования:

1. Подогрев известкуемой воды:

- ускоряются процессы кристаллизации образующихся веществ
- уменьшается степень пресыщения раствора;
- остаточные концентрации приближаются к равновесным;
- улучшаются условия отделения взвеси от воды вследствие кинематической вязкости воды;
- возрастают скорости химических реакций.

2. Использование ранее выделившегося осадка в качестве контактной среды.

Обрабатываемую воду и реагенты смешивают в присутствии ранее выделившегося осадка, вводя их отдельно в нижнюю коническую часть аппарата. Движущийся в аппарате снизу вверх поток: поддерживает

выделяющийся осадок во взвешенном состоянии, обтекает его частицы и контактирует с их поверхностью. Образующиеся при этом в результате обработки воды труднорастворимые вещества отлагаются на поверхности частиц контактной среды, а не выделяются в объеме обрабатываемой воды, как это происходило бы в отсутствие ранее выпавшего осадка. Излишек образующегося осадка удаляют из аппарата [5].

Минеральное обескремнивание воды

Кремнекислые соединения удаляются из обрабатываемой воды в результате связывания их гидроокисью магния. Для получения $Mg(OH)_2$ в воде в качестве реагента добавляют каустический магнезит MgO (является продуктом обжига при $t = 750-800$ °С металлургического магнезита $MgCO_3$).

Также может применяться:

- полубожеженный (каустический) доломит $MgO \cdot CaCO_3$, полученный при обжиге природного минерала доломита при $t = 700-750$ °С
- обожженный (декарбонизированный) доломит $MgO \cdot CaO$, полученный при обжиге доломита при $t = 900-925$ °С.

Каустический магнезит - по внешнему виду похожий на цемент. Его состав: MgO – 83-75 %; CaO - 2,5-4,5 %; SiO_2 -2,5-4,0 % , влага не более 1,5 %; потери при прокаливании 8-13 %.

подавляющая часть кремнекислых соединений удаляется из воды вследствие сорбции их поверхностью частиц, содержащих $Mg(OH)_2$, и последующего образования труднорастворимых силикатов Mg .

Результаты магнезильного обескремнивания воды зависят от:

- качества обескремнивающего реагента и удельных доз (в MgO и SiO_3^{2-});
- продолжительности контакта обрабатываемой воды со взвешенным осадком;
- режима дозирования извести и коагулянта;
- температуры обрабатываемой воды.

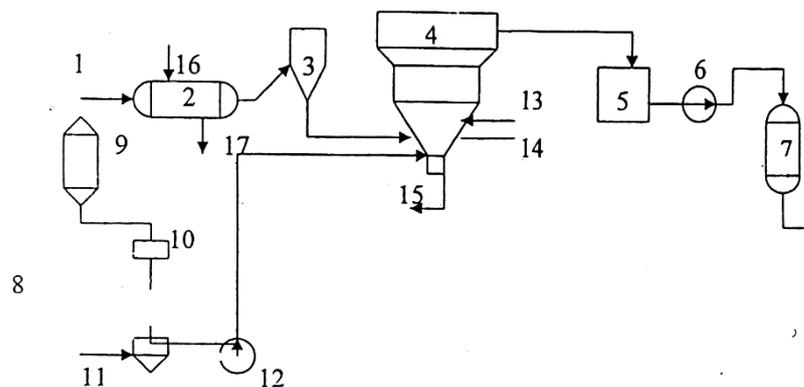


Рисунок 2.4- Схема установки для магниального обескремнивания воды: 1-исходная вода; 2-подогреватель воды; 3-воздухоочиститель; 4-осветлитель; 5-бак осветленной воды; 6-перекачивающий насос; 7-механический фильтр; 8-на ионитную обработку; 9-бункер-хранилище MgO; 10-дозатор; 11-подача воды на смыв MgO;12-насос перекачки суспензии;13-подача раствора коагулянта; 14- подача известкового молока; 15- в дренаж; 16- греющий пар; 17-конденсат греющего пара.

Магниальное обескремнивание рекомендуется проводить при следующих условиях:

1) доза MgO, входящего в магниальный реагент – 5-20 мг на 1 мг удаленного SiO_3^{2-} ,

2) температура воды 40-45 °С при колебаниях не более ± 1 °С;

3) продолжительность пребывания в зоне зашламления 1 ч;

4) доза коагулянта 0,25-0,5, иногда 1,0 мг-экв/л;

5) дозирование извести для поддержания рН=10,1-10,3.

На процесс магниального обескремнивания оказывают также влияние показатели качества и свойства исходной воды:

а) органические вещества, тормозящие процесс кристаллизации выделяющих веществ, ухудшающие условия обескремнивания;

б) механические примеси, если они присутствуют в больших количествах, нарушают шламный режим осветлителей;

в) большая карбонатная жесткость исходной воды благоприятна для магниального обескремнивания, т.к. при ней, во-первых, больше масса и наделяющегося осадка, являющаяся контактной средой, во-вторых легче поддерживается режим известкования [2].

Осветление воды фильтрованием

Для полного удаления из воды грубодисперсных частиц, хлопьев коагулянта и скоагулированных коллоидных частиц применяется фильтрование, т.е. пропуск воды через слой зернистого или пористого материала в осветительных фильтрах. При фильтровании воды твердые частицы задерживаются на поверхности или в толщине фильтрующего материала.

1) При отсутствии предварительной коагуляции в осветлителях *вода, содержащая* грубодисперсную известь, образует фильтрующую плёнку на поверхности фильтрующего материала.

2) Если применяется предварительная коагуляция в осветлителе, где задерживается основная масса взвеси, а на фильтры поступает вода, содержащая мельчайшие временные частицы, фильтрование идет не на поверхности, а в толще фильтрующего слоя. При таком процессе позднее используется вся толща зернистой загрузки фильтра и достигается высокая степень осветления.

Процесс фильтрации имеет физико-химическую природу. Осветление воды при фильтрации объясняется прилипанием взвешенных частиц к зёрнам фильтрующего материала и к ранее прилипшим частицам под молекулярных сил притяжения. Причем устойчивость и притяжение мелких частиц к крупным значительно больше, чем интенсивность взаимного прилипания мелких частиц, т.к. вероятность попадания мелких частиц в сферу притяжения крупных больше, чем вероятность столкновения мелких. Явление прилипания мельчайших частиц, содержащихся в воде, к поверхности зерен фильтрующего материала называется контактной коагуляцией.

Здесь вода сразу после смешивания с коагулянтом поступает на механический фильтр, где проходит через слой песка. За коротки промежуток времени от момента поступления воды в фильтрующий слой в воде успевают

образоваться лишь микроэлементы слипшихся частиц, которые прилипают к поверхности зерен песка [6].

Такой же процесс идет при фильтровании воды через фильтры после коагулирования и предварительного осветления. Вместе с водой в фильтры поступают мелкие хлопья, не успевшие осесть в отстойниках или осветлителях. При фильтрации эти хлопья прилипают к зернам фильтрующего материала и осветляют воду. Основным фактором определяющим эффект осветления воды фильтрами - способность частиц прилипать к поверхности зерен загрузки фильтров. Эта способность — результат химической обработки воды коагулянтом.

Таким образом, для проведения фильтрации необходима неустойчивая коагулирующая суспензия.

Интенсивность работы осветлительных фильтров характеризуется скоростью фильтрации, численно равной часовой производительности 1 м^2 сечения фильтра ($\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$):

$\omega = \frac{Q}{F} \left(\frac{\text{м}}{\text{ч}} \right)$, где Q - часовое количество фильтруемой воды, $\text{м}^3/\text{ч}$; F - площадь фильтрования, м^2 .

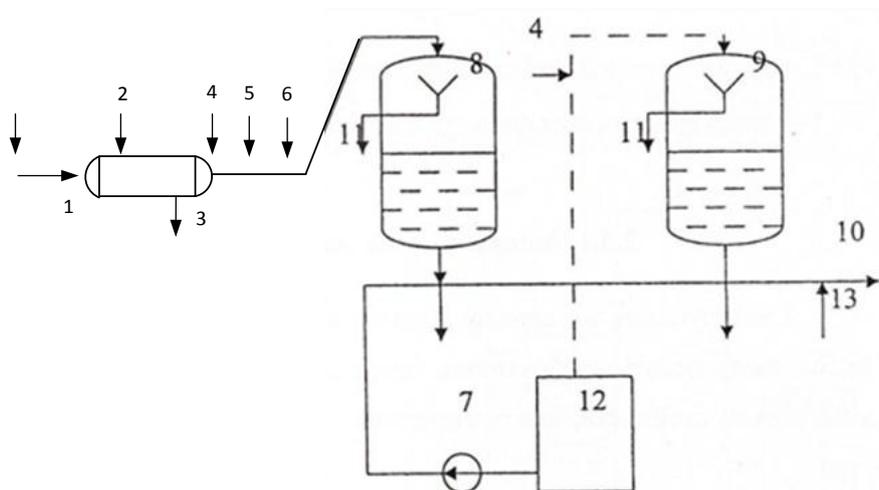


Рисунок 2.5- Схема коагуляционной установки без осветлителя: 1-входная вода; 2- греющий пар; 3-конденсат; 4,5,6 –ввод реагентов (Cl₂, щелочи, кислоты и коагулянта); 7- насос для промывки фильтров; 8-механический фильтр; 9 –адсорбционный фильтр; 10-осветленная вода; 11-сброс проточной воды;12- бак осветленной воды для промывки

фильтров; 13-горячий раствор щелочи для восстановления сорбционной способности активированного угля.

Фильтрация происходит за счет разности давлений на h' и под h'' фильтрующим слоем: $\Delta h = h' - h''$ (перепад давлений или потеря напора в фильтре).

По мере увеличения сопротивления фильтра снижается скорость фильтрации и производительность фильтра. Поэтому для обеспечения необходимой производительности фильтра приходится периодически увеличивать перепад давлений в нем путем повышения степени открытия задвижки на трубопроводе подвода воды к фильтру. При достижении максимально допустимого загрязнения (максимальная потеря напора) фильтр выключают из работы на взрыхляющую промывку (пропуск через него снизу вверх осветленной воды).

Период работы фильтра от начала одной промывки до начала следующей называется фильтроциклом:

$T+t$, где T - время полезной работы фильтра между промывками;
 t - время выключения фильтра на промывку.

Фильтрующие материалы

Фильтрующие материалы должны иметь определенные качества, соответствовать требованиям, предъявляемым к механической и химической стойкости, иметь определенный гранулометрический состав.

1. Гранулометрический состав.

Высота слоя, мм:	700	2000
Однослойный:	0,7-0,8	1,1-1,2
Двухслойный: SiO ₂	} 0,8	(высота слоя по 500 мм)
Антрацит		

2. Механическая прочность - минимальные годовые потери металла не более 2,5 %.

3. Химическая стойкость зерен. Вода в процессе фильтрования не обогащается примесями железа, кремниевой кислоты, органическими и другими соединениями.

Условиям механической прочности соответствуют кварцевый песок и дробленый антрацит:

АЛ - антрацитная плита

АК - кулак зольность не более 5 %, сера не более 3 %

АС - семечко. Также этим требованиям соответствует дроблённый антрацит.

Осветительные фильтры

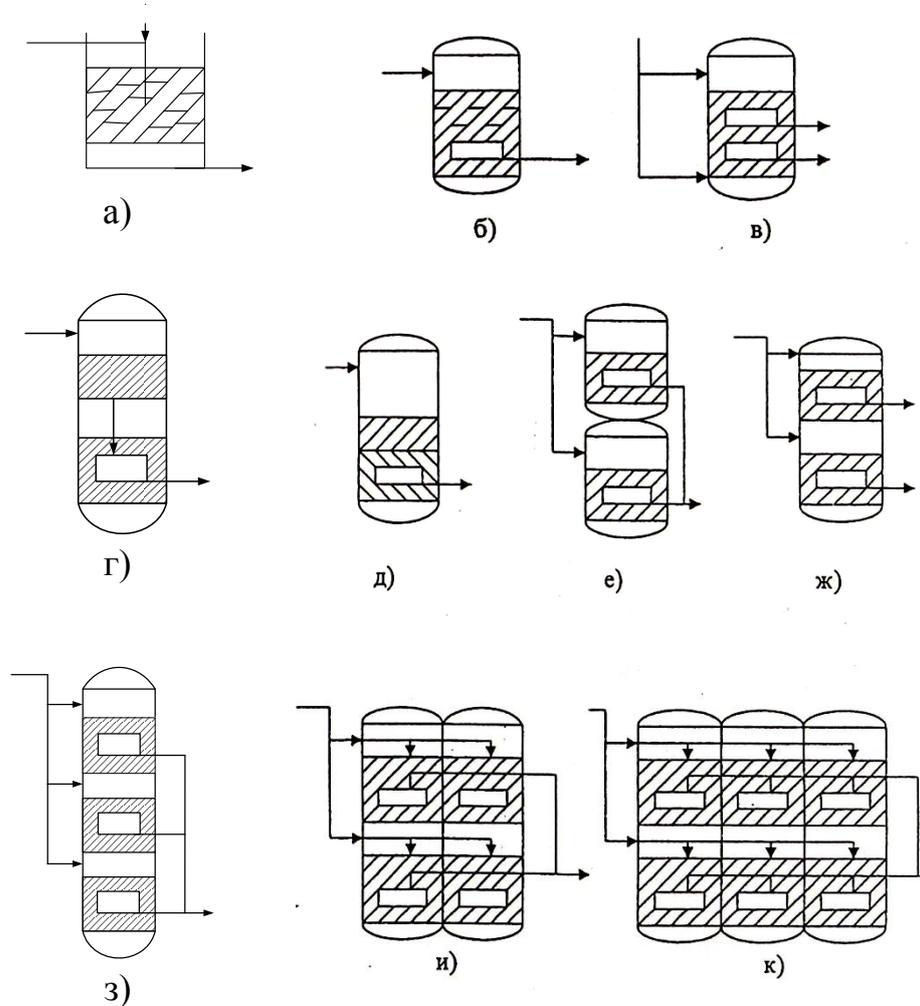




Рисунок 2.6 - Осветительные фильтры

Классификация фильтров

1. По типу:

- вертикальные (рис. 10.2; а-к);
- горизонтальные (рис. 10.2; л-м).

2. По давлению воды над фильтрующим слоем:

- самотечные или открытые (рис. 10.2; а) - работают под напором, создаваемым разностью уровней воды в фильтре и сборном баке осветленной воды;
- напорные или закрытые (рис. 10.2; б-м) - работающие под напором, создаваемым насосом или высоко расположенным баком.

3. По количеству последовательно работающих фильтров:

- однослойные (рис. 10.2; а, б, в, е, л, м);
- двухслойные (рис. 10.2; г, д).

4. По числу параллельно работающих камер:

- однокамерные (рис. 10.2; а, б, в, д, л, м);
- двухкамерные (рис. 10.2; г, ж);
- двухэтажные (рис. 10.2; е);
- батарейные (рис. 10.2; и, к).

5. По способу фильтрования:

- однопоточные (рис. 10.2; а, б, г, д, л);
- двухпоточные (рис. 10.2; в, м).



Рисунок 2.7-Напорный осветительный фильтр

Лекция 5. Обработка воды методами ионного обмена. Физико-химические основы ионного обмена

Высокая степень обессоливания природных вод достигается с применением ионитов, т.е. нерастворимых высокомолекулярных веществ, которые благодаря наличию в них иогенных групп способны к реакциям ионного обмена. Ионообменными свойствами обладают многие соединения самой различной природы.

В практике водоподготовки нашли применение в основном иониты на основе синтетических смол. Они состоят из «пространственно-слитых» углеводородных цепей (матрицы) с жестко закрепленными на них активными иогенными группами. Матрица полимера с фиксированными отрицательными ионами называется поликатион, с положительными - полианион. В качестве исходных мономеров используется стирол и дивинилбензол.

Природа фиксирующих групп или ионов оказывает решающее значение на ионообменные свойства смолы. В качестве фиксирующих групп (ионов) может служить:

- для катионов: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, PO_3^{2-} , $-\text{C}_6\text{H}_4-$;

- для анионов: $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, S^+ , $\equiv\text{N}$

Иониты обладают способностью удерживать на своей поверхности различные ионы и при определенных условиях обменивать их на другие, находящиеся в растворе, контактирующем с ионитами. Способные к обмену катионов иониты называются катиониты, способные к обмену анионов – аниониты [7].

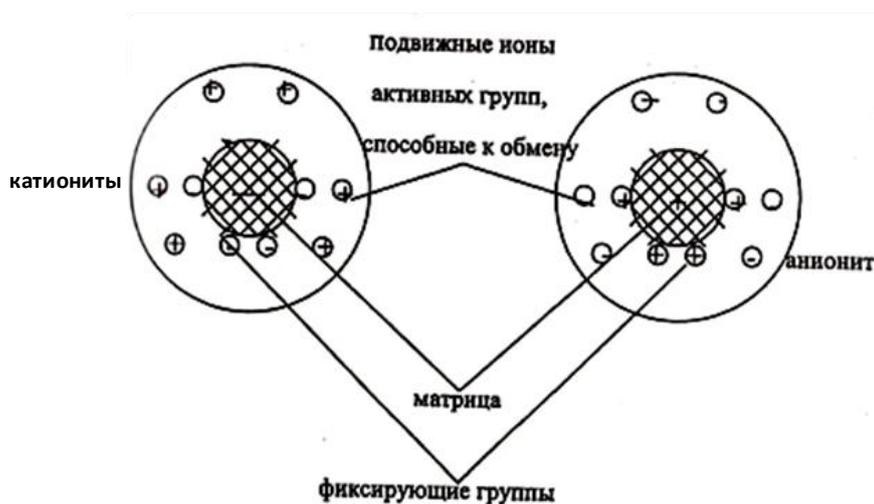
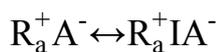
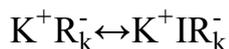


Рисунок 3.1-Схема структуры молекулы ионита

В соответствии с основами физической химии, иониты - особый класс электролитов, которые обладают рядом общих технологических признаков:

- нерастворимостью;
- способностью к диссоциации на ионы;
- способностью к гидролизу;
- способностью к образованию ионной атмосферы.

Схематично диссоциация ионитов выглядит следующим образом:



где K^+R_k^- - катионит, в котором подвижным обменным катионом является K^+ , а неподвижным анионом катионита - органическая матрица, условное обозначение R_k^- ;

$R_a^+A^-$ - анионит, в котором подвижным анионом является A^- , а неподвижным катионом — органическая матрица R_a^+ ;

I - условный знак, указывающий на способность твердого электролита к диссоциации в твердых растворах без растворения самого электролита.

Характеристикой ионообменной способности ионита является величина его рабочей обменной емкости, которая характеризуется количеством ионов, поглощенных ионитом, при пропускании раствора солей или кислот определенной концентрации через лабораторный или промышленный фильтр, загруженный испытуемым ионитом, до начала «проскока» в фильтрат поглощаемых ионов.

Рабочая обменная емкость ионита выражается в грамм-эквивалентах ионов, поглощенных 1 м набухшего ионита (г-экв/м).

Рабочая обменная емкость ионита зависит:

- от удельного расхода регенерирующего агента;
- от вида извлекаемой из воды иона;
- от значения рН воды;
- от скорости фильтрования обрабатываемой воды;
- от режима эксплуатации ионитного фильтра.

Рабочая объёмная емкость - основная технологическая характеристика ионита, т.к. от нее зависит объем ионита, необходимый для нагрузки фильтров при заданных условиях эксплуатации.

Процесс катионирования

В зависимости от химического состава катиониты бывают:

- сильнокислотные, содержащие активные сульфогруппы SO_3H .

Идёт обмен катионов в щелочной, нейтральной и кислой среде;

- слабокислотные, содержащие карбоксильные группы $COOH, OH$.

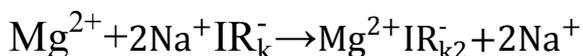
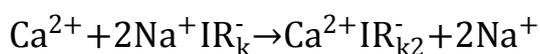
Реакция идёт только в щелочной среде.

Обменные катионы могут быть различны, но для водоподготовки важными являются только натрий Na^+ и водород H^+ катионы (H^+R_k^-).

В зависимости от того, какой катион в данном катионите является обменным, различают Na^+ -катионит (Na^+R_k^-) и H^+ -катионит (H^+R_k^-). Соответственно называются и процессы.

Натрий-катионирование

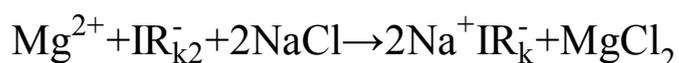
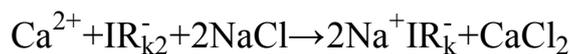
При Na -катионировании жесткой воды происходит следующий катионный обмен:



В результате проведенных реакций происходит более или менее полная защита катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде катионами Na^+ , и остаточная жесткость Na -катионированной воды снижается до 10 мкг-экв/л и ниже, щелочность и анионный состав не изменяются, а солесодержание ее несколько повышается.

После того как рабочая обменная емкость полностью исчерпана и значительная часть обменных катионов Na^+ замещена Ca^{2+} и Mg^{2+} катионит поглощается и теряет способность умягчать воду.

Для восстановления рабочей обменной жидкости катионит необходимо извлечь из него задержанные катионы, заменив их обменными катионами. Процесс восстановления рабочей обменной емкости истощенного катионита называется регенерацией. Регенерация Na -катионита - фильтрование через слой раствора поваренной соли NaCl :



Применение NaCl :

1) доступность;

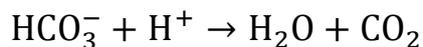
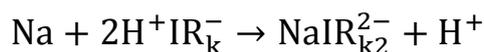
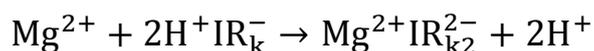
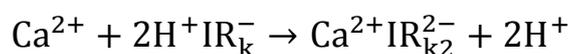
2) CaCl_2 и MgCl_2 - хорошо растворимы, легко удаляются с регенерационным раствором и отмывочной водой.

Пропускание регенерационного раствора через фильтр может осуществляться:

- 1) снизу вверх, как и умягчаемая вода. Концентрация соли 3-3,5 раза больше расчетной;
- 2) снизу вверх, противоположно движению умягчаемой воды. Снижается расход реагентов.

Н-катионирование

Химические реакции, проходящие при Н-катионировании:

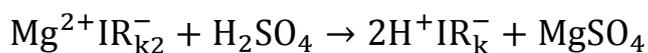
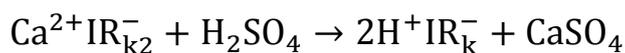


Общая жёсткость Н-катионированной воды снижается до 10 мкг-экв/л, а карбонатная жесткость полностью удаляется, следовательно снижается солесодержание и устранение щелочности воды.

Так как в процессе Н-катионирования все катионы в воде замедляются катионами H^+ , то присутствующие в растворе сульфаты, хлорида и нитраты Ca , Mg , Na и других катионов преобразуются в свободные минеральные кислоты (серную, соляную, азотную, кремнистую).

Общая кислотность Н-катионированной воды при этом равна сумме содержащихся в воде анионов минеральных кислот SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , и других. Для вод, не содержащих Na^+ , может быть принята равной некарбонатной жесткости воды, т.к. катионированная вода — кислая, она не пригодная для питания котлов, процесс Н-катионирования всегда сочетают с Na-катионированием или анионированием. Это дает возможность нейтрализовать кислотность и уменьшить щелочность обработанной воды [3].

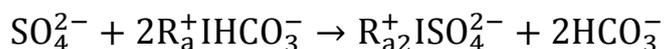
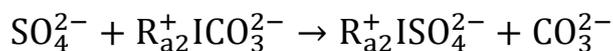
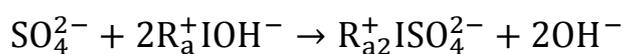
Регенерацию истощенного Н-катионита - фильтрование через его слой раствора 1,0-1,5% H₂SO₄, расход в 1,25-1,5 раза больше расчётного:



Иногда применяют «голодную» регенерацию Н-катионитных фильтров. Количество кислоты недостаточно. В верхних частях фильтрующего слоя катионита с обменным катионом Н⁺, а в нижних слоях - с обменными катионами Ca²⁺ и Mg²⁺. Прошедшая через фильтр вода не содержит сильных кислот и имеет незначительную щелочность (0,6-0,8 мг-экв/л). Затем из Н-катионированной воды удаляется свободная углекислота и пропускается через две ступени Na-катионитных фильтров. Достигается необходимая глубина умягчения (5 мкг-экв/л).

Анионирование воды

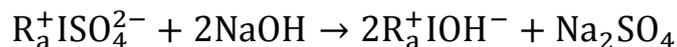
Удаление анионов из Н-катионированной воды достигается при фильтровании ее через анионит. Способность к реакциям анионного обмена у слабоосновных анионитов обуславливается присутствием функциональных групп ≡Ni ≡NH. На анионите происходит замедление анионов сильных кислот на анионы OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ (обменные анионы):



В результате реакции анионирования воды ее солесодержание снижается до 50-100 мкг/л.

После замены обменных анионов анионами растворенных в воде электролитов анионит истощается и теряет способность обменивать ионы.

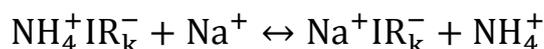
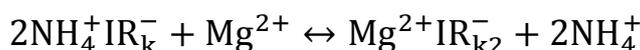
Регенерация анионита достигается фильтрованием через слой истощённого анионита растворов NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃



Прочие виды ионитной обработки воды.

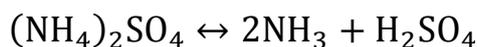
1 Аммоний-катионирование воды

Фильтрование воды через слой катионита, обменные ионы -NH₄⁺. При этом ионы накипеобразователей, также Na⁺ обмениваются на NH₄⁺:



Таким образом, аммоний-катионированная вода содержит различные соли NH₄⁺ соответствующие содержащимся в умягчаемой воде анионам.

В паровом котле под действием высокой температуры эти соли подвергаются гидролитическому разложению, при этом аммиак и углекислота уносятся паром, а в котловой воде должны оставаться H₂SO₄ и HCl:



Аммоний-катионированная вода - это умягченная вода (остаточная жесткость такая же, как у натрий-катионированной воды; снижается до 10 мкг-экв/л) с щелочностью такой же, как у исходной воды. Разрушение щелочности и появление кислой реакции может произойти только в паровом котле, тогда как при H-катионировании фильтрат после катионитного слоя уже имеет кислую реакцию.

Для предотвращения чрезмерного снижения щелочности и явления кислой реакции воды аммоний-катионирование нужно сочетать с Na-катионированием воды. В этом случае содержание умягченной воде не превышает концентрацию HCO₃⁻. Поэтому процессы, происходящие с аммоний-

катионированной водой в котле, ограничиваются разложением бикарбоната аммония и уносом образующихся NH_4 и CO_2 паром, а появление кислой среды в котловой в невозможно.

Разрушение бикарбонатной щелочности воды в котле обеспечивает при этом такое же снижение сухого остатка, как и при катионировании. Поведение NH_4^+ аналогично поведению H^+ при Н -катионировании. Сначала NH_4^+ -катионит поглощает наряду с иона кальция и магния все ионы натрия, потом происходит проскок натрия и затем проскок жесткости.

Регенерация осуществляется раствором сульфита или хлорида аммония (первый - дешевле). Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не превышает 3 %, скорость пропускания через слой выше 10 м/ч.

Отличительная особенность аммоний-катионирования - наличие в отработанной воде NH_4OH , что приводит к увеличению содержания NH_4 в паре и конденсате. При наличии в паре и конденсате одновременно растворенного O_2 создается опасность протекания аммиачной коррозии латуни и других медных сплавов. Поэтому аммоний-катионирование применяется преимущественно в промышленных котельных при отсутствии теплообменной аппаратуры с латунными трубками.

2. Mg-катионирование

Основная задача Mg-катионирования - увеличение концентрации магния - обескремнивание в процессе обработки ее известью.

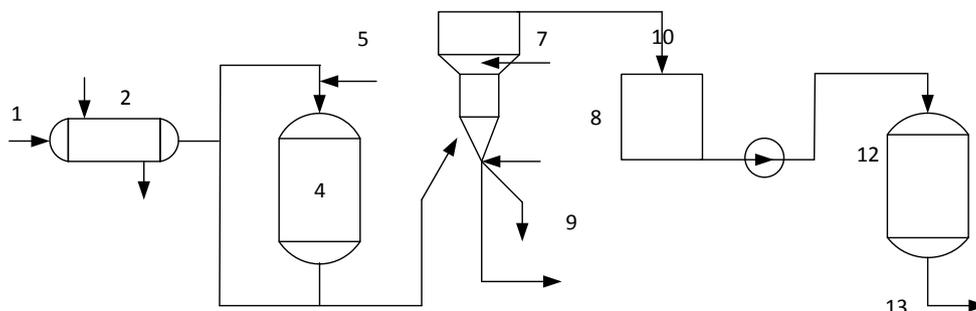


Рисунок 3.2-Схема Mg-катионирования:

1-исходная вода; 2-греющий пар; 3-конденсат; 4-Mg-катионитный фильтр; 5-раствор; 5-раствор MgCl_2 ; 6-осветлитель и воздухоотделитель; 7-раствор коагулянта; 8-известковое

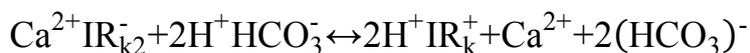
молоко; 9- в дренаж; 10-промежуточный бак; 11-перекачивающий насос; 12- механический фильтр; 13-на ионитную обработку.

Катионит предварительно регенерируют 2-3% раствором $MgCl_2$. При пропуске воды через Mg-катионит содержащиеся в воде Ca^{2+} заменяют ионами Mg^{2+} . Далее вода направляется в осветлители, где происходит известкование и в необходимых случаях коагуляция Mg катионит-сульфоуголь.

При расходе $MgCl_2$ на регенерацию в количестве 200 г/г-экв. поглощения сорбента 300-400 г-экв/ m^3 , остаточное содержание $Ca^{2+}=0,5$ мг-экв /л. Расход отмывочной воды 5 m^3/m^3 , скорость - 10 м/ч.

3. Са-катионирование

Са- катионирование - процесс стабилизации воды, содержащей избыток углекислоты, направляемой для подпитки тепловых сетей. При этом происходит поглощение H^+ , образующегося при диссоциации свободной угольной кислоты, и увеличение содержания в воде бикарбоната кальция (карбонатная жесткость):

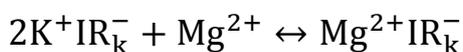


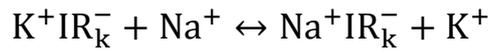
Регенерацию истощенного катионита можно осуществлять $CaCl_2$ или гидроксидом кальция ($Ca(OH)_2$ - известковой водой).

4. К-катионирование

В некоторых случаях рекомендуется поддержание так называемого калийного режима котловой воды, т.е. обеспечить содержание котловой воде только калиевых солей и щелочей (KCl , K_2SO_4 , KOH , K_3PO_4).

В этом случае наряду с применением калиевых реагентов (KOH , K_3PO_4 , K_2SO_3 , KNO_3) для обработки питательной и котловой воды нужно дополнительное К-катионирование, т.е. умягчение ее катионитом, насыщенным обменными катионами К :



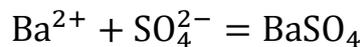
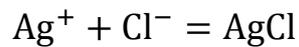


Регенерация насыщенного катионита - обработка KCl.

5. Обессоливание морской воды

Катиониты серебра и бария - $Ag^+IR_a^-$, $Ba^{2+}IR_{a2}^-$ применяются для частичного обессоливания (опреснения) морской воды, которая может быть использована в качестве питьевой воды.

Вытесняемые Ag^+ , Ba^{2+} ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} соединяют воде:



Из воды выпадают нерастворимые осадки хлорида алюминия и сульфата бария. Снижается солесодержание воды, и она становится пригодной для питья. Специальные «патроны», снабженные этими и другими катионитами (а также анионитами) во время войны США с Германией применялись обеспечения экипажа питьевой водой на случай аварии самолёта, корабля, подводной лодки и высадки людей в, открытое море.

Обработка воды в ядерных энергетических установках (ЯЭУ)

В ЯЭУ с реакторами, в которых теплоносителем и замедлителем нейтронов является вода, иониты имеют широкое применение для следующих целей:

- очистка циркуляционной воды (конденсата) первичного контура реактора от продуктов коррозии металла оборудования

- обессоливание добавочной воды (конденсата) для подпитки контура первичного охлаждения, а также для восполнения потерь конденсата во вторичном контуре (обычный цикл парогенератор-турбина-конденсатор парогенератор) осуществляется аналогично химическому обессоливанию воды на обычных (угольных)

электростанциях;

- удаление анионов борной кислоты из воды (конденсата), питающий реакторы «кипящего» типа с непосредственным испарением воды в реакторах. Борная кислота вводится при пуске реактора для регулирования его активности (бор-энергетический поглотитель нейтронов);

- регулирование рН воды первичного контура для предотвращения коррозии алюминиевых оболочек тепловыделяющих элементов: (при повышении рН при образовании аммиака - продукта радиохимической реакции азота с водородом - продуктом радиолиза воды).

Ионитные фильтры (преимущественно смешанного типа) успешно улавливают радиоактивные продукты коррозии из циркуляционной воды. При этом долгоживущие протоны (с малым период полураспада) задерживаются на 99 %, а долгоживущие радиоактивные загрязнения на 95 %. Основная нагрузка ионитных фильтров - задерживание аммиака. Регенерации таких фильтров не проводят, а отработавшие иониты заменяют свежими. Это упрощает эксплуатацию фильтров смешанного действия, т.к. при этом не требуется раздел (и регенерация) ионитов. Данное обстоятельство объясняется тем иониты используют здесь как накопители радиоактивных отходов, которые легко обезвредить (зарывание в землю на большую глубину погружение в океан). Продолжительность работы ионитной загрузки «разового действия» в этих условиях очень велика. На одной установке - через 3-3,5 тыс. часов работы.

Конструкции ионитных фильтров

Схемы установок

1. Ионитные фильтры по принципу действия бывают:

- катионитные;
- анионитные;
- смешанного действия.

2. По способу выполнения технологических операций:

- параллельноточные;
- противоточные.

3. По количеству ступеней: I,II,III ступеней.

В параллельноточном фильтре подвод умягченной воды производится сверху. Внизу - дренажная система и сбор фильтрованной воды. Такие фильтры обычно бывают Н-катионитные, Na-катионитные и анионитные. Н-катионитные и анионитные должны быть покрыты внутри антикоррозионными покрытиями (корпус и фронтальной трубопровод). Распределительные устройства и их арматура – из нержавеющей стали.

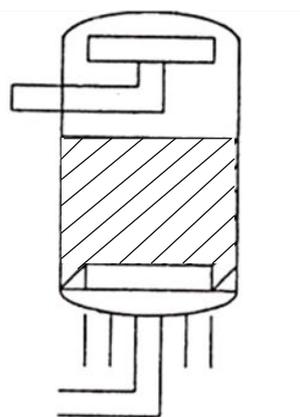


Рисунок 3.3-Противоточный фильтр

В нижней дренажной системе в слой вводится ионит на 150-300мм для устранения «заклеивания» колпачков дренажной системы щёлочью, скапливающейся на самом верху фильтрующего слоя.

Регенеративный раствор подается через распределительную систему под верхним днищем в виде звезды из труб с щелями. Через эту же систему проводится сброс воды после взрыхления ионита.

В верхней дренажной системе вода соприкасается вверху с хорошо отрегенированными слоями ионита. Может быть, и другое правление регенеративного раствора и фильтруемой воды.

Ионитный фильтр смешанного действия загружен катионитами и анионитами, которые после отдельной регенерации соответствующей

кислотой и щелочью тщательно перемешиваются путем подачи в фильтр снизу вверх сжатого воздуха.

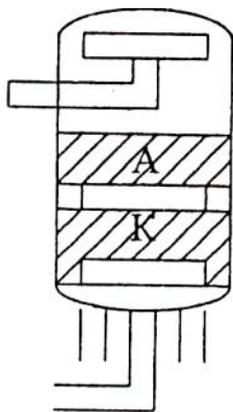


Рисунок 3.4 –Ионитный фильтр смешанного действия

При пропускании воды происходит глубокое обессоливание и обескремнивание воды благодаря наличию большого числа ступеней n^+ и OH^- ионирования.

Чтобы провести регенерацию, необходимо разделить катиониты и аниониты путем взрыхленной промывки снизу вверх.

Фильтр смешанного действия применяется при обессоливании и обескремнивании конденсатов, а также в качестве барьерных фильтров на обычных химически обессоливающих установках [5].

Определяемые физические характеристики ионитов: механическая прочность; разная плотность; форма частиц и т.д.

В фильтре расположены три распределительных устройства.

1. Верхнее — подвод исходной воды, подача регенерирующего раствора щелочи и воды на отмывку, а также - отвод в дренаж воды.
2. Среднее-подача регенерирующего раствора кислоты, вывод отработавшего раствора щелочи.
3. Нижнее - вывод обессоленной воды, промывочной воды и отработанного раствора кислоты, а также - подача в фильтр воды для разложения ионитов и воздуха для их перемешивания.

Преимущество: глубокое умягчение воды с высокой $J_{\text{нк}}$ и значительным количеством натриевых солей, а также хорошее использование емкости поглощения Н-катионитных фильтров.

Недостаток: необходимость последовательного прокачивания обратной воды через два фильтра - это увеличивает расход электроэнергии и требует установки дополнительных насосов.

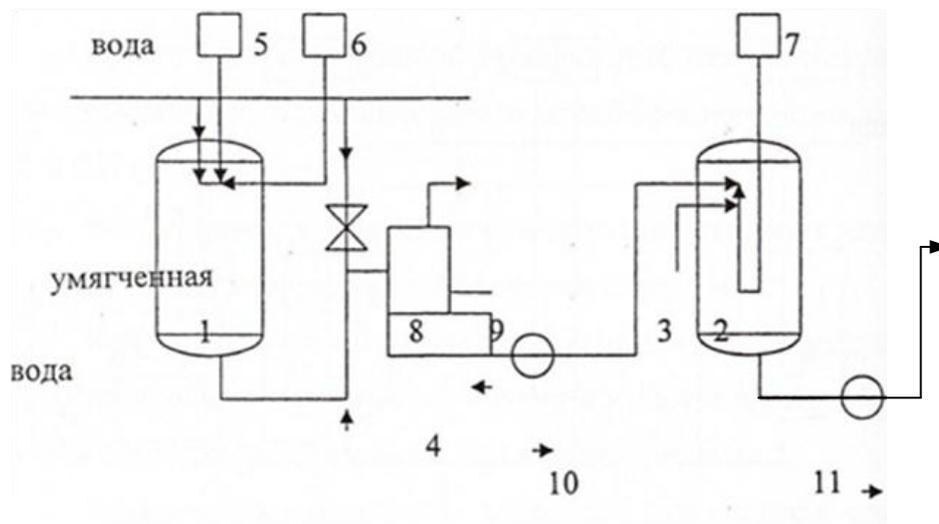


Рисунок 3.6-Схема последовательного Н-Na-катионирования: 1- Н-катионитный фильтр; 2-Na-катионитный фильтр; 3-регенерирующий раствор соли; 4-промежуточный бак; 5-бак для раствора кислоты; 6,7 -бак для взрыхления катионитов; 8- декарбонизатор; 9- воздушный вентилятор; 11-перекачивающий насос.

Схема последовательного Н-Na-катионирования применяется для сильноминерализованных вод с солесодержанием более 1000 мг/л, когда:

- 1) Суммарное солесодержание SO_4^{2-} и Cl^- более 5 – 7 мг – экв/л;
- 2) $J_{\text{к}}$ не превышает $0,5J_0$
- 3) Щелочность после продувки 0,7-1,0 мг-экв/л – не вызывает увеличения продува парового котла.

Совместное Н-Na-катионирование

Катионит сначала регенерируют определенным количеством теплоты, затем, после отмывки, определенным количеством NaCl. В результате этого обменными катионами в верхних слоях будут H^+ , а в нижних - Na^+ .

При фильтровании умягченной воды через Н-Na-катионитный фильтр будут протекать процессы

Н-Na-катионирования, при которых обеспечивается устранение кислотности из раствора и поддержание в нем необходимой щелочности.

Преимущества:

- 1) минимальный удельный расход кислоты на регенерацию;
- 2) минимальная потребность в кислотоупорной арматуре;
- 3) отсутствие сброса кислых вод в канализацию, что дает возможность выполнять дренажную систему фильтров из обычной стали, а также нет устройств для предварительной нейтрализации сбросных вод перед спуском в канализацию.

Недостаток: резкое колебание остаточной щелочности (не применяется на промышленных ТЭЦ повышенного и высокого давлений).

Схема совместного Н-Na-катионирования применяется, когда:

- 1) для парового котла щелочность не вызывает увеличения продувки;
- 2) суммарное содержание в питьевой воде SO_4^{2-} и Cl^- не превышает 3,5-5 мг-экв/л.

Трехступенчатая схема для глубокого обессоливания и обескремнивания вод (цепочная схема)

Выбор схемы водоподготовки осуществляется на основе данных о качестве воды, расчетов схемы водоподготовки. Трехступенчатая схема является основой при выборе схемы водоподготовки для каждой конкретной электростанции.

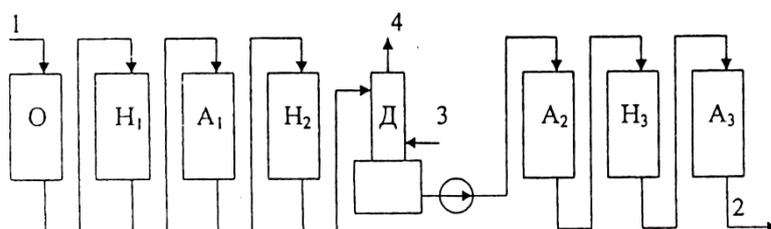


Рисунок 3.7-Трехступенчатая схема для глубокого обессоливания и обескремнивания вод (цепочная схема): 1-питательная вода; 2-обессоленная вода; 3-воздух; 4-CO₂; А1-

слабоосновный анионит; А2,А3-сильноосновный анионит; Д- декарбонизатор; Н1,Н2,Н3- Н-катионитные фильтры; О-осветлитель; О-предочистка.

Процессы, происходящие в следующих установках:

- Н₁- катионитный фильтр - обмен всех катионов в питательной воде на Н⁺;
- А₁- анионитный фильтр - обмен SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- в питательной воде на OH^- ;
- Н₂ - катионитный фильтр - обмен проскочивших катионов Na^+ на H^+ ;
- Д - декарбонизатор - удаление свободной углекислоты (CO_2);
- А₂ - анионитный фильтр - SiO_3^{2-} на OH^- , поглощение остатков свободной углекислоты;
- Н₃ - катионитный фильтр - Na^+ и H^+ ;
- А₃ - анионитный фильтр - улавливание продуктов растворения сульфокатионитов (органических сульфокислот) и H_2SO_4 при тщательной отмывке Н-катионитного фильтра после регенерации.

Ультразвуковая очистка ионитов

Водные отмывки не полностью удаляют загрязнения (оксиды и гидроксиды железа прочно удерживаются поверхностью зерен ионитов. что ведет к снижению объемной рабочей емкости и увеличению расхода реагентов на регенерацию).

Генератор преобразует частоту электрической энергии до 220000 Гц, а магнитострикционные преобразователи превращают электроэнергию в механическую той же частоты.

Схема гидроперегрузки.

За 15 мин до начала перегрузки включают ультразвуковой генератор, затем - камеру и настраивают ее преобразователи на резонансную частоту.

Перегрузка и очистка 1 м³ ионита происходит за 5 мин.

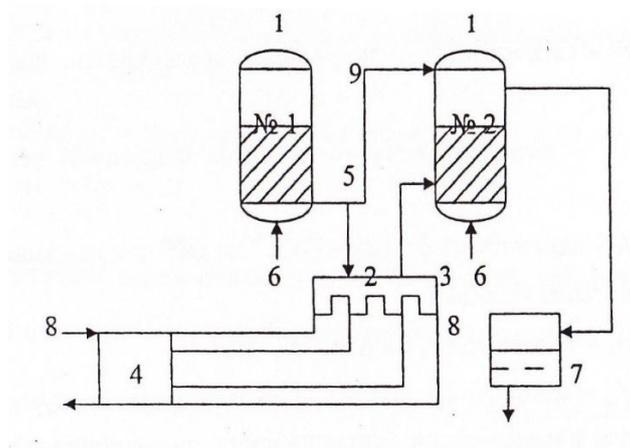


Рисунок 3.8- Схема ультразвуковой очистки ионитов: 1-фильтры; 2-рабочие камеры; 3-магнитоэстроиционные преобразования; 4-генератор; 5-пульпа; 6-ввод для взрыхления и гидроперегрузки; 7- емкость для отстаивания; 8- охлаждающая вода.

Лекция 6. Удаление из воды растворенных газов.

Термическая деаэрация

Удаление растворенных коррозионно-агрессивных газов (CO_2 , O_2 и др.) из питательной воды парового котла, испарителей паропреобразователей является заключительной стадией водоподготовки. В основном присутствие газов в водных потоках связано с неизбежным поступлением в цикл определенных количеств воздуха, приносящих с собой кислород. Поэтому установку для удаления газов называют деаэратором.

Термическая деаэрация воды основана на законе распределения вещества между фазами. Она обеспечивается в условиях парообразования воды или конденсации водяного пара. При этом абсолютное давление над жидкой фазой представляет собой сумму парциальных давлений газов и водяного пара:

$$P_r = \sum P_r + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Если $P_{\text{H}_2\text{O}}$ увеличивается до $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx P_r$, то $\sum P_r \approx 0$. Отсюда видно, что термическая деаэрация универсальна для любых газов и при условии $\sum P_r \approx 0$ растворимость газов в воде равна нулю, т.к. растворимость $G = K_p \sum P_r$.

Численное значение давления в пространстве над водой не влияет на эффект деаэрации. Поэтому термическую деаэрацию можно осуществить при давлении как выше, так и ниже атмосферного, если температура воды равна температуре кипения при данном давлении. Процесс термической деаэрации является сочетанием параллельно протекающих и сопряженных процессов нагрева деаэрируемой воды до температуры кипения, диффузии растворенных в воде газов и десорбции их.

Термическая деаэрация может осуществляться по двум схемам: барботажной и струйной.

Сущность барботажной деаэрации заключается в подводе насыщенного пара в нижнюю часть объема конденсата (или питательной воды), подлежащего деаэрации, барботаж этого пара через весь водяной объем и отвода парогазовой смеси из области над водяным объемом, а продеаэрированного конденсата - из области водяного объема ниже подвода пара.

Сущность струйной деаэрации заключается в том, что подлежащий деаэрации конденсат (или питательная вода) направляется на конструктивные детали, обеспечивающие дробление потока на отдельные струи, которые пересекаются потоком насыщенного пара. Отвод парогазовой смеси и продеаэрированного конденсата производится так же, как и при барботажной деаэрации. При струйной деаэрации контакт деаэрируемой воды с насыщенным паром происходит более полно, что приводит к более глубокой деаэрации [6].

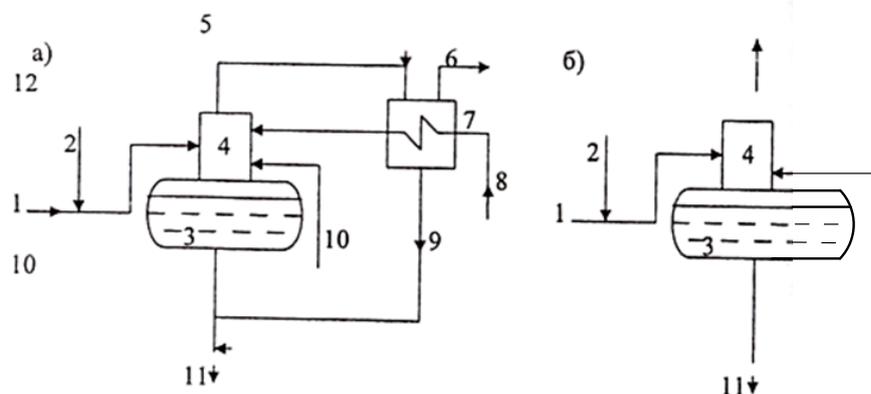


Рисунок 4.11-Общая схема деаэрационной установки: а)-с охладителем выпара; б)- без охладителя выпара; 1-греющий пар из отбора турбины; 2-резервная подача греющего пара (от БРОУ); 3-деаэрационный бак; 4-деаэрационная колонка (1+3шт.) 5-отвод выпара; 6-сброс газов; 7- охладитель выпара; 8- подача основного конденсата после ПНД; 11-к питательному насосу; 12-на эжекторы конденсатора.

Аппараты, предназначенные для термической деаэрации, называются термическими деаэраторами. Они классифицируются:

1) по давлению в аппарате:

- вакуумные;
- повышенного давления;
- атмосферные;

2) по способу нагрева:

- смешивающего типа;
- деаэрактор перегретой воды;

3) по способу контакта:

- струйные;
- пленочные;
- барботажные;

4) по типу насадки:

- упорядоченные;
- неупорядоченные.

Через отверстия в тарелке вода тонкими струями стекает вниз в виде дождевой завесы. Греющий пар поднимается вверх навстречу подающему потоку деаэрируемой воды, пересекая дождевую завесу. По мере продвижения греющего пара вверх происходит, с одной стороны, подогрев воды до температуры кипения и выделение из нее газов, с другой - конденсация пара с повышением в нем парциального давления удаляемых газов, которое в верхней части деаэрационной колонки достигает максимального значения.

Парогазовая смесь (выпар), состоящая из избыточной части греющего пара и выделившихся из воды газов, отводится из верхней части.

Деаэраторы смешивающего типа имеют существенный недостаток: вследствие конденсации греющего пара в нижней части колонки в верхнюю ее часть проходит все меньшее количество пара. Это затрудняет прогрев конденсата в верхней части колонки и может увеличить расход выпара до 5 кг/т.

Увеличение расхода выпара улучшает характеристики деаэратора по конечному эффекту дегазации. Однако чрезмерно повышать этот расход не следует, чтобы не увеличить затраты на теплообменную поверхность охладителя выпара. Деаэраторная колонка и располагаемый под ней деаэраторный бак выполняют дополнительную функцию - собирают отдельные потоки пара и конденсата: основной конденсат турбины, конденсат греющего пара деаэратора и греющих паров ПВД, пар из расширителя непрерывной продувки, конденсат испарителей у сетевых подогревателей и т.д.

Существенные недостатки как струйных, так и любых других смешивающих подогревателей органически связаны с процессом в них. Так, вследствие конденсации большей части греющего пара в верхней части деаэраторной колонки скорость движения пара в нижней ее части значительно выше, чем в верхней, где расход пара составляет всего 5-10 % от исходного количества. При этом скорости движения воды снижаются в 10-20 раз, что ухудшает его перемешивание с водой.

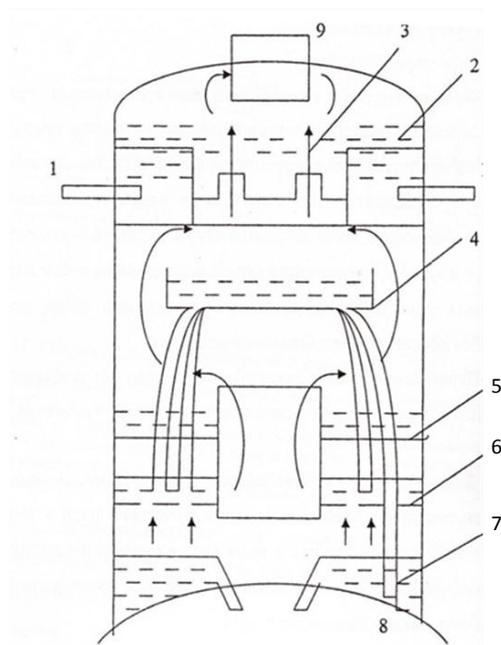


Рисунок 4.12- Схема деаэрационной колонки струйного типа:

1-подача конденсата; 2-смесительное устройство; 3- отверстие в горловине;4- перфорированная тарелка; 5-водоперепускной лист; 6-барботажное устройство;7-сливные трубы; 8-бак деаэратора; 9-отвод выпара деаэратора.

По ПТЭ концентрация кислорода после деаэратора должна составлять для ТЭС с давлением пара менее 9,8 МПа - 20 мкг/кг, а при более высоких давлениях - 10 мкг/кг.

При любой нагрузке деаэратора не обеспечивается вентиляция парового объема деаэрационного бака. Для ТЭС без 100 % конденсатоочистки возможно скопление углекислоты в паровом объеме бака за счет продолжающегося в его паровом объеме разложения бикарбонатов.

Значительный объем баков способствует большей длительности пребывания в нем воды (5-10 мин) по сравнению со временем прохождения воды через деаэрационную колонку (доли минуты). Тем самым в деаэрационном баке создаются более благоприятные условия для разложения бикарбонатов. Поэтому для ТЭС без 100 % конденсатоочистки при большом солесодержании охлаждающей воды конденсаторов рекомендуется дополнять деаэрацию в колонке барботажной деаэрацией в самом баке [7].

Секционирующая перегородка выступает над верхним уровнем воды. Вода при любом режиме не может перелиться через нее и поступает к штуцеру питательного трубопровода только пройдя барботажное устройство.

Пар подводится по трубе (1) в паровую коробку (4), и, пройдя через дырчатый щит (2), барботирует через воду, поступающую над дырчатым щитом. Пароводяная смесь проходит через подъемную шахту. Вода переливается через перегородку, а пар вентилирует паровой объем бака, проходя через него в деаэрационную колонку в качестве греющего пара. При проходе через подъемную шахту вода вскипает и образуется дополнительное количество пара, также участвующего в процессе деаэрации.

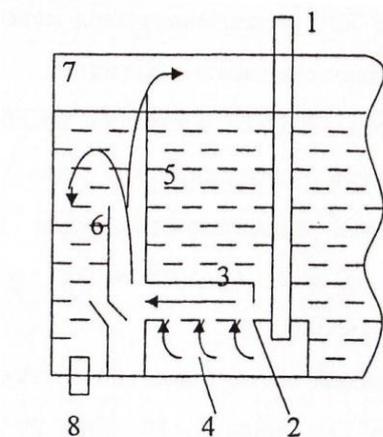


Рисунок 4.13 –Схема барботажной деаэрации в торце деаэрационного бака:

1-подвод греющего пара; 2-дырчатый щит; 3-горизонтальная направляющая перегородка; 4-паровая коробка; 5-секционирующая перегородка; 6-направляющая перегородка; 7-верхний уровень воды; 8-отвод продеаэрированной воды к питательному насосу.

Вскипание воды связано с тем, что в нижней части бака она находится под большим давлением, чем в паровом пространстве, и поэтому оказывается перегрета по отношению к температуре насыщенного пара, выделяющегося с уровня воды в баке. Вода поступает в барботажное устройство после длительной выдержки в баке, способствующей глубокому разложению бикарбонатов, а вентиляция парового объема хорошо удаляет образующуюся углекислоту. По линии 1 может подаваться весь пар, требующийся суммарно для деаэрации в барботажном устройстве и деаэрационной колонке. Возможно

и иное решение: подача греющего пара частично к барботажному устройству по линии 1, а частично в нижнюю часть деаэрационной колонки, что правильнее. В определенных условиях деаэрация питательной воды необязательна. В связи с этим разрабатываются бездеаэрационные схемы, что удешевляет оборудование. Кроме того, при этом упрощаются строительные конструкции: т.к. вода в деаэрационном баке всегда нагрета до кипения, то во избежание вскипания ее при входе в питательный насос деаэратор размещают на значительной высоте для создания подпора насоса [6].

Деаэрация в конденсаторе

На паротурбинных электростанциях конденсаторы паровых турбин, в которых поддерживается глубокий вакуум (до 97 %), являются мощными вакуумными деаэраторами. Поэтому они используются для деаэрации всей питательной воды паровых котлов.

Но в паровой объем конденсатора поступает воздух через неплотности в соединениях корпуса конденсатора с выхлопным патрубком турбины. Основной вред, наносимый этим присосом, заключается в ухудшении вакуума и в снижении коэффициента теплопередачи. В связи с этим конденсационная установка обязательно включает в себя эжекторы для отсоса воздуха. Так как при этом неизбежно и удаление некоторого количества пара, то для исключения потерь конденсата этого пара в систему эжекторов перед ПНД включают теплообменники для подогрева основного конденсата за счет конденсации отсосанного пара с возвратом этого конденсата в основной цикл.

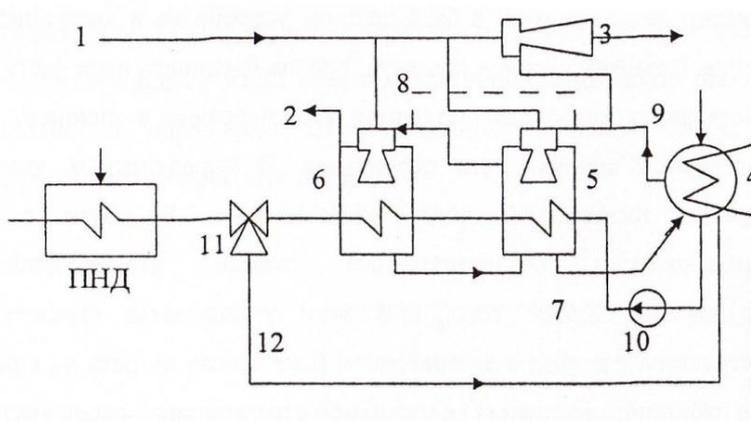


Рисунок 4.14 – Схема включения эжекторов для отсоса воздуха из конденсаторов турбин: 1- подвод рабочего пара; 2-выпуск воздуха; 3 –пусковой эжектор; 4-конденсатор турбины; 5- первая ступень основного эжектора; 6- вторая ступень основного эжектора; 7-отвод конденсата в конденсатор; 8-перемычка для работы только второй ступени при пуске турбины; 9- отсос воздуха из конденсатора; 10-конденсатный насос; 11- клапан рециркуляции и поддержания уровня в конденсаторе; 12-трубопровод для рециркуляции конденсата турбины при ее пуске.

Однако эта установка (рис. 4.14) не обеспечивает необходимой полноты удаления кислорода (воздуха) из конденсата. В связи с этим перед конденсатосборником или в самом конденсатосборнике располагается дополнительное деаэрационное устройство, после которого содержание кислорода в конденсаторе по ПТЭ должно быть не более 20 мкг/кг.

Деаэрация в конденсаторе (рис. 4.15): весь конденсат перегородкой (3) направляется навстречу насыщенному пару, который уносит с собой воздух в область, откуда производился общий отсос паровоздушной смеси из конденсатора.

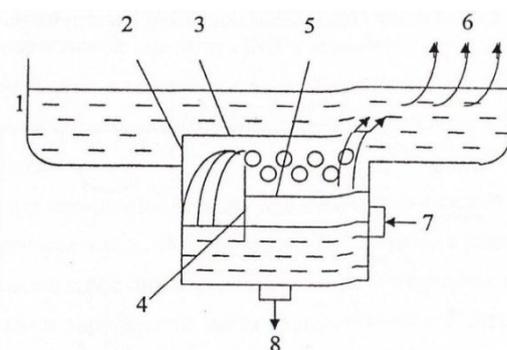


Рисунок 4.15 – Схема барботажной деаэрации в конденсаторе: 1-нижняя часть конденсатора; 2-конденсатосборник; 3-направляющая перегородка; 4-переливная перегородка; 5-дырчатый щит; 6- отвод паровоздушной смеси к отсосу из конденсатора; 7-подвод насыщенного пара; 8-отвод продеаэрированного конденсата к конденсатным насосам.

Для улучшения контакта конденсата и пара последний проходит через дырчатый щит (5), разбиваясь на большое число струек. Конденсат может поступать к конденсатным насосам, только переливаясь через перегородку (4), т.е. после деаэрации. Из схемы следует, что количество передаваемого пара должно быть достаточно для того, чтобы были обеспечены температура насыщения деаэрируемого конденсата и интенсивный отвод воздуха,

выделяющегося из конденсата. Чем больше расход пара, тем лучше деаэрация, но тем больше поверхность теплообменников. Оптимальным является расход пара 1-2 кг на тонну деаэрируемого конденсата. В случае отказа от деаэрации конденсата достаточно прекратить подачу насыщенного пара по линии 7.

Из рисунка видно, что при малых расходах пара он может занимать не все сечение дырчатого щита и тогда часть конденсата будет проливаться через щели недеаэрированной. Поэтому барботажную деаэрацию в последние годы начинают заменять струйной.

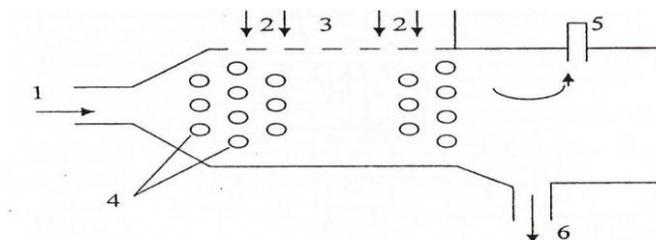


Рисунок 4.16- Схема струйной деаэрации в конденсаторе: 1-подвод пара; 2-конденсат для деаэрации; 3-дырчатый щит; 4-система стержней для дробления конденсата на струйки; 5-отвод паровоздушной смеси к отсосу из конденсатора; 6-отвод продеаэрированного конденсата в конденсатосборник.

Устройство (рис. 4.16) располагается в нижней части конденсатора под конденсатоотводчиком. Дырчатый щит (3) и система шахматно-расположенных стержней (4) обеспечивают стекание конденсата в виде отдельных струек. Это обеспечивает более полный контакт конденсата с насыщенным паром, подаваемым для деаэрации по линии 2 [5].

Деаэрация в корпусах регенеративных ПНД

Конденсация отборных паров турбины происходит в поверхностных регенеративных подогревателях, выполняемых обычно вертикальными. В нижней части корпусов подогревателей собирается конденсат, освобожденный от газов, которые скапливаются в верхней части корпусов. Аналогично каскадному сливу конденсатов греющих паров организуется каскадный поток

парогазовой смеси из надводной части корпусов регенеративных подогревателей с направлением общего потока парогазовой смеси из ПНД в конденсатор - в область отсоса парогазовой смеси из конденсатора. Тем самым обеспечивается

деаэрация конденсатов греющих паров перед закачкой их в основной поток конденсата.

Чем больше проходные сечения для отсоса парогазовой смеси из корпусов подогревателей, тем интенсивнее деаэрация конденсатов греющих паров, но и больше поверхность теплообменников. В связи с этим линии отвода парогазовой смеси из подогревателей регенеративной системы обычно имеют малые диаметры. Материалом для этих трубок должны быть нержавеющие стали, т.к. паровоздушная смесь коррозионно-агрессивная.

Условия для термической деаэрации основного потока конденсата существуют и в регенеративных ПНД. В таких ПНД отсутствуют поверхности теплообмена, а за счет непосредственного смешения с греющим паром происходит подогрев воды до температуры кипения, что необходимо для деаэрации.

Здесь организуется многократный барботаж - конденсата греющим паром. Такие ПНД в термическом отношении предпочтительнее, кроме того, они не требуют расхода стали на поверхность теплообмена. Однако у них имеются недостатки, главный из которых заключается в том, что наряду с отсосом парогазовой смеси может происходить и постоянный подсос окружающего воздуха. Поэтому в той области регенеративной системы, где давление греющих паров меньше атмосферного, предпочтительнее поверхностные ПНД [7].

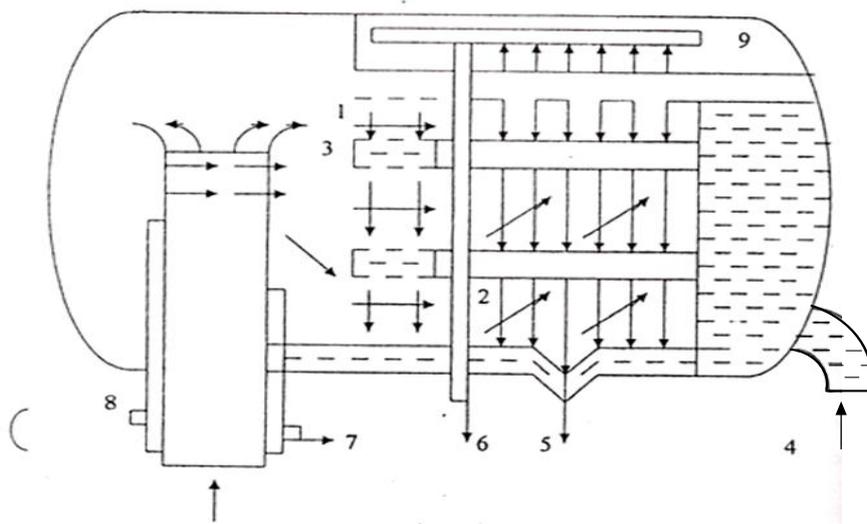


Рисунок 4.17- Конструктивная схема смешивающего ПНД:1-верхний перфорированный щит; 2-глухой щит; 3- бортики; 4-подача конденсата на деаэрацию; 5-отвод продеаэрированного конденсата; 6-отсос паровоздушной смеси; 7-аварийный сброс конденсата; 8-подача греющего пара; 9-отвод выделившихся газов.

Для удаления свободной углекислоты из химически обработанной воды на водоподготовительных установках ТЭС наиболее широко распространен пленочный декарбонизатор с насадкой из колец Рашига.

Обрабатываемая вода подается в верхнюю часть и стекает через загрузку из колец Рашига, навстречу ей вентилятором подается воздух.

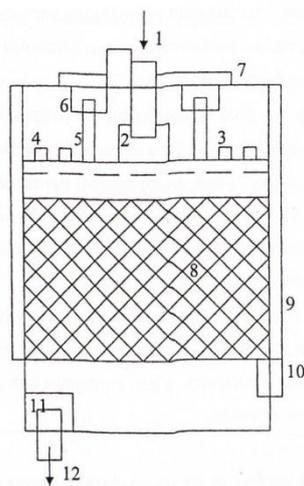
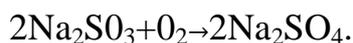


Рисунок 4.18-Пленочный декарбонизатор с насадкой из колец Рашига: 1-подводящий патрубок обрабатываемой воды; 2-переливной короб; 3-водоотводящие патрубки; 4-верхняя царга; 5-воздухоотводчики; 6-отражатели; 7-верхняя крышка; 8-насадка из керамических колец Рашига; 9-нижняя распределительная колонка; 10-патрубок воздухоотвода; 11-гидрозатвор; 12-водоотводящий трубопровод.

Для защиты декарбонизатора от коррозии и предотвращения загрязнения воды продуктами коррозии металла внутренняя поверхность аппарата покрывается перхлорвиниловым лаком, эпоксидной смолой, резиной или другими противокоррозионными веществами.

Химическое обескислороживание

Сульфитирование:



Достоинство: хорошо растворим в воде, безвреден. Недостаток: увеличение солесодержания питательной воды на 12 мг на 1 мг растворенного кислорода.

Чтобы это повышение не было слишком большим, сульфитирование питательной воды применяется для связывания остатков кислорода после термических деаэраторов, т.е. дообескислороживание воды. В этом случае при температуре воды выше 100 °С реакция окисления сульфита натрия протекает с высокой скоростью при его минимальном избытке не более 2 мг/л.

Ввод Na_2SO_3 должен осуществляться непрерывно и автоматически в питательную магистраль пропорционально расходу воды и концентрации растворенного в ней кислорода с помощью шайбового или мембранного дозатора.

Лекция 7. Термическое обессоливание воды

На многих электростанциях восполнение потерь конденсата производится дистиллятом, который получают из химически обработанной воды в испарительных установках. Этот метод называется термическим обессоливанием воды.

Если исходная вода имеет повышенное содержание ионов $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (7-12 мг-экв/л), то испарительные установки по своим технико-

экономическим показателям выгоднее, чем установки для химического обессоливания воды.

Поступающая в испарительные установки вода за счет передачи тепла от подводимого в нагревательную систему греющего пара превращается в пар, который затем конденсируется. В процессе парообразования вещества, загрязняющие воду, остаются в испарителе и удаляются из него с непрерывной продувкой. Полученный в результате конденсации пара дистиллят содержит лишь незначительное количество нелетучих примесей, которые поступили с капельным уносом концентрата испарителя.

Греющий пар, подводимый в нагревательную систему испарителя, называется первичным, а образующийся в испарителе -вторичным.

Первичный пар передаст свое тепло для испарения находящейся в испарителе воде, затем конденсируется и поступает в сборник дистиллята. Вторичный пар из испарителя поступает в поверхностный охладитель, конденсируется и направляется в сборник дистиллята.

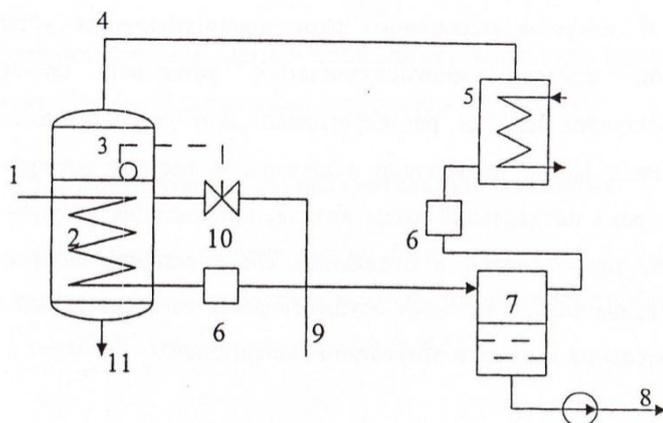


Рисунок 4.3 – Схема термического обессоливания воды: 1-первичный пар; 2-нагревательная система; 3-корпус испарителя; 4-отвод вторичного пара; 5-охладитель; 6-конденсатоотводчик; 7-сборник дистиллята; 8-насос; 9-питательная линия; 10-регулятор уровня; 11-линия продувки.

В зависимости от количества последовательно включенных корпусов различают одно-, двух- и многоступенчатые испарительные установки. Применение одноступенчатых установок экономически менее целесообразно,

т.к. в них на 1 т греющего пара можно получить лишь 0,85-0,95 т дистиллята. В многоступенчатой установке вторичный пар каждой ступени используется в качестве греющего пара последующей ступени. С увеличением количества ступеней испарительной установки количество дистиллята, получаемого с одной тонны первичного пара: 1,4-1,65 т; 3,0-3,2 т; 3,5-3,7 т с двух-, четырех- и пятикорпусных установок.

На электростанциях, где потери конденсата невелики, дистиллят получают в двух ступенях испарительной установки. В многоступенчатых число ступеней не превышает шести, и питание аппаратов водой может осуществляться как последовательно, так и параллельно. В качестве первичного пара одноступенчатых установок и первой ступени многоступенчатых установок на станциях используется пар из регенеративных или регулируемых отборов турбины. Когда испарители включены в систему регенеративного подогрева питательной воды котлов, конденсация вторичного пара может производиться в отдельных конденсаторах, либо в тех же подогревателях, в которых осуществляется регенеративный подогрев питательной воды при отсутствии испарителей [10].

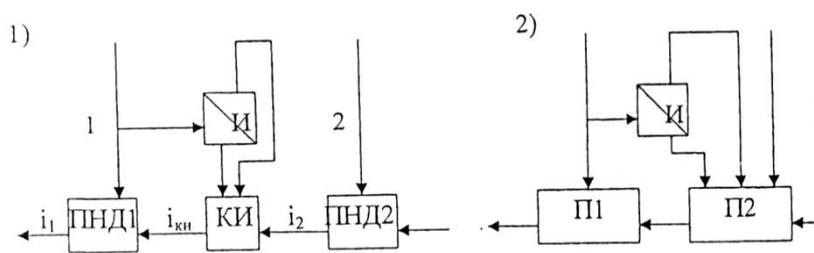


Рисунок 4.4-Испарительные установки: 1,2-подвод пара их турбины

При применении первой схемы, когда испаритель не включен в работу, подогрев питательной воды от i_2 до i_1 происходит в регенеративном подогревателе П1 паром из отбора 1 турбины. Когда же испаритель работает, подогрев питательной воды осуществляется сначала в конденсаторе испарителя КИ вторичным паром испарительной установки (до некоторого

промежуточного значения i_{KH}), а затем в П1. Очевидно, при пренебрежении потерями тепла в окружающую среду общий расход тепла на подогрев питательной воды от i_2 до i_1 в обоих случаях будет один и тот же, расход пара в отборе 1 не меняется.

Поэтому при такой схеме включения испарителя тепловая экономичность станции при работающих и включенных испарителях остается одной и той же. Вторая схема проще. Однако тепловая экономичность станции с испарителями по такой схеме ниже, чем без них.

Двухступенчатые испарительные установки

Испарительные установки могут быть включены в регенеративную систему конденсационных и теплофикационных турбин без снижения тепловой экономичности (см. рис. 4.5)

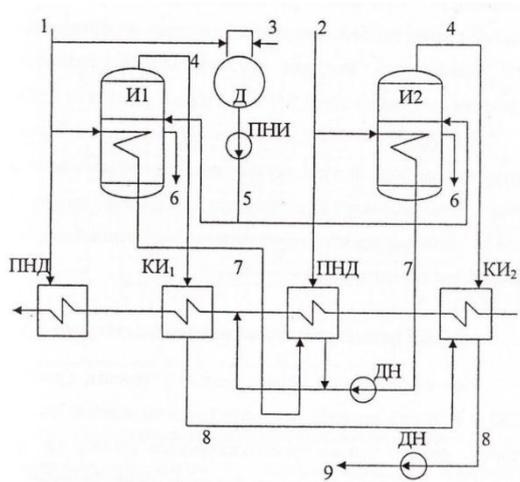


Рисунок 4.5- Схема включения испарителей в систему регенеративного подогрева турбины К-200-130: И₁, И₂ – испарители; Д-деаэратор; КИ₁, КИ₂- конденсаторы испарителей; ПНД-подогреватель низкого давления; ПНИ- питательный насос испарителей; ДН- дренажный насос; 1,2-пар пятого и шестого отборов турбин; 3-подвод химически обработанной (умягченной) воды; 4-вторичный пар; 5-питательная вода испарителей; 6- продувка; 7-отвод греющего пара; 8-отвод конденсата вторичного пара; 9-к деаэратору основного конденсата.

Испаритель подключают по греющему пару параллельно ПНД. Вторичный пар конденсируется в отдельном конденсаторе, включенном в линию основного конденсата перед этим подогревателем. Наличие конденсатора испарителя позволяет увеличить нагрев в рассматриваемой

ступени регенеративного подогревателя за счет повышения температуры конденсата на входе в регенеративный подогреватель.

Полученный за счет этого энергетический выигрыш компенсирует имеющиеся в испарительных установках незначительные потери теплоты в окружающую среду и с продувочной водой. При номинальной нагрузке турбины производительность одной установки составляет 1,9-3,7 % общего расхода пара на турбину.

Недостаток - резкое снижение производительности при разгрузке турбины. В этих случаях предусматривают подвод пара из отбора более высокого давления или прекращают подачу греющего пара в регенеративный подогреватель, включенный по воде перед конденсатором испарителя.

Многоступенчатые испарительные установки

Многоступенчатые испарительные установки применяются на ТЭС с большой потерей производственного конденсата. На первую ступень подают пар из производственного отбора, на остальных ступенях используют вторичный пар предыдущих ступеней.

Большинство установок имеет последовательную схему питания, т.е. питательной водой отдельных ступеней является продувка предыдущих ступеней. При этой схеме сводятся к минимуму тепловые потери с продувкой, улучшается солевой режим отдельных ступеней. Однако в многоступенчатых установках не весь пар может быть сконденсирован внутри установки. Избыток пара поступает в стационарный коллектор с давлением 0,12 МПа. Низкопотенциальные отборы вытесняются избыточным паром установки, поступающим в стационарный коллектор. Поэтому дистилляция воды в многоступенчатых установках сопровождается значительными энергетическими потерями.

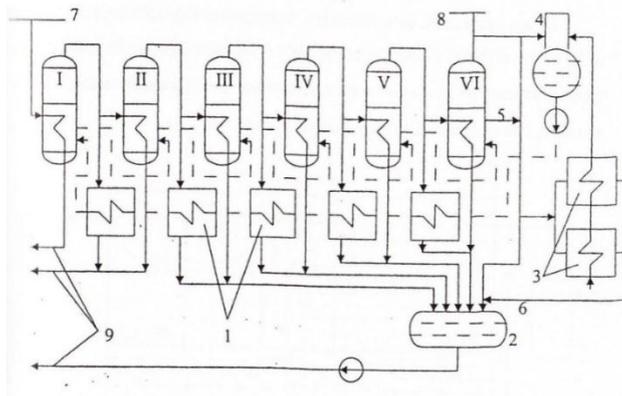


Рисунок 4.6 - Многоступенчатая испарительная установка: 1-регенеративные подогреватели; 2-бак-расширитель; 3-подогреватели химически очищенной воды; 4-атмосферный деаэрактор; 5-продувка; 6-химически очищенная вода; 7-коллектор $P=1,3\text{МПа}$; 8-коллектор $P=0,12\text{МПа}$; 9-на деаэрактор $P=0,7\text{МПа}$.

В соответствии с требованиями ПТЭ питательная вода из испарителей должна соответствовать по качеству питательной воде котлов, работающих на твердом топливе. Это значит, что питание испарителей может производиться умягченной водой по схемам Na-катионирования, H-Na-катионирования, Cl-Na-катионирования.

Подготовка питательной воды для испарителей по таким схемам требует сравнительно больших затрат, связанных с расходом реагентов, утилизацией промывочных и регенерационных вод ионообменных фильтров.

Испарители мгновенного вскипания

В испарителях мгновенного вскипания пар образуется не при кипении, а при вскипании воды, предварительно подогретой до температуры, несколько превышающей температуру насыщения в камере, где происходит парообразование.

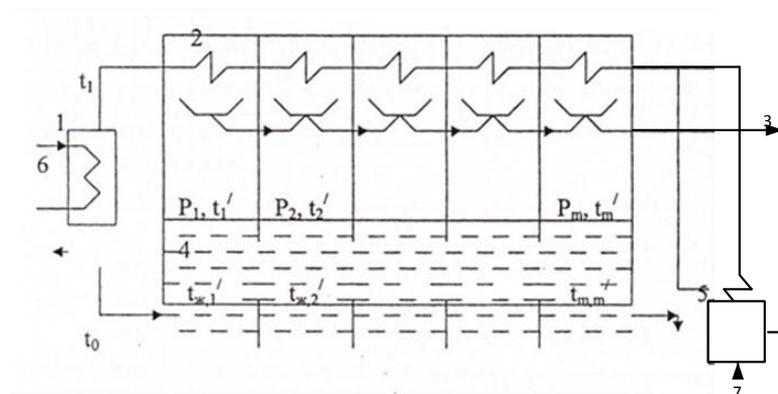


Рисунок 4.7- Испаритель мгновенного вскипания: 1-теплообменник греющего пара; 2-змеевик; 3-устройство для сбора конденсата; 4-водяной объем испарительной установки; 5-охладитель продувки; 6-отвод дистиллята; 7-подвод питательной воды; 8-продувка.

Воду перед подачей на испарительные установки подогревают конденсирующимся вторичным паром и первичным греющим паром. В первой ступени установки поддерживается давление P_1 при котором температура насыщения t'_1 на несколько градусов выше температуры поступающей воды t_0 . Вследствие этого часть воды $\Delta\sigma_1$ испаряется. Образующийся пар конденсируется на поверхности змеевиков, а вода перепускается в следующую ступень. Давление P_2 во второй ступени ниже, чем в первой, и некоторое количество воды $\Delta\sigma_2$ вновь испаряется. Такой процесс повторяется в каждой ступени. Из последней ступени часть воды направляется на продувку, часть - на рециркуляцию. Дистиллят перепускают из одной ступени в другую и отводят из установки.

Испарители мгновенного вскипания могут быть как одно-, так и многоступенчатыми (3-4 ступени).

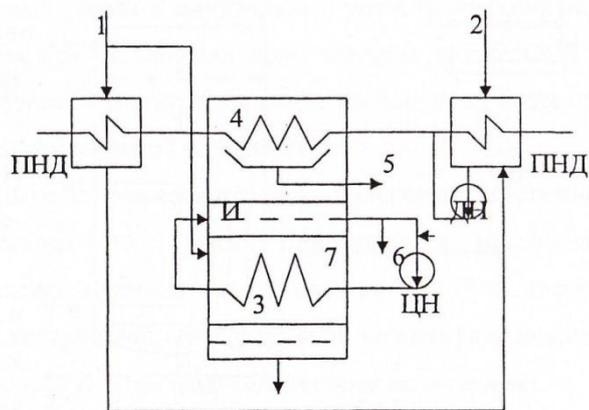


Рисунок 4.8- Схема включения одноступенчатой испарительной установки в система регенеративного подогрева питательной воды: 1,2-пар из отборов турбины;3-греющая секция испарителя; 4-поверхность конденсата; 5-отвод дистиллята; 6-подвод добавочной воды; 7-продувка; И-испаритель; ПНД-подогреватель низкого давления; ДН-дренажный насос; ЦН-циркуляционный насос.

Паропреобразовательные установки

На ТЭС с относительно высокими потерями конденсата у внешних потребителей пара для сокращения добавки химически обработанной воды в пароводяной контур применяют паропреобразователи. Вторичный пар паропреобразователей направляют непосредственно потребителям тепловой энергии.

Обычно паропреобразователи по питательной воде и греющему пару включаются параллельно, образуя многокорпусную установку.

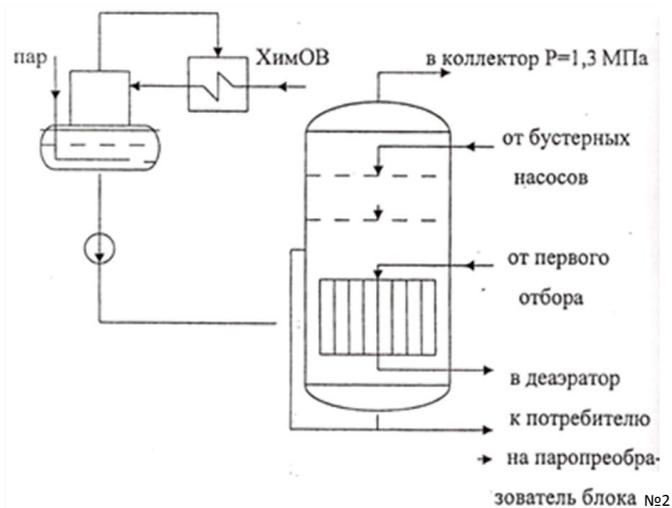


Рисунок 4.9-Паропреобразовательная установка

Питательная вода умягчена по схеме двухступенчатого На-катионирования или Н-На-катионирования.

Образующийся пар после пароперегревателя идет к потребителю, а конденсат греющего пара - для восполнения потерь и деаэраторах.

Температурный перепад, необходимый для передачи теплоты первичного пара из отбора турбины вторичному пару в паропреобразователе, составляет 5-15 °С. При отпуске пара потребителю через паропреобразователи возникает необходимость в увеличении давления по сравнению с непосредственным отпуском отборного пара. Вследствие этого несколько снижается выработка электроэнергии.

Водный режим испарительных установок

Водный режим позволяет обеспечить надлежащее качество дистиллята, предотвратить образование отложений на поверхностях нагрева и коррозию элементов оборудования.

Безнакипный режим и минимальный уровень коррозии металла обеспечиваются при выполнении норм качества питательной воды: жесткость не более 30 мкг/кг; содержание кислорода не более 30 мкг-экв/кг; отсутствие свободной углекислоты.

Для уменьшения размеров продувки и снижения энергетических потерь и расхода воды нужно стремиться к максимальному концентрированию примесей в кипящей воде. При правильной эксплуатации испарителей солесодержание концентрата может быть доведено до 50-100 г/кг (по теплотехническим испытаниям).

Содержание Na в дистилляте испарителей не превышает 100 мкг/кг, содержание свободной углекислоты - не более 2 мг/кг

Состав дистиллята зависит от солесодержания концентрата. Для обеспечения нормативного качества дистиллята при умеренной продувке и высоком содержании концентрата в испарителе предусматривают устройства

для промывки пара. В качестве промывочной воды могут быть использованы дистиллят данного испарителя и конденсат турбин. Более эффективна двухступенчатая промывка вторичного пара с расходом промывочного конденсата около 5-10 %.

Для предотвращения углекислой коррозии тракта питательной воды и снижения содержания оксидов железа в дистилляте испарителей целесообразно вести подготовку питательной воды по методу H-Na-катионирование с удалением углекислоты в декарбонизаторе после H-катионитной ступени.

Для предупреждения стояночной коррозии металла испарительных установок при кратковременных простоях, не связанных с ремонтом, проводят консервацию заполнением аппаратов деаэрированной питательной водой до верхнего уровня греющей секции. Конденсатор испарителя отключают по воде. Греющая секция остается подключенной по пару. Периодически подпитывают испаритель до необходимого уровня, а также поддерживают избыточное давление в паровом пространстве корпуса и конденсатора.

При длительных простоях заполняют систему инертным газом (азотом) и поддерживают избыточное давление на уровне 0,01-0,02 МПа. Возможно в таких *случаях*, заполнение раствором силиката натрия (жидким стеклом) с концентрацией 5+10 мг/кг [9].

Контроль за работой испарительных установок

Испарительные установки должны быть оборудованы следующими приборами:

- для измерения давления первичного и вторичного пара;
- для измерения расхода греющего пара многоступенчатых установок;
- для измерения расхода питательной и промывочной воды;
- для измерения температуры первичного и вторичного пара;
- водоуказательные устройства для контроля уровня:
 - а) в баке-расширителе многоступенчатых установок;
 - б) в корпусе и греющей секции испарителя;

- в) в подогревателях и конденсаторах;
- г) на паропромывочных устройствах.

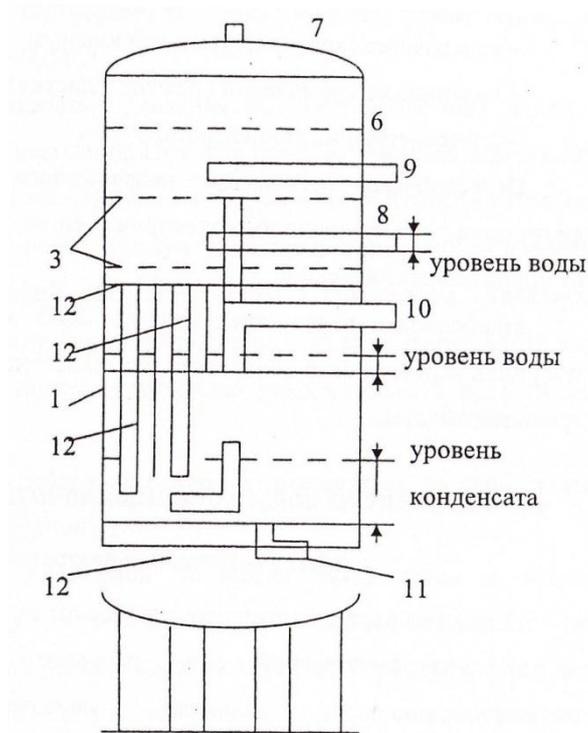


Рисунок 4.10 – Вертикальный испаритель с двухступенчатой промывкой пара: 1-корпус испарителя; 2-греющая секция; 3-паропромывочные устройства; 4-пропускная труба; 5-перелив; 6-жалюзийный сепаратор; 7- отвод вторичного пара; 8-подвод питательной воды; 9-подвод конденсата; 10-подвод греющего пара; 11-отвод конденсата; 12-отвод конденсирующихся газов.

Должно быть предусмотрено автоматическое регулирование уровня в баке-расширителе многоступенчатых установок, греющей секции, корпусе испарителя, подогревателях и конденсаторах.

В объем химического контроля должны быть включены:

- определение жесткости питательной воды;
- содержание в ней кислорода;
- содержание натрия;
- содержание свободной угольной кислоты;
- содержание кремниевой кислоты в дистилляте;
- солесодержание концентрата.

Необходима организация непрерывного контроля качества дистиллята регистрирующим солемером с сигнализацией отклонений от нормативных значений.

Наибольшее распространение на ТЭС в последнее время получили вертикальные испарители поверхностного типа с подвесной греющей секцией.

Лекция 8. Мембранные процессы подготовки воды

Применяемый в настоящее время на ТЭС метод очистки добавочной воды обессоливанием на ионитных фильтрах имеет ряд *существенных* недостатков:

- высокая стоимость установок при повышенной минерализации исходной воды;
- значительные расходы химических реагентов;
- образование солевых стоков.

В связи с этим большой интерес представляют мембранные методы очистки воды: электродиализ и обратный осмос.

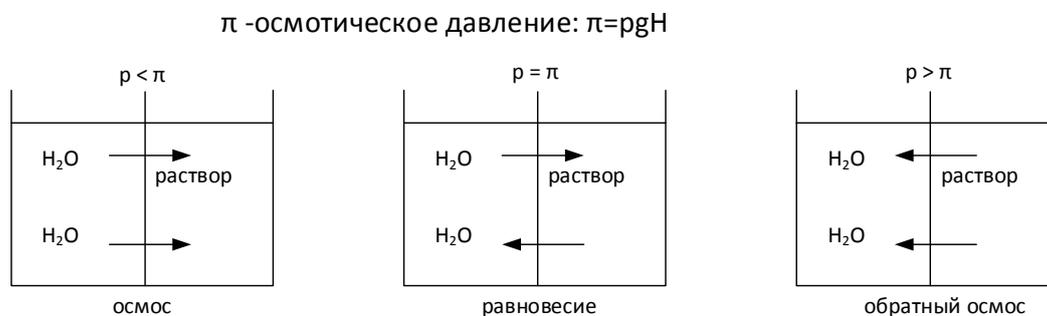
Мембранные методы в сравнении с ионитным обессоливанием имеют следующие преимущества:

- процессы имеют непрерывный характер;
- очистка достигается без дополнительных химических реагентов (если не учитывать реагенты, необходимые для предварительной подготовки воды);
- исключаются дополнительные загрязнения стоков из-за применения химических реагентов.

Метод обратного осмоса

Метод обратного осмоса представляет собой фильтрование воды под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и полностью или частично задерживающие растворенные вещества. В основе этого метода лежит явление осмоса - самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор. Давление, при

котором наступает равновесие, называется осмотическим. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое, то перенос растворителя будет осуществляться в обратном направлении, т.е. возникает «обратный осмос»:



Осмотическое давление зависит от химической природы растворенного вещества и его концентрации. Поры полупроницаемой мембраны способны пропускать молекулы воды, но малы для прохождения гидратированных ионов и молекул растворенных в воде веществ.

Эффективность процесса обратного осмоса определяется в значительной степени свойствами применяемых мембран, которые должны обладать высокой разделяющей способностью, высокой удельной проницаемостью, устойчивостью к воздействиям среды и достаточной механической прочностью.

Наибольшее распространение в настоящее время получили синтетические полимерные пористые ацетилцеллюлозные мембраны, получаемые коагуляционным методом.

Мембрана состоит из двух слоев:

- верхний активный - до 0,25 мкм;
- нижний крупнозернистый поддерживающий.

Эти мембраны могут быть использованы при следующих глинных условиях:
 $p=1,0-8,0$ МПа; $t=0-30$ °С; $pH=3-8$.

Таблица 4.1-Обратноосмотические мембраны

	МГА-80	МГА-90	МГА-95	МГА-100
Внешний вид	Полупрозрачная пленка без посторонних механических включений и пузырьков воздуха, без механических повреждений, разрывов и складок			
Общая пористость	75±3%			
Водопроницаемость P=5Мпа,л/м ² *сут	600	350	250	150
Солесодержание	80%	90%	95%	97,5%

При более высоком давлении и $pH > 8$ отмечается гидролиз ацетилцеллюлозы с соответствующими изменениями свойств мембран.

По способу укладки аппараты для обратного осмоса имеют четыре основных типа:

- плоско-камерные фильтрующие элементы;
- трубчатые фильтрующие элементы;
- рулонные или спиральные фильтрующие элементы;
- аппараты с мембранами в виде полых волокон,

В практике очистки воды находят применение аппараты:

- а) с плоскими мембранами (типа фильтр-пресса);
- б) с трубчатыми мембранами, уложенными внутри перфорированных труб;
- в) со спиралевидными мембранами в виде полых волокон.

Плоско-камерный аппарат конструктивно наиболее прост, но имеет малую фильтрующую поверхность в единице объема (см. рис.4.1).

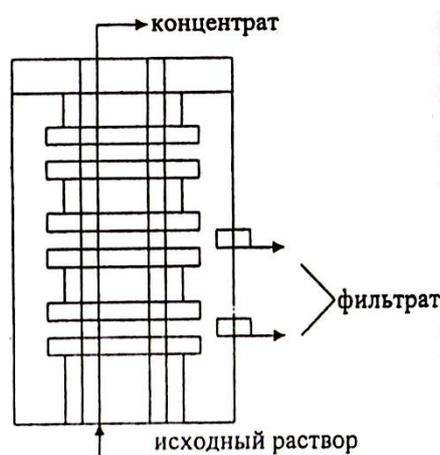


Рисунок 4.1- Плоско-камерный аппарат

Мембраны вместе с дренажными устройствами набираются в пакеты, которые сжимаются между опорными пластинами. Исходная вода последовательно протекает вдоль поверхностей мембран, частично фильтруется через них и в виде рассола покидает аппарат. Фильтрат выводится со стороны низкого давления с каждой мембраной.

Аппарат обратного осмоса рулонного типа используется в схеме водоподготовительной установки в связи с необходимостью организации тщательной очистки исходной воды от грубодисперсных и некоторых других примесей (см. рис. 4.2).

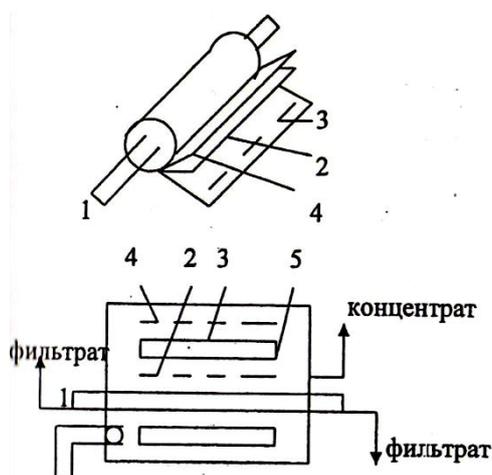


Рисунок 4.2- Схема рулонной укладки полупроницаемых мембран: 1-фильтрующие трубки; 2-мембрана; 3-дренажный слой; 4-сетка-сепаратор; 5-область склейки.

Метод обратного осмоса в сочетании с упрощенным Na-катионированием рекомендуется использовать для подготовки добавочной воды в котлы среднего давления и в сочетании с ионированием - для подготовки питательной воды котлов высокого давления. Кроме того, с помощью метода обратного осмоса возможна организация эффективной очистки воды от специфических загрязнений промышленных стоков [9].

Лекция 9. Обработка охлаждающей воды на ТЭС

Циркуляционная система водоснабжения

На ТЭС вода применяется для охлаждения конденсаторов паровых турбин, в маслоохладителях, воздухо- и газоохладителях генераторов. Она берется обычно из открытых естественных либо искусственных источников водоснабжения.

В тех случаях, когда не удастся разместить электростанцию вблизи большой реки, на берегу большого озера или моря, приходится применять обратную (циркуляционную) систему водоснабжения с охладителями (градирни, брызгательные бассейны, пруды-охладители). При обратной системе водоснабжения определенная масса воды совершает циркуляционное движение по контуру, включающему конденсаторы турбин и охладительные устройства.

Охлаждающая вода содержит различные примеси как органического, так и неорганического происхождения, которые при определенных условиях приводят к отложениям на охлаждающей поверхности теплообменных аппаратов и трубопроводов, а иногда к коррозии этой поверхности.

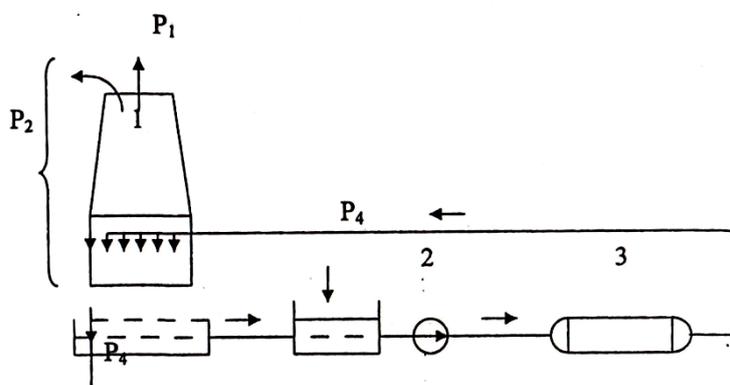


Рисунок 4.19- Схема циркуляционной системы: 1-охладитель(градирня); 2-циркуляционный насос; 3-конденсатор; P_1 -потеря воды на испарение; P_2 -потеря воды с уносом; P_3 -продувка; P_4 -добавка

Борьба с этими явлениями ведется путем периодических очисток охлаждаемых поверхностей теплообменных аппаратов от отложений и

мероприятий профилактического характера, предотвращающих образование отложений. Все способы периодических очисток охлаждающих поверхностей обладают одним принципиальным недостатком: они не обеспечивают длительной работы конденсатора без загрязнения его поверхностей между двумя чистками.

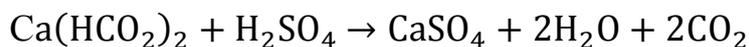
Для предотвращения отложения накипи в конденсаторах применяют:

- а) продувку системы оборотного водоснабжения;
- б) обработку циркуляционной охлаждающей воды реагентами (подкисление, карбонизация, фосфатирование);
- в) пропускание охлаждающей воды через магнитное поле.

Для предотвращения биологических обрастаний конденсаторов применяют хлорирование охлаждающей воды и обработку медным купоросом.

Обработка охлаждающей воды кислотой

Обычно производят обработку серной кислотой H_2SO_4 , т.к. она дешевле и менее дефицитна. Бикарбонат кальция преобразуется в хорошо растворимый в воде сульфит, выделяется свободная углекислота и увеличивается ее концентрация:



Происходит снижение карбонатной жёсткости J_k :

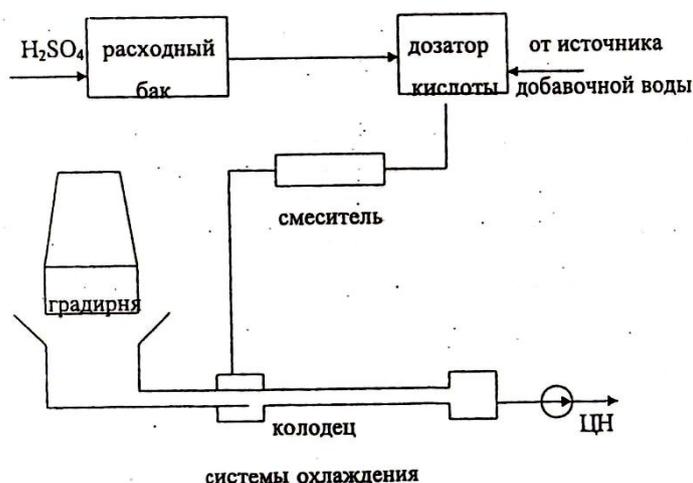


Рисунок 4.20- Схема обработки охлаждающей кислотой

Рекомендуется при подкислении выбирать такой режим, чтобы карбонатная жесткость воды была не ниже 1,5-2,0 мг-экв/л. Этот остаточный буфер карбонатной жесткости предохранит систему от попадания в нее свободной кислоты при случайных неточностях дозировки, которые при отсутствии такого буфера могут привести к коррозии элементов оборудования циркуляционной системы.

Рекарбонизация воды

Данный способ стабилизации циркуляционной воды в оборотных системах водоснабжения основан на повышении содержания в воде свободной углекислоты с целью предотвращения распада бикарбоната кальция и образования отложений CaCO_3 (т.е. образования Карбонатной накипи).

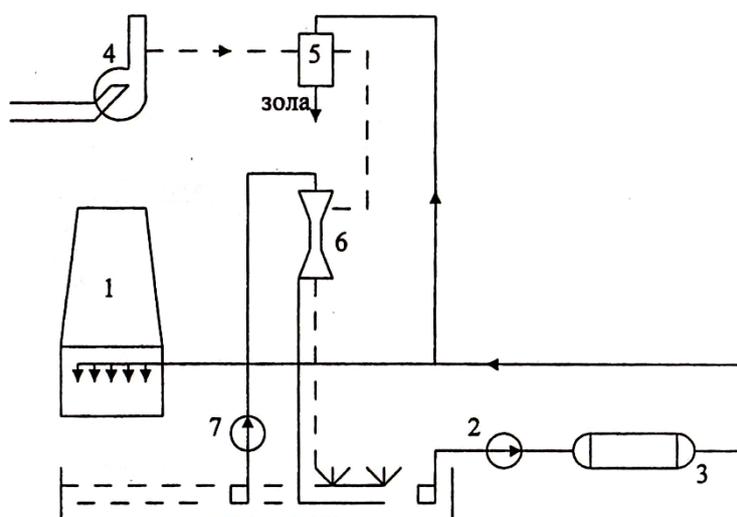


Рисунок 4.21- Схема установки для рекарбонизации циркуляционной воды: 1- градирня; 2-циркуляционный насос; 3-конденсатор; 4-дымосос; 5-золоуловитель; 6-эжектор; 7-насос для подачи воды в эжектор.

В качестве источника углекислоты применяются дымовые газы - продукты сжигания топлива в паровых котлах или промышленных печах. Это устраняет расходы на приобретение реагентов, хотя очистка от пыли и транспортировка дымовых газов также связаны с существенными затратами.

Дымовые газы продувают через слой обрабатываемой воды или смешивают с водой при помощи эжектора.

Фосфатирование охлаждающей воды

Некоторые поверхностно-активные вещества при малых их концентрациях способны предотвращать образование карбонатной накипи. К числу таких веществ относятся некоторые фосфатные соединения добавление которых в небольших количествах в воду позволяет ее стабилизировать.

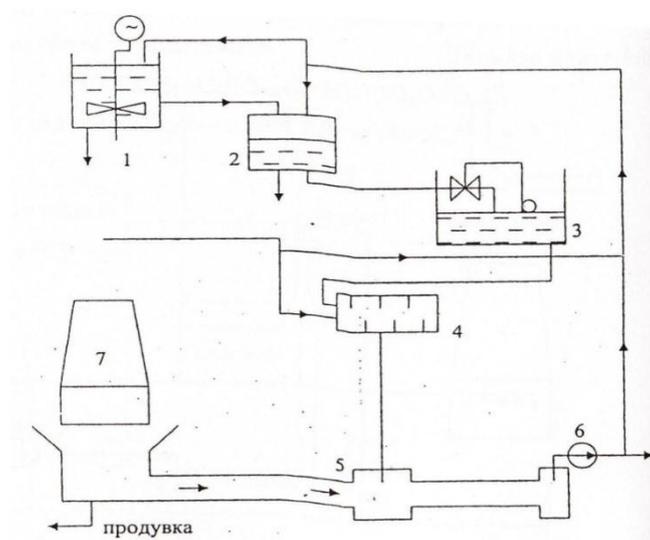


Рисунок 4.22- Схема установки для фосфатирования циркуляционной воды: 1-бак с мешалкой для растворения фосфата; 2-расходный бак фосфатного раствора; 3-дозировочный бачок; 4-смеситель; 5-колодец оборотной системы; 6-циркуляционный насос; 7-градирня.

В качестве реагентов для обработки охлаждающей воды применяют гексаметофосфат натрия (NaPO_3)₆, тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, которые при поддержании их концентраций в охлаждающей воде на уровне 1,5-1-2,5 мг/л PO_4^{3-} лишают карбонат кальция его накипеобразующих свойств. Большие же концентрации вызывают обратное действие: умягчение воды и выпадение шлама [8].

Предотвращение биологических обрастаний

Растворенные в воде коллоидные органические вещества вместе со свободной углекислотой служат питательной средой для бактерий, водорослей и других более крупных живых организмов, которые, попадая в охлаждаемые водой агрегаты, интенсивно развиваются и размножаются, покрывая поверхность охлаждения слизистой пленкой, к которой прилипают взвешенные вещества минерального происхождения. Интенсивность такого биологического обрастания зависит от загрязненности воды и состава ее примесей, а также от условий жизнедеятельности микроорганизмов (температура, скорость движения воды, материал поверхности охлаждения).

Для предотвращения биологических обрастаний обычно применяют обработку охлаждающей воды окислителями или токсичными веществами (ядами), возможно также применение для этой цели бактерицидного светового (ультрафиолетовые лучи) или радиоактивного (γ -лучи) излучения.

Из окислительных веществ наибольшее применение получили жидкий хлор и хлорная известь, гипохлорит натрия. Хлорирование тем или иным реагентом осуществляется периодически. В непрерывном дозировании нет необходимости.

Режим хлорирования обычно подбирается опытным путем. Доза хлора зависит от содержания в воде органических и неорганических соединений, окисляющихся хлором в данных условиях, и подбирается таким образом, чтобы в воде, выходящей из конденсатора, содержание активного хлора составляло 0,4-0,5 мг/л (сброс в водоемы).

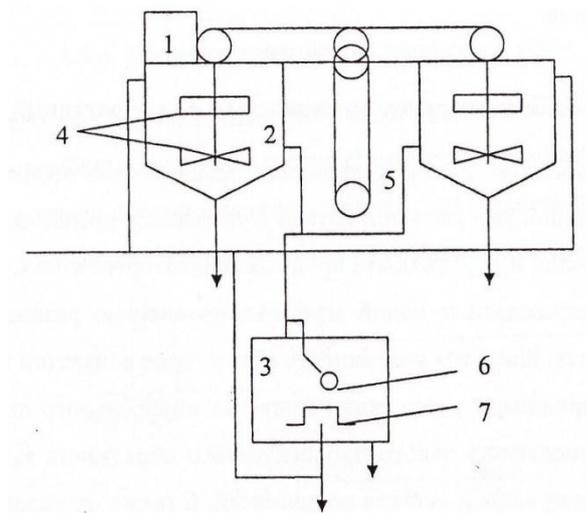


Рисунок 4.23- Схема дозирования хлорной извести во всасывающие трубы циркуляционных насосов: 1-бак с хлорной известью; 2-бак для разведения извести; 3-дозировочный бачок; 4-мешалка; 5-привод мешалки; 6-поплавковый клапан; 7-дозирующая шайба.

Лабораторный практикум

Лабораторная работа №1.

Определение общей щёлочности воды и отдельных форм щёлочности

I. Цель работы

Практическое освоение методики аналитического контроля общей щелочности воды и отдельных форм щелочности; приобретение навыков анализа воды, используемой в теплоэнергетических установках.

II. Основные теоритические положения

Щелочность – свойство воды, обусловленное присутствием в ней бикарбонатов, гидратов и некоторых солей слабых органических кислот-гуматов.

Общая щелочность Щ_0 обуславливается присутствием в воде суммы анионов OH^- , HCO_3^- , CO_2^{2-} , PO_4^{3-} , HSiO_3^- , SiO_2^{2-} и гуматов. Общей щелочностью Щ_0 называется выраженная мг-экв/кг (мг-экв/л) суммарная концентрация содержащихся в воде анионов OH^- , HCO_3^- , CO_2^{2-} , PO_4^{3-} , HSiO_3^- , SiO_2^{2-} и некоторых слабых органических кислот (гуматов). Определяется она количеством соляной кислоты, затраченной на титрование анализируемой пробы воды в присутствии индикатора (метилоранжа) при $\text{pH}=3\ldots4$ (определение pH – лабораторная работа 4). Общую щёлочность воды подсчитывают по формуле мг-экв/л:

$$\text{Щ}_0 = \frac{K \cdot n \cdot A \cdot 1000}{V}, \quad (1)$$

где K – коэффициент децинормальности кислоты;

n – нормальность кислоты, мг-экв/л (при использовании 0,1 н раствора $K \cdot n = 0,1$ мг-экв/л);

A – количество 0,1 н раствора кислоты, пошедшей на титрование, мл;

V – объем анализируемой пробы, мл.

Знание общей щелочности бывает иногда недостаточным для выбора, например, метода обработки воды с целью получения вполне определенных показателей ее качества. В подобных случаях возникает необходимость определения отдельных форм щелочности. Основные формы щелочности: **Щ_г– гидратная щелочность** – обуславливается присутствием в воде гидроксильных ионов OH^- ; **Щ_к – карбонатная щелочность** – обуславливается присутствием в воде карбонатных ионов CO_3^{2-} ; **Щ_б– бикарбонатная щелочность** – обуславливается присутствием в воде бикарбонатных ионов HCO_3^-

Анализы по определению отдельных форм щелочности основаны на том, что при титровании пробы воды сильной кислотой, реакции, протекающие между кислотой и различными анионами, обуславливающими форму щелочности, заканчиваются при различных значениях рН раствора.

Титрование проводится в присутствии двух индикаторов, каждый из которых рассчитан на определенный диапазон значений рН. Одним индикатором является метилоранж, окраска которого изменяется на желтую в кислой среде при $\text{pH}=3\dots4$, вторым – фенолфталеин, окраска которого изменяется на розовую в щелочной среде при $\text{pH}\geq 8.4$. Следует особо отметить, что значение $\text{pH}=$, имеют растворы чистых гидрокарбонатов (HCO_3^-), постоянно присутствующих в водах. При анализе пробы воды на первом этапе используется фенолфталеин, а на втором – метилоранж.

Оценка отдельных форм щелочности производится в соответствии с полученными при титровании данными. При этом возможны следующие случаи:

1) фенолфталеин не дает розового окрашивания, т.е. $\Phi=0$, где Φ - расход соляной кислоты, пошедшей на титрование пробы, окрашенной фенолфталеином, мл. Метилоранж дает желтое окрашивание пробы, которая

затем титруется соляной кислотой до изменения окраски. В этом случае в воде присутствуют только бикарбонаты (бикарбонатная щелочность) Щ_б, которая подсчитывается по формуле (1), где A=M, а M - расход кислоты на титрование пробы воды, окрашенной метилоранжем, мг-экв/л;

2) фенолфталеин дает розовое окрашивание, причем при титровании пробы оказалось, что 2Ф<МВ этом случае в воде присутствуют бикарбонаты, так и карбонаты. Расчет Щ_б производится по формуле (1), где A=M - 2Ф, а для расчета Щ_к следует принять A = 2Ф;

3) фенолфталеин дает розовое окрашивание, причем 2Ф = М. В этом случае в воде присутствуют только карбонаты; для расчета Щ_к в формулу (1) следует подставить A= 2Ф;

4) фенолфталеин дает розовое окрашивание, причем 2Ф>М. В этом случае в воде присутствуют карбонаты и гидраты. Для расчета Щ_к в формулу (1) следует подставить A=2(М-Ф), а для расчета Щ_г - A = (2Ф - М);

5) фенолфталеин дает розовое окрашивание, причем М=0 (т.е. после обесцвечивания фенолфталеина дальнейшее увеличение объема метилоранжа сразу вызывает оранжевую окраску пробы воды). В этом случае присутствуют только гидраты; для расчета Щ_г в формулу (1) следует подставить A=Ф.

При К_н=0,1 мг-экв/л и V=100 мл для определения формы и численного значения щелочности удобно пользоваться таблицей.

Оценка точности значений щелочности, вычисленных по формуле (1), производится в случае однократного измерения с учетом погрешностей измерения объемов анализируемой пробы A_v, мл, и кислоты ЛА, мл, пошедшей на титрование, мг-экв/л:

$$\Delta_{\text{Щ}_m} = \pm \frac{100 \cdot \text{ж}}{V} \sqrt{\Delta_A^2 + \frac{A^2}{V_2} \cdot \Delta_V^2} \quad (2)$$

Зависимость форм щелочности от реакции на метилоранж и фенолфталеин

Реакция Только на метилоранж	Реакция на метилоранж и фенолфталеин					Реакция Только на метилоранж
Ф=0	2Ф<М	2Ф<М	2Ф=М	2Ф>М	2Ф>М	М=0
А=М	А=М- 2Ф	А=2Ф	А=2Ф	А=2(М-Ф)	А=2Ф-М	А=Ф
Щб	Щб	Щк	Щк	Щк	Щг	Щг

В случае многократных измерений и вычислений щелочности Щ_0 по формуле (1), для оценки точности результатов, необходимо определить ее среднеарифметическое значение:

$$\overline{\text{Щ}_0} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \text{Щ}_{0i} \quad (3)$$

найти отклонения:

$$\Delta_{\text{Щ}_{0i}} = \overline{\text{Щ}_0} - \text{Щ}_{0i} \quad (4)$$

и их квадраты $\Delta^2 = \text{Щ}_{0i}^2$, и вычислить среднеквадратическое отклонение результатов измерения:

$$\sigma_{\text{Щ}_0} = \pm \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n-1)} \sum_{i=0}^n \Delta^2_{\text{Щ}_{0i}}} \quad (5)$$

Определить доверительные границы δ_p , за пределы которых с заданной доверительной вероятностью $p=0,95$ не выйдет истинное значение щелочности в пробе воды. Запись результата:

$$\text{Щ}_O = \overline{\text{Щ}}_O \pm \varepsilon_p \quad (6)$$

где $\varepsilon_p = \sigma_{\text{Щ}_O} \cdot t_p$

Коэффициент t_p определяется по таблице Лапласа, исходя из условия, что распределение погрешностей подчиняется нормальному закону.

В выражениях (3)...(6) n - число проводимых опытов, и соответственно значений щелочности, рекомендуемое число опытов - 3...4; при $n=3$ значение $t_p = 4,30$, при $n=4$ $t_p = 3,18$.

Расчетное значение доверительных границ не должно превышать норму погрешности, найденную по данным [4].

III. Описание лабораторной установки

Установка состоит (рис. 1) из колбы-1, бюретки-3 со сливным устройством-2, емкости- 4 с 0,1 н раствором HCl, мерной колбы-5 и пипеток с индикаторами (на рис. 5 не показаны).

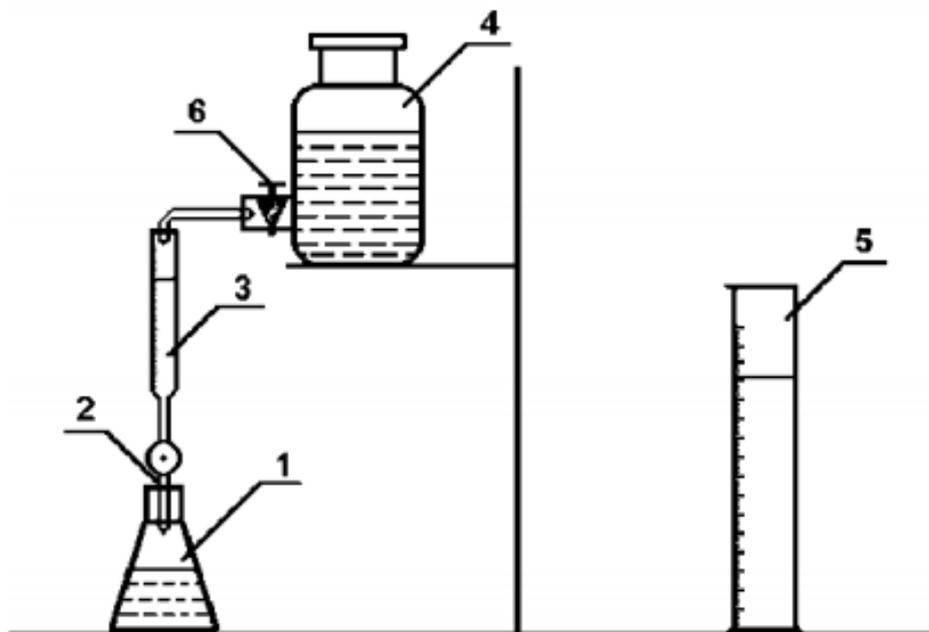


Рисунок 1-Лабораторная установка

IV. Порядок выполнения лабораторной работы

1. Ознакомиться с лабораторной установкой, назначением и порядком включения двухходового крана-6, конструкцией и порядком работы со сливным устройством-2 бюретки-3.

2. Записать технические и метрологические характеристики средств измерений, используемых в работе.

3. Определить общую щелочность анализируемой пробы воды; для этого:

а) мерной колбой-5 отмерить 100 мл воды и перелить ее в колбу-1, добавить туда же 2-3 капли фенолфталеина до появления розовой окраски (при отсутствии реакции на фенолфталеин выполнить п."б" и переходить сразу к п."г"); б) открыть двухходовой кран-6 и заполнять бюретку-3 до тех пор, пока середина мениска кислоты в бюретке не совпадет с любой оцифрованной отметкой в диапазоне 15...20 мл; перекрыть кран, записать значение начального объема A_n в таблицу по форме 1; в эту же таблицу занести результаты последующих опытов и расчетов;

№ опыта	Начальный объем кислоты в бюретке A_n , мл	Конечный объем кислоты в бюретке A_k , мл	Объем кислоты, затраченный на титрование по фенолфталеину, $A_{ф}$, мл	Объем кислоты, затраченный на титрование по метилоранжу, A_m , мл	Щелочность общая, $Щ_0$, мг-экв/л
1					
2					
3					

Среднее арифметическое $Щ_0$, мг-экв/л.

Доверительные границы σ_r , мг-экв/л.

Результат Що, мг-экв/л.

в) поставить колбу-1 под сливное устройство бюретки-3, сжимая пальцами 20 шарик сливного устройства-2, титровать пробу соляной кислотой до обесцвечивания пробы; прекратить титрование, занести в таблицу значение объема кислоты, затраченной на титрование A_f ;

г) добавить в анализируемую пробу воды 2-3 капли метилоранжа. Если проба воды окрасилась в оранжевый цвет, эксперимент считается законченным, следует занести в таблицу значение объема кислоты затраченной на титрование $A_m=0$, и перейти к расчетам, как это указано в п."д"; при появлении желтой окраски следует титровать пробу, как это указано в п."в", до появления оранжевой окраски; прекратить титрование, занести в таблицу значение объема кислоты, затраченной на титрование A_m ;

д) вычислить расход кислоты Φ , затраченной на титрование пробы воды, окрашенной фенолфталеином; расход кислоты M , затраченной на титрование пробы воды, окрашенной метилоранжем; суммарный расход кислоты A ; общую щелочность Що;

е) повторить еще два раза опыты и расчеты, как это указано в пп. "а...д", вычислить среднеарифметическое значение щелочности Що, доверительные границы и записать окончательный результат.

4. Определить отдельные формы щелочности и вычислить, пользуясь таблицей по форме 1, их численные значения.

V. Содержание отчета

1. Краткое описание лабораторной установки, технические и метрологические характеристики средств измерений, краткие пояснения проводимых опытов.

2. Результаты опытов и расчетов, таблицы.

3. Выводы по работе и анализ результатов (см. "Общие указания").

Лабораторная работа №2 Определение жесткости воды

I. Цель работы

Практическое освоение методики аналитического контроля общей, кальциевой и магниевой жесткости; приобретение навыков анализа воды, используемой в теплоэнергетических установках.

II. Основные теоретические положения

Одним из наиболее важных показателей качества воды является жесткость, численное значение которой зависит от концентрации в воде ионов кальция и магния. Именно жесткость в значительной степени обуславливает возникновение шлама в воде и отложений (накипи) на внутренних поверхностях труб и в проточной части турбин.

Различают следующие формы жесткости общую J_o , кальциевую J_{Ca} , магниевую J_{Mg} , карбонатную J_K и некарбонатную $J_{НК}$.

Общая жесткость воды J_o мг-экв/л может быть определена как сумма кальциевой и магниевой:

$$J_o = J_{Ca} + J_{Mg}, \quad (7)$$

или карбонатной и некарбонатной:

$$J_o = J_K + J_{НК} \quad (8)$$

Установлена следующая классификация жесткости:

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

$J_o = (1,5 \dots 3,0)$ мг-экв/л - средняя;

$J_o = (3,0 \dots 6,0)$ мг-экв/л - повышенная;

$J_o = (6,0 \dots 12,0)$ мг-экв/л - высокая;

$J_o > 12,0$ мг-экв/л - очень высокая.

Определяют общую жесткость титрованием анализируемой пробы воды при определенном значении рН трилоном Б (комплексом III) в присутствии индикатора. При наличии в пробе ионов кальция и магния индикатор окрашивает воду в розовый цвет; при исчезновении из воды ионов кальция и

магния (связывание их в комплекс трилоном Б (комплексом III)) анализируемая проба изменяет свою окраску на зеленовато-голубую, что свидетельствует о завершении реакции. В качестве индикатора используют кислотный хромтемно-синий, или кислотный хром-синий К, или эриохромчерный Т [11].

Так как каждый миллилитр 0,1 н раствора трилона Б (комплексона III) соответствует 0,1 мг-экв/кальция и магния (жесткости), то общая жесткость анализируемой пробы воды может быть вычислена по формуле, мг-экв/

$$Ж_0 = \frac{\alpha \cdot K \cdot n \cdot 1000}{V} \quad (9)$$

где α - объем раствора трилона Б (комплексона III), пошедшего на титрование, мл; K - коэффициент децинормальности этого раствора; n - нормальность раствора, мг-экв/л; V - объем анализируемой пробы воды, мл.

Жесткость воды, обусловленная присутствием в ней только ионов кальция, называется кальциевой жесткостью $Ж_{Ca}$ мг-экв/л. Ионы кальция Ca^{2+} в маломинерализованных водах по количеству занимают первое место. Определение $Ж_{Ca}$ производится по тому же методу, что и определение $Ж_0$. Разница заключается только в том, что проба воды должна быть сильнощелочная, поэтому к ней добавляют раствор КОН, в присутствии которого ионы Mg^{2+} практически полностью выпадают из раствора, а в качестве индикатора используют мурексид, окрашивающий щелочной раствор в присутствии ионов Ca^{2+} в красный цвет, а при отсутствии ионов кальция в лиловый.

Численное значение $Ж_{Ca}$ определяется по формуле (9).

Магнивая жесткость $Ж_{Mg}$, мг-экв/л, обуславливается наличием в пробе воды только ионов магния Md^{2+} . Эта жесткость характерна для

высокоминерализированных вод, где концентрация ионов Md^{2+} может достигать нескольких граммов на литр.

Численное значение J_{Mg} определяется из выражения (7) при известных J_0 и J_{Ca} .

Карбонатная жесткость J_K , мг-экв/л, обуславливается наличием в воде бикарбонатов кальция и магния $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$.

Численное значение J_K и значение ее погрешности принимаются равными значениями общей щелочности и погрешности ее определения (см. лабораторную работу 1)

Некарбонатная жесткость $J_{НК}$, мг-экв/л, обуславливается наличием в воде хлоридов, сульфатов и других некарбонатных солей кальция и магния. ($CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, $CaSiO_3$ и др.)

Численное значение определяется из выражения (8) при найденных J_0 и $J_K = \Sigma_0$ погрешность определения можно вычислить по формуле, мг-экв/л

$$\Delta_{J_{НК}} = \pm \sqrt{\Delta_{J_0}^2 + \Delta_{J_K}^2} \quad (10)$$

где, $\Delta_{J_K} = \epsilon_p$ из лабораторной работы 1; , $\Delta_{J_0} = \epsilon_p$ из лабораторной работы 2.

III. Описание лабораторной установки

Лабораторная установка (рис. 2) состоит из колбы -1, бюретки -3 со сливным устройством -2, емкости -4 с 0,1 н раствором трилона Б, мерной колбы-5, пипеток с индикатором и буферным раствором (на рисунке не показаны).

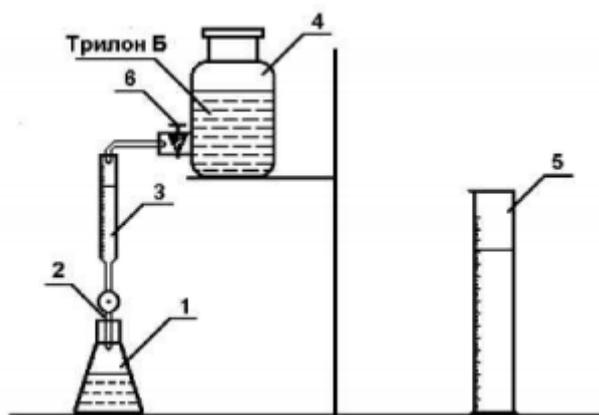


Рисунок 2-Лабораторная установка

IV. Порядок выполнения лабораторной работы

1. Ознакомиться с лабораторной установкой, порядком заполнения бюретки раствором трилона Б, конструкцией и порядком работы со сливным устройством.

2. Записать технические и метрологические характеристики средств измерений, используемых в работе.

3. Определить общую жесткость воды, для этого:

а) открыть двухходовой кран емкости-4 и заполнить бюретку трилоном Б до тех пор, пока середина мениска жидкости в бюретке не совпадет с любой оцифрованной отметкой, но не ниже 10, после чего перекрыть кран и занести начальное значение объема в таблицу по форме 2;

Форма 2

№ опыта	Начальный Объем трилона Б в бюретке α_n , мл	Конечный Объем трилона Б в бюретке α_k , мл	α , мл	Жесткость общая, $J_{\text{о}}$, мг-экв/л
1				
2				

3				
---	--	--	--	--

Среднее арифметическое J_0 , мг-экв/л

Доверительные границы ϵ_p , мг-экв/л

Результат, мг-экв/л

б) в колбу-1 отмерить 100 мл исследуемой воды мерной колбой-5, добавить 5 мл аммиачного буферного раствора (для создания определенного значения pH) и 7-8 капель индикатора эриохромчерного Т; при этом анализируемая проба окрашивается в розовый цвет;

в) поставить колбу-1, сжимая пальцами шарик сливного устройства-2, медленно титровать пробу воды трилоном Б (все время интенсивно перемешивая) до изменения розовой окраски воды на зеленовато-голубую; прекратить титрование, занести в таблицу значение оставшегося в бюретке объема раствора трилона Б;

г) вычислить расход раствора трилона Б и общую жесткость воды;

д) повторить еще 2 раза весь опыт, как это указано в пп."а"... "г", вычислить среднее арифметическое значение жесткости J_0 , доверительные границы, ϵ_p и записать окончательный результат; эти расчеты производить, используя выражения (3)...(6), подставляя вместо щелочности $Щ_0$ жесткость [12].

4. Определить кальциевую жесткость воды, для этого:

а) проделать операции п. 3а;

б) в колбу-1 отмерить 100 мл исследуемой воды мерной колбой-5, добавить 2 мл 2 н раствора NaOH (для создания сильно щелочной среды) и 10...15 мг сухой смеси (2-5 капель жидкости) индикатора мурексид; при этом анализируемая проба окрашивается в красный цвет;

в) проделать операции по п. 3в до перехода красной окраски в лиловую, прекратить титрование, занести конечное значение объема трилона Б в таблицу;

г) вычислить расход раствора трилона Б и кальциевую жесткость J_{Ca} , используя формулу (9); эксперимент и вычисление произвести однократно.

5. Определить магниевую жесткость воды, используя выражение (7), где J_0 принять равным среднему значению J_0 (см. п.2д), определить также карбонатную жесткость, используя результаты работы 1, и некарбонатную.

V. Содержание отчета

1. Краткое описание лабораторной установки, технические и метрологические характеристики средств измерений, краткие пояснения проводимых опытов.
2. Результаты опытов и расчеты, рисунки, таблицы.
3. Выводы по работе и анализ результатов (см. «Общие указания»).

Лабораторная работа №3.

Удаление из воды коллоидных примесей методом коагуляции

I. Цель работы

Приобретение навыков обработки воды методом коагуляции; практическое освоение методики удаления коллоидных примесей из воды, используемой в теплоэнергетических установках.

II. Основные теоретические положения

Обработка воды для дальнейшего использования ее в теплоэнергетических установках (в целях восполнения потерь пара и конденсата на тепловых электростанциях) начинается с очистки воды от грубодисперсных и коллоидных примесей, которые могут явиться причиной вторичной накипи на поверхностях нагрева, ухудшения качества пара и загрязнения ионитных материалов.

Удаление из воды грубодисперсных примесей (с диаметром частиц более 100 нм) достигается осветлением исходной воды путем её отстаивания и фильтрования. Отстаивание исходной воды осуществляется в осветлителях, где грубодисперсные частицы осаждаются под действием собственной силы тяжести. Фильтрование исходной воды производится в осветлительных фильтрах, загруженных зернистым фильтрующим материалом. При пропуске

через них воды, фильтрующий материал задерживает грубодисперсные частицы.

Такого осветления достаточно, если вода загрязнена только грубодисперсными веществами. Обычно исходная вода содержит значительное количество коллоидных (тонкодисперсных) веществ с диаметром частиц от 1 до 100 нм. Частицы таких размеров не осаждаются в осветлителях и не задерживаются осветлительными фильтрами.

Для полного осветления воды необходимо укрупнить коллоидные частицы. Укрупнение частиц достигается их коагуляцией. Коагуляция - это слипание коллоидных частиц и образование грубодисперсных хлопьев под воздействием специально вводимых в исходную воду веществ, называемых коагуляторами. После коагуляции вода подвергается осветлению в осветлителях и фильтрах.

При правильно налаженных режимах коагуляции и осветления из воды удаляется 60...80 % органических веществ. Для более тонкой очистки коагулированная вода после осветления пропускается через фильтры, загруженные активированным углем или макросетчатыми ионитовыми смолами.

При этом из воды удаляются почти все взвешенные вещества.

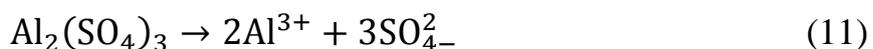
Веществами, образующими коллоидные растворы, являются органические соединения (гуминовые кислоты, танины) и неорганические (кремниевая кислота, соединения железа).

Коллоидные частицы (флоккулы), содержащиеся в воде, находятся в беспорядочном броуновском движении. Между ними действуют силы межмолекулярного притяжения и одновременно электростатического отталкивания. Последнее объясняется тем, что однородные коллоидные частицы обладают значительной адсорбционной способностью, они адсорбируют на своей поверхности ионы одного знака и приобретают, таким образом, одинаковые электрические заряды.

Между движущимися заряженными коллоидными частицами и окружающим их раствором возникает электрокинетический потенциал (дзета-потенциал), знак которого зависит от природы вещества, образующего коллоидный раствор. Гуминовые вещества (являющиеся кислотами средней силы) и кремниевая кислота характеризуются отрицательным дзета-потенциалом, т.е. коллоидные частицы этих веществ заряжены отрицательно по отношению к жидкости.

Если к коллоидному раствору с отрицательным дзета-потенциалом прибавить другой раствор с положительным дзета-потенциалом, то коллоидные частицы лишатся электрических зарядов, а значит, и сил взаимного отталкивания. Между частицами будут действовать силы межмолекулярного притяжения. В этих условиях при столкновении двух или нескольких частиц они будут объединяться, образуя частицы больших размеров (мицеллы). Такой процесс носит название коагуляции, а вещества, вызывающие коагуляцию, называют коагуляторами. В практике водоподготовки для коагуляции коллоидно-растворенных примесей исходной воды используют сернокислые соли алюминия или железа: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 .

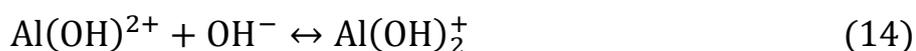
При растворении в воде этих веществ происходит их гидролиз. Рассмотрим гидролиз сернокислого алюминия. При растворении $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ происходит полная диссоциация:



Вода, как известно, частично диссоциирована:

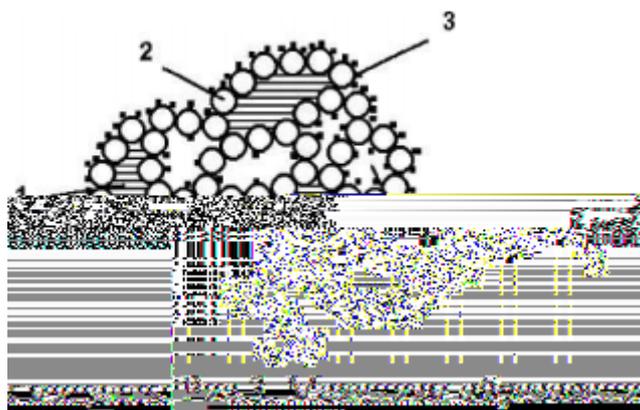


В зависимости от количества OH^- (рН воды) соединение OH^- и Al^{3+} может происходить следующим образом:



Гидроокись алюминия $Al(OH)_3$ трудно растворима в воде. Ионы $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$ образуют с сульфат-ионами SO_4^{2-} основные соли $Al(OH)SO_4$ и $[Al(OH)_2]_2 \cdot SO_4$, также трудно растворимые. В результате образуется коллоидный раствор, дзета-потенциал которого положителен.

Аналогично протекает процесс гидролиза и образование коллоидных растворов солей железа. Наличие гидроокиси алюминия дополнительно и в большой степени способствует образованию крупных агрегатов(мицелл), удаляемых затем в осветителях и фильтрах. На рис. 3 показан механизм образования таких агрегатов при коагуляции. Частицы-2 гидроокиси алюминия сорбируются на поверхностях взвешенных в воде частиц-1, одновременно притягивая к 24 себе более мелкие частицы-3 гуминовых веществ и, соединяясь между собой, захватывают воду 4 [11].



Процесс гидролиза, как видно из формул (11)...(15), сопровождается снижением концентрации OH^- и повышением концентрации OH^+ . Поэтому для достижения полноты гидролиза необходимо восполнять убыль OH^- , иначе говоря, поддерживать оптимальное значение рН раствора. Задача проведения процесса коагуляции определенной дозой коагулятора (выбранной на основании данных о концентрации коллоидных примесей в обрабатываемой воде) при одновременном условии поддержания оптимального значения рН может быть решена введением в воду одновременно с коагулятором какой-либо сильной кислоты или щелочи.

Таким образом, на практике при определении режима коагуляции следует решить две задачи:

1) установление оптимального значения рН, при котором необходимо проводить процесс коагуляции;

2) определение дозы коагулятора, необходимой для возможно полного снижения коллоидных примесей в обрабатываемой воде при найденном рН.

Эти задачи решаются опытным путем - проведением пробной коагуляции. Вначале в исходную пробу воды добавляют раствор $Al_2(SO_4)_3$ и определяют дозу коагулятора из выражения, мг/л:

$$D_{\text{экв}} = (\text{Щ}_0 - \text{Щ}_{\text{осв}}) \cdot 113 \quad (16)$$

где Щ_0 и $\text{Щ}_{\text{осв}}$ - щелочность воды до и после коагуляции, мг-экв/л;

113- коэффициент пересчета концентрации.

Затем определяется добавка щелочи $\Delta\text{Щ}_д$ или кислоты $\Delta\text{К}_д$, мг-экв/л, для поддержания оптимального значения рН:

$$\text{Щ}_д = \text{Щ}_{\text{min}} - \text{Щ}_0, \quad (17)$$

$$\text{К}_д = \text{Щ}_0 - \text{Щ}_{\text{min}}, \quad (18)$$

где $\text{Щ}_{\text{min}} = (d_{\text{кг}}/113) + 0.4$, мг-экв/л.

Погрешность определения общей щелочности исходной и осветленной (после коагуляции) воды при однократном измерении рассчитывается, как это показано в лабораторной работе 1. Погрешность определения дозы коагулятора можно рассчитать, мг/л:

$$\Delta d_{\text{кг}} = \sqrt{\left(\frac{\partial d_{\text{кг}}}{\partial \text{Щ}_0} \cdot 113\right)^2 \cdot \Delta_{\text{Щ}_0}^2 + \left(\frac{\partial d_{\text{кг}}}{\partial \text{Щ}_{\text{осв}}} \cdot 113\right)^2 \cdot \Delta_{\text{Щ}_{\text{осв}}}^2} = \pm 113 \sqrt{\Delta_{\text{Щ}_0}^2 \cdot \Delta_{\text{Щ}_{\text{осв}}}^2}$$

Погрешность определения Щ_{min} можно принять, мг-экв/л:

$$\Delta_{\text{Щ}_{\text{min}}} = \sqrt{\Delta_{\text{Щ}_0}^2 \cdot \Delta_{\text{Щ}_{\text{осв}}}^2}$$

Погрешность определения добавок щелочи или кислоты в исходную воду при коагуляции, мг-экв/л

$$\Delta_D = \sqrt{2\Delta_{\text{Щ}_0}^2 \cdot \Delta_{\text{Щ}_{\text{осв}}}^2}$$

III. Описание лабораторной установки

Установка (рис. 4) состоит из колбы-1, бюретки-3 со сливным устройством-2, емкости-4 с 0,1 н раствором HCl, мерной колбы-5, колбы для коагуляции-7, нагревательного устройства-8, ртутного термометра-9, устройства для осветления и фильтрования-10, мерных пипеток с индикаторами и емкости с раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (на рисунке не показаны).

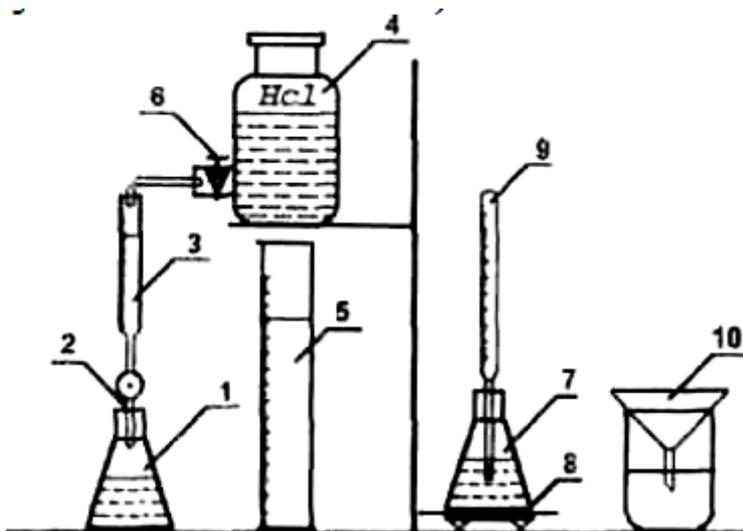


Рисунок 4 - Лабораторная установка.

IV. Порядок выполнения лабораторной работы

1. Ознакомиться с лабораторной установкой, порядком включения нагревательного устройства.
2. Записать технические и метрологические характеристики средств измерений, используемых в работе.
3. Произвести коагуляцию исходной воды; для этого:

а) при помощи мерной колбы 5 отобрать анализируемую пробу исходной воды объемом 500 мл, перелить пробу в колбу 7 на нагревательном устройстве 8 до $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$; температуру измерять ртутным термометром 9;

б) добавить в анализируемую пробу 5 мл коагулятора (1% раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), после чего пробу в колбе 7 осторожно перемешивать стеклянной палочкой в течение $(5 \pm 0,1)$ мин.; затем оставить в покое в течение $(30 \pm 0,1)$ мин.; за это время выполнить п.4, а по окончании вышеуказанного времени - п.5 и далее.

4. Определить общую щелочность исходной воды, используя для того лабораторную установку (рис.4) и методику, изложенную в лабораторной работе

5. Отфильтровать полученный раствор при помощи устройства 10, стараясь осторожно сливать в воронку отстоявшуюся в колбе 7 жидкость, и только к концу фильтрования перенести на фильтр коагулят (осадок).

6. Определить общую щелочность осветленной воды $\text{Щ}_{\text{осв}}$, как это указано в п. 4. 26

7. Определить дозу коагулятора $d_{\text{кг}}$, минимальную щелочность Щ_{min} , добавку щелочи $\Delta\text{Щ}_{\text{д}}$ или кислоты $\Delta\text{К}_{\text{д}}$.

8. Определить погрешности измерений и расчетов.

9. Результаты расчетов по пп. 7 и 8 занести в таблицу по форме 3.

Определяемая величина		Погрешность определения величины	
Наименование, обозначение, размерность	Численное значение	Обозначение, размерность	Численное значение
Общая щелочность исходной воды Щ_0 , мг-экв/л		$\Delta \text{Щ}_0$, мг-экв/л	
Общая щелочность осветленной воды $\text{Щ}_{\text{осв}}$, мг-экв/л		$\Delta \text{Щ}_{\text{осв}}$, мг-экв/л	
Доза коагулятора d , мг/л		Δd , мг/л	
Минимальная щелочность		$\Delta \text{Щ}_{\text{min}}$,	

Щ _{min} , мг- экв/л		мг- экв/л	
Добавка щелочи (кислоты) ΔЩД (ΔКД), мг-экв/л		ΔД, мг-экв/л	

V. Содержание отчета

1. Краткое описание лабораторной установки, технические и метрологические характеристики средств измерений.
2. Краткое описание сущности технологического процесса коагуляции и проводимых опытов.
3. Таблицы с результатами опытов и расчетов, необходимые рисунки.
4. Выводы по работе и анализ результатов.

Лабораторная работа №4.

Определение активности ионов водорода (значения рН воды)

I. Цель работы

Практическое освоение методики определения реакции воды (кислая, нейтральная, щелочная); приобретение навыков экспериментальной оценки качества воды, используемой в теплоэнергетических установках.

II. Основные теоретические положения

Все примеси, загрязняющие воду, можно разделить по степени дисперсности на три группы: 1) грубодисперсные с размерами частиц более 100 нм; 2) коллоидно-дисперсные с размерами частиц от 1 до 100 нм; 3) молекулярно- и ионно-дисперсные с размером частиц менее 1нм. Водородные ионы -H⁺ и гидроксильные ионы-ОН⁻ появляются в воде в результате ее диссоциации согласно уравнению (12). Водородные ионы могут также появиться в растворах в результате диссоциации кислот, например:



гидроксильные ионы - в результате диссоциации щелочей, например:



В химически чистой воде при температуре +23 °С концентрации ионов H^+ и OH^- равны друг другу и составляют 10^{-7} г-ион/кгс (т.е. $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/кг). В этом случае говорят, что вода химически нейтральна. При увеличении в растворе концентрации ионов водорода H^+ , например вследствие уменьшения концентрации ионов OH^- в процессе гидролиза, реакция воды кислая, а при увеличении концентрации ионов OH^- или, что то же самое, при уменьшении концентрации ионов H^+ (например, при взаимодействии последних с ионами HCO_3^- , всегда присутствующими в воде) реакция воды щелочная. Таким образом, нейтральная реакция воды при $\text{H}^+ = 10^{-7}$, кислая реакция при $\text{H}^+ > 10^{-7}$ (например, $\text{H}^+ = 10^{-6}$, $\text{H}^+ = 10^{-5}$ и т.д) щелочная реакция при $\text{H}^+ < 10^{-7}$ (например, $\text{H}^+ = 10^{-8}$, $\text{H}^+ = 10^{-9}$ и т.д)

На практике концентрация водородных ионов в воде выражается водородным показателем рН, численное значение которого равно отрицательному логарифму концентрации H^+ :

$$\text{pH} = -\lg \text{H}^+ \quad (24)$$

Химически нейтральной воде (раствору) соответствует значение $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$, вода с кислой реакцией характеризуется значениями $\text{pH} < 7$, а с щелочной – значениями $\text{pH} > 7$.

Численное значение рН воды, используемой в теплоэнергетике, взаимосвязано с другими характеристиками воды, влияющими на надежность работы теплоэнергетического оборудования: коррозионной активностью, склонностью к накипеобразованию и др. Подготовка подпиточной и

питательной воды, выбор водных режимов котельных установок, очистка сточных вод и т.д. производятся при строго определенных значениях рН.

Например, коллоидные частицы, содержащиеся в воде, обладают амфотерными свойствами, т.е. способны в зависимости от рН диссоциировать в воде как кислоты или щелочи. Для коллоидных частиц одного вещества существует такое значение рН среды, при котором их молекулы не диссоциируют на ионы и заряды частиц равны нулю. Такое состояние коллоидной системы называется изоэлектрическим. Если рН среды больше рН изоэлектрического состояния, молекулы вещества диссоциируют как кислоты, если меньше - как щелочи (т.е. частицы приобретают соответственно отрицательный или положительный заряды). Подкисляя или подщелачивая воду, можно нейтрализовать заряды частиц, снизить устойчивость коллоидной системы и создать благоприятные условия для коагуляции раствора (см. лабораторную работу 3).

Определение активности ионов водорода (значения рН) проводят потенциометрическим методом, т.е. определяется разность потенциалов между измерительным и вспомогательным электродами, помещаемыми соответственно в исследуемый и в буферный растворы (рН последнего известен). В качестве измерительных используют электроды водородный, сурьмяный, хингидронный или стеклянный, в качестве вспомогательных - нормальный, водородный, каломельный или хлорсеребряный [11].

В случае использования лабораторного рН-метра искомое значение рН определяется из выражения

$$A = X + KY \quad (25)$$

где X - цифра, на которую установлен переключатель "Начало шкалы"; Y - показание прибора, рН; K - цифра, на которую установлен переключатель "Размах шкалы".

Абсолютную погрешность Δ однократно измерения рН нужно применять по данным приложения 2; результат измерения следует записать в виде:

$$\Delta_d = \Delta \pm \Delta \quad (26)$$

Приведенную погрешность однократного измерения можно вычислить по формуле, %

$$\gamma = \pm \frac{\Delta}{X_N} \quad (27)$$

где X_N - диапазон измерения (характеристика шкалы прибора), рН.

III. Описание лабораторной установки

В качестве лабораторной установки используется лабораторный рН-метр типа рН-262, общий вид комплекта которого представлен на рис.5. Здесь: 1 - прибор рН-262; 2 - ручной термокомпенсатор ТКР-1; 3- штатив с рабочим комплектом принадлежностей. На рис.6 показаны используемые рабочие принадлежности: 1- вспомогательный (хлорсеребряный) электрод ЭВЛ-1МЗ; 2 - бачок проточного вспомогательного электрода; 3 - термометр; 4 - стеклянный измерительный электрод ЭСЛ-43(63)-07; 5 - наконечник электролитического ключа; 6 - стакан с испытуемым раствором; 7 - автоматический термокомпенсатор.

Наряду с комплектом рН-262 в лабораторной работе используются стаканы с пробами воды, анализируемыми в работах 2 и 3, а также нагревательное устройство (см. лабораторную работу 3). Стаканы с пробами воды, рН которой необходимо определить, нумеруются в следующем порядке: 1 -стакан с исход- ной пробой воды (см. лабораторную работу 2); 2 -стакан с этой же водой после добавления в нее буферного аммиачного раствора (см. лабораторную работу 2); 3 - стакан с исходной анализируемой пробой воды после добавления в нее NaOH (см. лабораторную работу 2); 4 - стакан с исходной анализируемой пробой воды (см. лабораторную работу 3); 5 -стакан с осветленной водой (см. лабораторную работу 3); 6 – стакан с осветленной водой после добавки в нее расчетного количества щелочи (кислоты) (см. лабораторную работу 3).

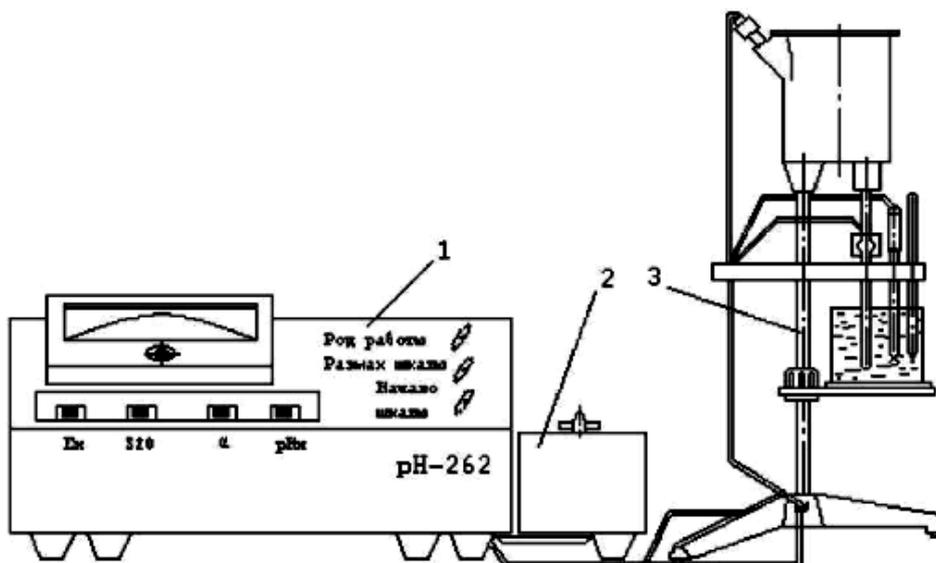


Рис. 5. Лабораторная установка

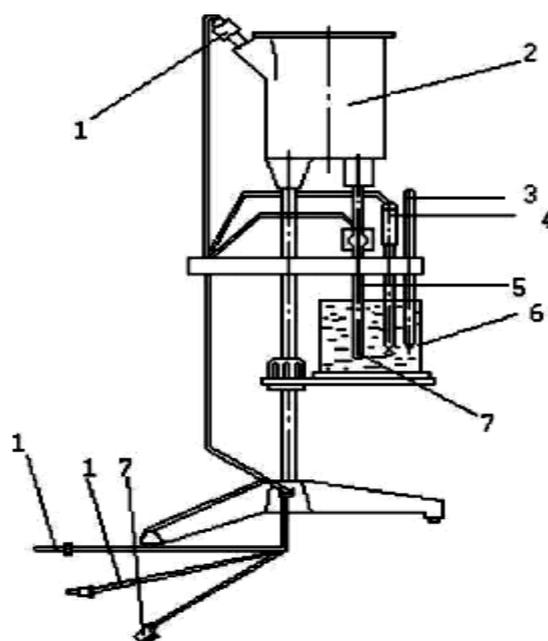


Рис. 6. Штатив с рабочим комплектом принадлежностей

IV. Порядок выполнения лабораторной работы

1. Ознакомиться с лабораторной установкой, порядком установки в рабочее положение стакана с анализируемой пробой, порядком работы pH-метра.

2. Записать технические и метрологические характеристики средств измерений, используемых в работе.

3. Отрегулировать высоту столика штатива-3 (рис. 5) так, чтобы при измерении термометр-3, электрод-4, наконечник электролитического ключа-5 и термокомпенсатор-7 (рис. 6) погружались в анализируемую пробу воды в стакане 6 на 40 мм. Для этого необходимо отвести столик влево на 90°, подвести стакан под перечисленные преобразователи, вернуть столик на место, поставить на него стакан, добавить необходимое количество анализируемой пробы.

4. Включить прибор рН-262 и настроить его. 30

5. Измерить рН анализируемой пробы в стакане 1; для этого:

а) нагреть пробу до $(80 \pm 1) ^\circ\text{C}$, установить стакан с пробой на столике штатива;

б) измерить значения рН пробы по мере остывания раствора через $5 ^\circ\text{C}$, до температуры $+25^\circ\text{C}$;

в) определить погрешность измерения; результаты измерений и расчетов занести в таблицу.

№ опыта	Температура раствора, $^\circ\text{C}$	Показание прибора, рН	Абсолютная погрешность измерения, рН	Результат измерения, рН
1				
2				
3				
4				
5				
6				

Примечание: 1) отчеты показания рН-метра следует производить не ранее, чем через 1 мин. После погружения преобразователей в анализируемую пробу воды (из-за инертности термокомпенсатора); 2) по окончании работы преобразователи должны оставаться погруженными в воду.

г) снять стакан 1 с пробой воды со столика штатива, промыть погружаемые в пробу воды части преобразователей 3, 4, 5, 6 (см. рис. 6) дистиллированной водой и удалить с них остатки воды фильтровальной бумагой.

6. Измерить рН анализируемых проб воды в стаканах 2, 3, 4, 5 и 6, как это описано в п.5.

V. Содержание отчета

1. Краткое описание лабораторной установки, технические и метрологические характеристики средств измерений.
2. Таблицы с результатами опытов и расчетов, необходимые рисунки, графики.
3. Анализ результатов измерений и выводы по работе. Этот пункт необходимо увязывать с целями и задачами лабораторных работ 2 и 3.

Лабораторная работа №5.

Умягчение воды методом катионного обмена

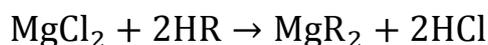
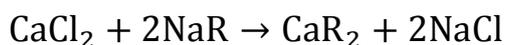
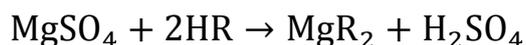
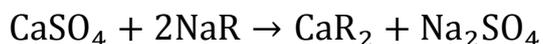
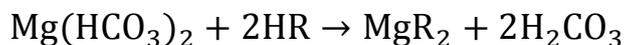
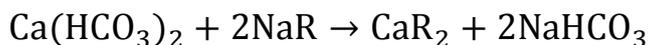
I. Цель работы

Практическое освоение метода получения умягченной воды; приобретение навыков работы с Н-катионитными и Na-катионитными фильтрами в системе подготовки воды для теплоэнергетических установок.

II. Основные теоретические положения

Для удаления молекулярно дисперсных (ионно дисперсных) примесей из исходной воды при подготовке добавочной воды для котельных установок, очистки конденсата и подготовке подпиточной воды для тепловых сетей широко используются методы ионного обмена (катионирование и анионирование). Сущность этого метода заключается в использовании специальных фильтров, наполненных ионитами - сульфо-углем или синтетическими смолами. Просачиваясь между зернами ионита, обрабатываемая вода обменивает часть ионов, содержащихся в ней на ионы

ионита, в результате чего вода очищается, а ионит "загрязняется". В процессе катионирования происходят следующие реакции:



где R - обозначение катионита; NaR - натрий-катионит; HR –водород-катионит;

Из выражений (28) видно, что при Na-катионировании растворенные в обрабатываемой воде бикарбонаты кальция и магния замещаются бикарбонатом натрия, а сульфаты и хлориды кальция и магния - хлористым и сернокислым натрием. Остаточная жесткость воды после Na-катионирования снижается до 10 мкг-экв/л и ниже, щелочность и анионный состав не изменяются, а солесодержание воды несколько возрастает.

При H-катионировании вместо солей карбонатной жесткости образуется углекислота, а вместо солей некарбонатной жесткости - соляная и серная кислоты; при этом общая жесткость H-катионированной воды снижается до 10 мкг-экв/л и ниже, карбонатная жесткость полностью удаляется, устраняется щелочность и снижается солесодержание.

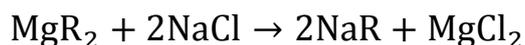
В процессе умягчения подвижные катионы Na^+ или H^+ , окружающие нерастворимое в воде ядро катионита, переходят в воду, а на их место закрепляются катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} ; в результате насыщения зерен катионита катионами кальция и магния обменная способность катионита постепенно

снижается, соли жесткости начинают "проскакивать" сквозь фильтр, катионит истощается.

Обменная способность катионита может быть восстановлена путём регенерации. Процесс регенерации можно разделить на три фазы: взрыхление слоя катионита; регенерация катионита; отмывка катионита.

Взрыхление катионита производится водой, подаваемой в фильтры снизу вверх с определенной скоростью, достаточной для приведения слоя катионита во взвешенное состояние. При этом из слоя катионита вымываются и уносятся в дренаж частицы ионита, сработавшиеся до пылевидного состояния. Взрыхление считается законченным при полном осветлении уходящей из фильтра воды от пыли ионита (например сульфогля).

Регенерация катионита производится для восстановления обменной способности катионита. В процессе регенерации Na-катионита через его слой фильтруется раствор поваренной соли (NaCl), при этом происходит замена присоединенных ранее ядра ми ионита катионов кальция и магния катионами натрия:



Известно, что для регенерации 1 м^3 Na-катионита 100% раствором NaCl требуется 60 кг этого раствора. При известном объеме Na-катионита ($V_{\text{Кат}}$) массовое количество 100% NaCl, необходимое для его регенерации, кг:

$$G_{\text{NaCl}}^{(100)} = V_{\text{кат}} g_{\text{NaCl}}^{(100)} \quad (30)$$

тогда массовое количество, например, 10%NaCl, необходимого для регенерации $V_{\text{Кат}}$, кг:

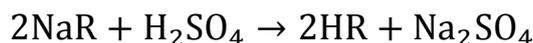
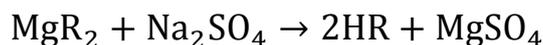
$$G_{\text{NaCl}}^{(10)} = G_{\text{NaCl}}^{(100)} \cdot \frac{100}{10} \quad (31)$$

а объемное ее количество, мл:

$$V_{\text{NaCl}}^{(10)} = 1000 \cdot \frac{G_{\text{NaCl}}^{(10)}}{\rho_{\text{NaCl}}^{(100)}} \quad (32)$$

где $\rho_{\text{NaCl}}^{(100)}$ плотность 10% раствора NaCl при температуре процесса регенерации.

В процессе регенерации Н-катионита через его слой фильтруется (1,0 ... 2,0) % раствор серной кислоты; при этом протекают реакции:



Для регенерации 1 м³ Н-катионита 100% раствором серной кислоты требуется 20 кг этого раствора. Для регенерации VKaT требуется массовое количество 100% H₂SO₄:

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(100)} = V_{\text{кат}} g_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(100)} \quad (34)$$

или 2% H₂SO₄, кг

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(2)} = G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(100)} \cdot \frac{100}{2} \quad (35)$$

или 1% H₂SO₄, кг

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(1)} = G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(100)} \cdot \frac{100}{1}$$

Объемное количество двух- или однопроцентной серной кислоты, необходимое для регенерации VKaT H-катионита, мл

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(2)} = 10^3 \cdot G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(2)} / g_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(2)}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(1)} = 10^3 \cdot G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(1)} / g_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(1)}$$
(36)

где g - плотность серной кислоты соответствующей концентрации.

Отмывка катионита производится водой со скоростью фильтрования $W_{\text{отм}}$, м/ч, отмывочная вода сбрасывается в дренаж. Этот процесс необходим для удаления из катионита продуктов регенерации и избытка регенерационного раствора.

Отмывка считается законченной, когда концентрации хлоридов в отмывочной воде Na-катионита и сульфатов в отмывочной воде H-катионита станут равными концентрациям хлоридов и сульфатов в исходной воде; анализ воды на содержание хлоридов и сульфатов производится при определенной жесткости отмывочной воды, например $Ж_0=0,2$ мг-экв/л.

При оценке экономичности регенерации фильтров учитываются расходы воды на взрыхление и отмывку. Количество воды, пошедшее на взрыхление фильтра, л

$$V_{\text{взр}} = W_{\text{взр}} f_{\text{к}} T_{\text{взр}} \cdot 10^{-3} \quad (37)$$

где $W_{\text{взр}}$ - скорость воды при взрыхлении, м/с; $f_{\text{к}}$ - сечение катионитового фильтра, м²

$$f_{\text{к}} = \frac{\pi d_{\text{к}}^2}{4} \quad (38)$$

$T_{\text{взр}}$ - время взрыхления, с.

Количество воды, пошедшее на отмывку фильтра, л

$$V_M = W_{\text{взр}} f_K T_{\text{взр}} \cdot 10^{-3}$$

где $W_{\text{отм}}$ - скорость воды при отмывке, м/с; $t_{\text{отм}}$ - время отмывки, с.

В процессе работы фильтров производятся анализы умягченной воды: определяются общая жесткость и общая щелочность Na-катионированной воды, общая жесткость и кислотность H-катионированной воды.

Доля и количество воды, которое необходимо пропустить через каждый из фильтров (Na- и H-катионирования) для получения смеси воды с заданными щелочностью и жесткостью, определяются расчетным путем и контролируются анализами смеси воды.

Жесткость смешанной воды определяют из выражения, мг-экв/л

$$J_{\text{см}} = X J_{\text{H}} + (1 - X) J_{\text{ш}} \quad (39)$$

где J_{H} - общая жесткость H-катионированной воды, мг-экв/л; J_{Na} - общая жесткость Na-катионированной воды, мг-экв/л; X - доля H-катионированной воды в смеси; $(1-X)$ - доля Na-катионированной воды в смеси

$$X = (J_{\text{к}} - \text{Щ}_{\text{ост}}) / J_{\text{H}} \quad (40)$$

где $J_{\text{к}}$ - жесткость карбонатная H-катионированной воды, мг-экв/л; $\text{Щ}_{\text{ост}}$ - заданная остаточная щелочность (например, 0,6 мг-экв/л)

$$(1 - x) = (J_{\text{нк}} + \text{Щ}_{\text{ост}}) J_{\text{Na}} \quad (41)$$

где $J_{\text{нк}}$ - жесткость некарбонатная Na-катионированной воды.

Объем H-катионированной воды для получения 1 л смеси с заданной $\text{Щ}_{\text{ост}}$, мл

$$V_{\text{H}} = X \cdot 10^3 \quad (42)$$

Объем Na-катионированной воды для получения 1 л смеси с заданной $\text{Щ}_{\text{ост}}$, мл

$$V_{\text{Na}} = (1 - X) \cdot 10^3 \quad (43)$$

III. Описание лабораторной установки

Лабораторная установка (рис.7) состоит из двух фильтров (H- и Na-катионирования), заполненных сульфоуглем, бутылей с водой (H_2O), растворами кислоты (H_2SO_4) и поваренной соли (NaCl) заданной концентрации, трубопроводов и управляющих кранов 1...11. При выполнении настоящей работы используются также установки лабораторных работ 1 и 2 (рис. 1 и 2).

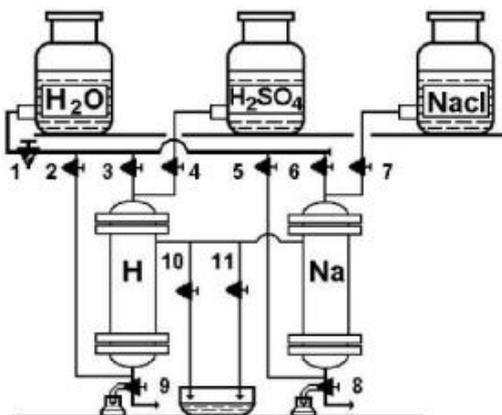


Рис. 7 Лабораторная установка

IV. Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с лабораторной установкой, порядком работы с фильтрами.
2. Записать технические и метрологические характеристики средств измерений, используемых в работе.
3. Определить общую щелочность исходной (до умягчения) воды; для этого:
 - а) отмерить в три колбы по $(100 \pm 0,5)$ мл исходной воды (три пробы воды);
 - б) для каждой пробы определить общую щелочность и погрешность определения общей щелочности, как это указано в п. 3 лабораторной работы 1;
 - в) записать результаты экспериментов и расчетов в таблицу.
4. Определить общую и некарбонатную жесткости исходной воды; для этого:
 - а) отмерить в три колбы по $(100 \pm 0,5)$ мл исходной воды (три пробы воды);

б) для каждой пробы определить общую жесткость, вычислить погрешность найденной общей жесткости исходной воды, как это указано в п. 3 лабораторной работы 2;

в) записать результаты экспериментов и расчетов в таблицу.

г) вычислить значение некарбонатной жесткости и погрешность этого значения, используя выражения (8) и (10).

5. Подготовить фильтры к регенерации; для этого:

а) открыть краны 2, 10, 5 и 11; медленно открывать кран 1, увеличивая скорость течения воды до тех пор, пока все зерна катионита не придут во взвешенное состояние, в этот момент зафиксировать начало процесса взрыхления; выдержать фильтры в таком состоянии до полного осветления выходящей из фильтра воды от сработанных до пылевидного состояния частичек сульфогля;

б) закрыть краны 1, 2, 10, 5, 11, зафиксировать время и подсчитать количество воды, необходимое для взрыхления катионита (принять скорость воды и диаметр фильтра по указанию преподавателя). 35

6. Произвести операцию регенерации фильтров; для этого:

а) рассчитать количество 1% серной кислоты, необходимой для регенерации H-катионитового фильтра, приняв VKaT по указанию преподавателя;

б) рассчитать количество 10% раствора NaCl, необходимое для регенерации Na-катионитового фильтра, приняв VKaT по указанию преподавателя;

в) открыть краны 4 и 9 и пропустить через H-катионитовый фильтр 1% раствор H_2SO_4 в количестве, вычисленном в п. 6а, после чего закрыть краны 4 и 9;

г) открыть краны 7 и 8, пропустить через Na-катионитовый фильтр 10% раствор NaCl в количестве, вычисленном в п. 6б, после чего закрыть краны 7 и 8.

7. Произвести операцию отмывки катионита, для этого:

а) открыть краны 1, 2, 9 и отобрать (120 ± 10) мл исходной воды, краны закрыть, определить содержание в ней сульфатов и хлоридов;

- б) открыть краны 1, 3, 9, 6, 8, пропуская воду в дренаж; через (180 ± 10) с. отобрать в конические колбы по $(100 \pm 0,5)$ мл воды после Н- и Na - катионитовых фильтров (из под кранов 8 и 9); определить общую жесткость J_{H} и J_{Na} каждой пробы. Если жесткость окажется больше $0,2$ мг-экв/л, вновь через (180 ± 5) с отобрать пробы воды и произвести их анализ на общую жесткость; продолжать отмывку фильтров и производить анализы до тех пор, пока общая жесткость каждой пробы не станет, как минимум, равной $0,2$ мг-экв/л;
- в) отобрать $(5 \pm 0,1)$ мл воды после Н - катионитового фильтра и $(100 \pm 0,5)$ мл воды после Na - катионитового фильтра, закрыть краны 1, 3, 9, 6, 8, зафиксировать время отмывки фильтров;
- г) определить содержание сульфатов и хлоридов в пробах воды, взятых соответственно после Н- и Na - катионитовых фильтров, сравнить найденные значения сульфатов и хлоридов со значениями, найденными ранее в п. 7а.

Операция отмывки считается законченной, если значения сульфатов (хлоридов), найденные в п. 7г, не превышают их значений, найденных в п. 7а; в противном случае продолжать отмывку в течение еще (180 ± 5) с, открыв краны 1, 3, 9, 6, 8, и произвести анализы в соответствии с п. 7г; зафиксировать общее время отмывки фильтров;

д) определить количество воды, пошедшее на отмывку катионита от продуктов регенерации.

8. Произвести операцию умягчения воды; для этого:

- а) открыть краны 1,3,9, 6, 8, установить скорость фильтрования $W_{\text{фильтр}} = 10 \dots 15$ м/ч (по указанию преподавателя);
- б) отобрать через кран 9 (после Н-катионитового фильтра) три пробы по $(100 \pm 0,5)$ мл воды через (180 ± 5) секунд каждую, в колбы с обозначениями Н1, Н2, Н3; одновременно отбирать три пробы по $(100 \pm 0,5)$ мл воды через кран 8 (после Na-катионитового фильтра) в колбы с обозначениями $\text{Na}_1, \text{Na}_2, \text{Na}_3$; закрыть краны 1, 3, 9, 6, 8; 36

- в) определить общую жесткость $J_{\text{НА}}$, некарбонатную жесткость, общую щелочность воды в колбах $\text{Na}_1, \text{Na}_2, \text{Na}_3$ в порядке, указанном в пп. 3, 4 настоящей работы; результаты записать в таблицу;
- г) определить общую жесткость $J_{\text{Н}}$, некарбонатную жесткость, общую щелочность $\text{Щ}_{\text{Н}}$ и кислотность $K_{\text{Н}}$ в порядке, указанном в пп. 3, 4 настоящей работы, результаты записать в таблицу;
- д) по найденным в п. 8 в, г показателям качества и нормам определить, для каких целей может быть использована умягченная вода;
- е) вычислить объемы Н- и Na-катионированной воды для получения 1л смеси с заданной остаточной щелочностью ($\text{Щ}_{\text{ост}}=0,6$ мг-экв/л) и общую жесткость смеси, результаты записать в таблицу;
- ж) приготовить 1л смеси Н- и Na-катионированной воды с заданной щелочностью; определить экспериментально общую щелочность и общую жесткость смеси, как это указано в лабораторных работах 1 и 2; окончательные результаты анализов записать в таблицу, сравнить результаты расчетов и анализов.

V. Содержание отчета

1. Краткое описание лабораторной установки и основные теоретические положения.
2. Технические характеристики оборудования и метрологические характеристики средств измерений.
3. Результаты опытов и расчетов, таблицы, рисунки.
4. Выводы по работе.

Литература:

1. Вихрев В.Ф., Шкроб М.С. Водоподготовка. – М.: Энергия, 1975.
2. Громогласов А.А., Копылов А.С., Пильщиков А.П. Водоподготовка: процессы и аппараты. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
3. Гурвич С.М. Справочник химика-энергетика. Том 1. – М.: Энергия, 1972.
4. Манькина Н.Н. Физико-химические процессы в пароводяном цикле станции. - М: Энергия, 1977.
5. Мейклер М.В. Краткий справочник по паровым котлам электростанций. – М.: Энергия, 1967.
6. Хаски М.Я., Тимофеева С.С., Маркова Т. А. Сточные воды водоподготовительных установок ТЭС и проблемы их утилизации. Энергосбережение и водоподготовка. - М., 2000.
7. Ларин Б.М., Бугмуев Е.Н. Технологическое и экологическое совершенствование водоподготовительных установок на ТЭС. Журнал Теплоэнергетика №8. – М.: НТФ Энергопрогресс, 2001.
8. Гришин А.А. Некоторые проблемы ионообменной технологии обработки воды на ТЭС. Энергосбережение и водоподготовка.- М., 2002.
9. Макарова Е.В. О предотвращении коррозии тракта питательной воды котлов ТЭЦ. Журнал Энергосбережение и водоподготовка. – М.: ЗАО, НПО Энергоинвест, 2004.
10. Федосеев Б.С. Современное состояние водоподготовительных установок и водно-химических режимов ТЭС. – М.: Теплоэнергетика. 2005.
- 11 В. А. Чиж. Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС. Лабораторный практикум. Минск, Издательство: Высшая школа, 2012.
12. Воронов Ю.В., Сомов М.А. Водоподготовка и спецводоочистка на АЭС. М.: АСВ, 2016.