

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ХИМИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Казань 2020

УДК 546
ББК 24.1
Х46

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии, сертификации
и менеджмента качества Казанского национального исследовательского
технологического университета *Р.А. Юсупов*;
канд. техн. наук, начальник управления по энергетике ОАО «ТАИФ»
С.Л. Сергеев

Х46 Химия водной среды в теплоэнергетике: учеб. пособие / Сост.:
А.А. Филимонова, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова. – Казань: Казан.
гос. энерг. ун-т, 2020. – 121 с.

В учебном пособии рассмотрены актуальные направления, которыми занимается химия в изучении вопросов водной среды в теплоэнергетике, а именно: состав и свойства природной воды, способы водоподготовки для нужд теплоэнергетики, причины возникновения коррозии и отложений, а также и способы очистки оборудования ТЭС, вопросы, связанные со сточными водами и использованием альтернативных видов топлива в промышленных масштабах. Отдельная глава посвящена комплексным соединениям.

Учебное пособие предназначено для студентов очной и заочной форм обучения по образовательным программам направлений подготовки 13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника и 13.03.03 Энергетическое машиностроение, изучающих дисциплины «Химия в теплоэнергетике» и «Химия».

УДК 546
ББК 24.1

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших факторов, влияющих на надежную и безопасную работу тепловых и атомных электростанций, является соблюдение водно-химического режима и поддержание показателей качества воды на уровне установленных норм. Вопросы водоподготовки и организации водно-химического режима электростанции имеют большое значение для обеспечения работы электростанции и предприятий тепловых сетей без повреждений и снижения экономичности, вызываемых коррозией внутренних поверхностей водоподготовительного, теплоэнергетического и сетевого оборудования, а также без образования накипи и отложений на теплопередающих поверхностях, отложений в проточной части турбин, шлама в оборудовании и трубопроводах электростанций и тепловых сетей.

Целью издания учебного пособия «Химия водной среды в теплоэнергетике» является формирование у студентов знаний о физико-химических процессах поведения примесей воды в пароводяном тракте теплоэнергетического оборудования и способах регулирования этих процессов, о видах коррозии металла в среде водного теплоносителя и методах борьбы с ней, о технологиях подготовки воды для нужд теплоэнергетики и вариантах очистки и переработки образующихся сточных вод.

При изучении материала, изложенного в данном учебном пособии, у студентов формируются способности:

- применять соответствующий физико-математический аппарат, методы анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования при решении профессиональных задач;
- демонстрировать понимание химических процессов.

Пособие содержит четырнадцать глав, где представлено современное интегрированное изложение базисных понятий, терминов и основных задач, которыми занимается химия водной среды в теплоэнергетике. Они вводятся последовательно, в соответствии с логикой дисциплины и основными ее разделами. В первой главе подробно рассматриваются актуальные направления, находящиеся на стыке двух дисциплин: химии и теплоэнергетики. Во второй главе представлена схема циркуляции воды на ТЭС (теплоэлектростанций) и обозначены основные типы вод, участвующих

в водообороте ТЭС. Третья, четвертая, пятая главы посвящены свойствам примесей воды и методам их анализа. В шестой главе обсуждаются основные виды отложений на теплоэнергетическом оборудовании и причины их возникновения. С седьмой по двенадцатую главы представлены все этапы водоподготовки на ТЭС. Тринадцатая глава посвящена строению, номенклатуре комплексных соединений и их поведению в водных растворах. В четырнадцатой главе рассмотрены виды сточных вод с тепловых электрических станций и современные технологии их очистки.

ГЛАВА 1. ЗАДАЧИ ХИМИИ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Химия в теплоэнергетике реализует следующие задачи:

1. Контроль качества сырья для производства тепловой и электрической энергии. Химическому контролю подвергаются вода, топливо, воздух и газы, производимые и выделяющиеся на станции, масла.

- Вода является исходным сырьем, которое используется для следующих целей: а) для получения пара в котлах, парогенераторах, ядерных реакторах кипящего типа, испарителях, паропреобразователях; б) для конденсации отработавшего в паротурбинах пара; в) для охлаждения различных аппаратов и агрегатов ТЭС (теплоэлектростанций) и АЭС (атомных электростанций); г) в качестве теплоносителя в тепловых сетях и системах горячего водоснабжения.

- Топливо – газ, мазут, уголь. Контроль качества топлива на электростанциях, как и учет его расхода, имеет особенно важное значение, так как в себестоимости вырабатываемой электрической и тепловой энергии доля затрат на топливо достигает 65–70 %. Основным показателем эффективности использования топлива является удельный расход его на производство энергии. Чем он ниже, тем выше экономичность электростанции. Снижение удельного расхода топлива на электростанциях осуществляется комплексом мероприятий, включающих повышение параметров пара и мощности энергоблоков, совершенствование тепловых схем и теплового оборудования, а также схем и методов подготовки и сжигания топлива с организацией оперативного и надежного контроля его качества. Организация контроля за качеством сжигания газа позволяет ликвидировать потери топлива с химическим недожогом, снижать потери тепла с уходящими газами в результате регулирования коэффициента расхода воздуха и поддержания его на заданном уровне, способствует интенсификации работы печей. Вместе с тем обеспечение контроля за качеством сжигания газа приводит к снижению вредных выбросов (CO , NO_2 и др.) в атмосферу, тем самым ведется работа по защите окружающей среды от загрязнений. Сжигание топлив с большим избытком воздуха приводит к неоправданным потерям тепла, расходуемого на нагрев избыточного воздуха и выбрасывание его в атмосферу. Сжигание топлива с недостатком воздуха также вызывает повышенные потери энергии из-за химического его недожога, о чем свидетельствует появление CO в дымовых газах. Химический контроль качества сжигаемого в котлах топлива заключается в определении теплоты сгорания, влажности, содержания серы; при сжигании твердого топлива определяются также зольность, содержание летучих веществ и тонкость пыли. Кроме того,

определяются показатели, согласованные с поставщиком топлива, по которым ведется претензионная работа (низшая теплотворная способность, температура вспышки, содержание ванадия и т.п.). При необходимости в химической лаборатории анализируются зола и шлам топлива, электролит аккумуляторных батарей, а также проводятся химические анализы металла и т.п.

- **Воздух.** Воздух и газы в общем станция как получает (например, в ходе электролиза – кислород, водород), так и выбрасывает в окружающую среду (оксиды азота, серы и т.д.). В задачу химического контроля входят определения качества газов как полученных в электролизных установках, так и используемых при обслуживании этих установок и всей системы водородного охлаждения турбогенераторов (водорода, кислорода, азота, углекислоты, воздуха), а также загазованности помещений, подвалов, колодцев, каналов, баков, фильтров и т.п. Вычисляется также количество вредных выбросов электростанций в атмосферу.

- **Вспомогательные материалы (реагенты, масла).** Все энергетические масла (турбинные, компрессорные, промышленные и др.) должны иметь сертификаты качества или паспорта и подвергаться лабораторному анализу в целях подтверждения их соответствия требованиям госстандарта или техническим условиям. Химический контроль энергетических масел заключается в определении их влажности, кислотного числа, реакции водной вытяжки, температуры вспышки, количества механических примесей, вязкости, пробивного напряжения, тангенса угла диэлектрических потерь и т.д. На основании этих показаний решается вопрос о пригодности масла к эксплуатации, необходимости его очистки или замены.

2. Подготовка сырья для производства тепловой и электрической энергии. На ТЭС осуществляют подготовку воды и других материалов (топливо, газы), необходимых для функционирования станции.

Водоподготовка – обработка воды, поступающей из природного водоисточника, для приведения её качества в соответствие с требованиями технологических потребителей. Водоподготовка заключается в освобождении воды от грубодисперсных и коллоидных примесей и содержащихся в ней солей для минимизации отложений накипи и скорости коррозии конструкционных материалов котлов, турбин и оборудования конденсатно-питательного тракта [6–8].

Водоподготовка включает следующие основные способы обработки:

- механическая очистка от нерастворённых загрязнений (сора, песка, ржавчины, окалины, крупно- и мелкодисперсных взвесей);
- осветление (удаление из воды коагуляцией, отстаиванием и фильтрованием коллоидальных и суспензированных загрязнений);

- умягчение (устранение жёсткости воды осаждением солей кальция и магния, известью и содой или удаление их из воды катионированием);
- обессоливание и обескремнивание (ионный обмен или дистилляция в испарителях);
- удаление растворённых газов (термическим или химическим способом) и оксидов железа, марганца и меди (фильтрованием);
- биологическая очистка воды от бактерий, вирусов и других микроорганизмов. В настоящее время в основном используется хлор, озон и ультрафиолетовая (УФ)-стерилизация. Проводятся опыты с ультразвуком.

Водоподготовка – это основная сфера деятельности химцеха на ТЭС [32–34].

Основную очистку топлива проводят на предприятиях добычи и нефтепереработки, но есть и технологии доочистки на предприятиях энергетики для снижения выбросов в атмосферу.

Для подготовки воздуха используют физические процессы – осушение и подогрев.

3. Очистка оборудования.

Химические очистки теплоэнергетического и другого оборудования, в частности котлов и теплообменников, являются необходимым мероприятием и предназначены для удаления с внутренней поверхности котла (теплообменника) отложений, окалина, рыхлой ржавчины и т.д. Состав и количество отложений зависят от типа оборудования, параметров его работы, качества теплоносителя (качества питательной воды), условий эксплуатации и других факторов. Наличие отложений на внутренних поверхностях нагрева котлов приводит к снижению коэффициента теплопередачи и к повышению температуры металла, при котором возможен перегрев труб. Кроме того, под слоем отложений интенсифицируются коррозионные процессы. Образование отложений ведет к снижению мощности и надежности оборудования, повышению эксплуатационных затрат, расходу воды и топлива (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Зависимость перерасхода топлива от толщины слоя отложений

Толщина накипи, мм	0,3–0,4	1	2	3	4	5	6	7
Среднее значение перерасхода топлива в %	до 1	2,8	4,5	5,5	6,7	7,8	8,5	9,8

Основной задачей при проведении химических очисток является перевод труднорастворимых соединений, находящихся на поверхности металла, в растворимые, без повреждения поверхностей нагрева. Для котлов различают

два основных вида химических промывок: предпусковую и эксплуатационную. Основные реагенты, используемые для химических очисток:

– щелочи и щелочные соединения (применяются для удаления рыхлых продуктов коррозии железа и смазочных материалов, а также некоторых других отложений);

– минеральные кислоты (применяются для удаления соединений кальция, магния и продуктов коррозии железа);

– органические кислоты и комплексоны (применяются для удаления всех видов отложений (лимонная кислота, ЭДТА, трилон Б).

Предпусковая очистка заключается в удалении из вновь смонтированного оборудования различных загрязнений, основными из которых являются сварочный град, окалина, песок, масла, набивочных материалов. Предпусковая химическая промывка позволяет обеспечить необходимое качество пара в более короткие сроки после пуска оборудования. Известно, что при проведении предпусковой очистки стабильные показатели качества пара устанавливаются примерно в 6 раз быстрее, чем без нее. Эксплуатационная очистка теплоэнергетического оборудования предназначена для удаления отложений, образовавшихся в процессе работы оборудования. Отложения, которые удаляются в процессе отмывки, могут значительно различаться по составу и количеству, поэтому способы проведения и выбор отмывочного реагента могут сильно различаться. Основное требование при выполнении очистки – максимальное удаление отложений при минимальном воздействии на металл.

4. Очистка сточных вод.

Эксплуатация современных тепловых электрических станций сопряжена с появлением ряда жидких отходов сточных вод. К ним относятся воды после охлаждения различных аппаратов – конденсаторов турбин, масло- и воздухоохладителей, движущихся механизмов и пр.; сбросные воды из систем гидрозолаудаления (ГЗУ); отработавшие растворы после химических очисток теплосилового оборудования или его консервации; регенерационные и шламовые воды от водоочистительных установок; нефтезагрязнённые стоки; растворы, возникающие при обмывках наружных поверхностей нагрева главным образом воздухоподогревателей и водяных экономайзеров котлоагрегатов, работающих на сернистом мазуте. Составы всех этих стоков и их количества весьма различны; они определяются типом ТЭС и установленного на ней оборудования, её мощностью, видом используемого топлива, составом исходной воды, принятым способом водоподготовки в основном производстве и другими менее существенными обстоятельствами. За последние годы в энергетике проведена значительная работа по уменьшению количества сточных вод, содержания в них различных загрязнений

и по созданию оборотных систем водопользования. Намечены пути создания полностью бессточных ТЭС, что требует решения ряда сложных технических и организационных задач, а также определенных капиталовложений. Создание ТЭС, не загрязняющих природные водоемы, возможно двумя путями – глубокой очисткой всех стоков до предельно допустимых концентраций (ПДК) или организацией систем повторного использования стоков. Первый путь неперспективен, так как органы охраны водоёмов непрерывно повышают требования к степени очистки сбрасываемых производственными предприятиями вод. Более реален второй путь – создание оборотных систем с многократным использованием воды. При этом глубокой очистки стоков уже не требуется, достаточно довести их качество до уровня, приемлемого для осуществления соответствующих технологических процессов. Такой путь даёт существенное сокращение водопотребления, т. е. резко уменьшается то количество воды, которое предприятие забирает из водоисточника.

5. Очистка газовых выбросов от оксидов серы, азота, углерода.

Вид топлива влияет на состав образующихся при его сжигании вредных веществ. На электростанциях используют твёрдое, жидкое и газообразное топливо. Основными вредными веществами, содержащимися в дымовых газах котлов, являются: оксиды серы, азота, углерода, соединения ванадия (V_2O_5), зола. К твёрдому топливу относятся угли (бурые, каменные, антрацитовый штыб), горючие сланцы, торф. Зольность отечественных углей колеблется в широких пределах (10–55 %). Соответственно изменяется и запылённость дымовых газов, достигая для высокозольных углей 60–79 г/м³. Жидкое топливо – это мазут, сланцевое масло, дизельное и котельно-печное топливо. Зольность мазута не превышает 0,3 %. При полном его сгорании содержание твёрдых частиц в дымовых газах составляет около 0,1 г/м³, однако это значение возрастает в период очистки поверхностей нагрева котлов и наружных отложений. Наиболее «чистое» органическое топливо – газообразное, так как при его полном сгорании из токсичных веществ образуются только оксиды азота.

Зольность – массовая доля золы, содержание негорючего остатка, который создаётся из минеральных примесей топлива при его полном сгорании.

6. Химический контроль за теплоносителем и отложениями в процессе эксплуатации теплотехнического оборудования [28].

В котельных организовывается ежегодный внутренний осмотр основного оборудования водоподготовительных установок (барабаны и коллекторы котлов) и вспомогательного (фильтров, складов мокрого хранения реагентов, оборудования для коррекционной обработки и т.д.), с составлением актов, утверждаемых техническим руководителем. Внутренние осмотры, отбор проб

отложений, вырезку образцов труб, составление актов осмотров, а также расследование аварий и неполадок, связанных с водно-химическим режимом, должен выполнять персонал соответствующего технологического цеха с участием персонала химического цеха (лаборатории или соответствующего подразделения).

Периодичность вырезок образцов труб котельного оборудования проводится не реже чем через 15000 часов эксплуатации котлов.

7. Мероприятия по защите от коррозии.

Коррозией поверхности нагрева называют разрушение металла в результате химических и электрохимических процессов, протекающих под воздействием окружающей среды. Энергетические блоки ТЭС работают в тяжелых коррозионных условиях: высокая температура (515–530 °С) и давление (15 МПа) горячего пара.

Для защиты парогенераторов теплоэлектростанций от коррозии используются следующие методы: регулярная очистка нагреваемых поверхностей от зольных отложений, применение жаропрочных и коррозионностойких сплавов и сталей, введение присадок в топливо (иногда применяются ингибиторы), нанесение защитных покрытий, ну и, конечно, деаэрация и дегазация (удаление коррозионно-активных газов из теплоносителя).

Если не проводить никаких мероприятий по защите от коррозии, то потери металла будут составлять примерно 10 % в год [1, 2].

8. Вспомогательные процессы.

На ТЭС могут проводиться дополнительные работы, в том числе научные исследования, основанные на химических процессах, протекающих во время функционирования станции, например, выделение ценных химреагентов (кислот, щелочей, металлов) из сточных вод и возврат их в цикл подготовки воды; подкраска воды уротропином для выявления утечек теплоносителя.

9. Перспективные направления в энергетике.

Альтернативная энергетика – совокупность перспективных способов получения энергии, которые распространены не так широко, как традиционные, однако представляют интерес из-за выгоды их использования при низком риске причинения вреда экологии района. Нужно подчеркнуть, что все виды альтернативной энергетики основаны на протекании химических процессов и, следовательно, имеют непосредственное отношение к химии в теплоэнергетике.

Основные направления альтернативной энергетики:

- 1) ветроэнергетика (автономные ветрогенераторы);
- 2) гелиоэнергетика (солнечный водонагреватель, солнечный коллектор, фотоэлектрические элементы);

3) гидроэнергетика (приливные электростанции, волновые электростанции, мини- и микро-ГЭС (устанавливаются в основном на малых реках), водопадные электростанции);

4) геотермальная энергетика (тепловые и электростанции (принцип отбора высокотемпературных грунтовых вод и использования их в цикле), грунтовые теплообменники (принцип отбора тепла от грунта посредством теплообмена);

5) космическая энергетика (получение электроэнергии в фотоэлектрических элементах, расположенных на орбите Земли, электроэнергия будет передаваться на землю в форме микроволнового излучения);

6) водородная энергетика и сероводородная энергетика (водородные двигатели (для получения механической энергии), топливные элементы (для получения электричества);

7) биотопливо (получение биодизеля, метана и синтез-газа, биогаза);

8) распределённое производство энергии.

По причине того, что очень много вопросов посвящено подготовке и обороту водного теплоносителя на ТЭС и связанных с этим проблем, такие важные и насущные задачи химии, как водоподготовка и контроль качества воды, требуют максимального и первоочередного освещения в дисциплине «Химия в теплоэнергетике». Эти вопросы будут рассматриваться в данном учебном пособии.

Контрольные вопросы

1. Перечислите задачи, решением которых занимается дисциплина «Химия в теплоэнергетике».
2. Для каких целей применяется вода на ТЭС?
3. Что относится к вспомогательным материалам на ТЭС?
4. В чем заключается химический контроль энергетических масел?
5. Что является основным показателем эффективности использования топлива?
6. Как производится контроль за качеством сжигания топлива?
7. Что такое водоподготовка?
8. Для чего проводят химическую очистку оборудования?
9. Перечислите основные типы сточных вод.
10. Какие перспективные направления альтернативной энергетики можно выделить?

ГЛАВА 2. СТРУКТУРА ВОДОБОРОТА НА ТЭС

Вода на ТЭС используется для следующих целей:

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

В зависимости от назначения вода, циркулирующая на ТЭС, имеет свое название и участвует в разных процессах.

На рис. 2.1 представлена принципиальная схема обращения воды в цикле ТЭЦ.

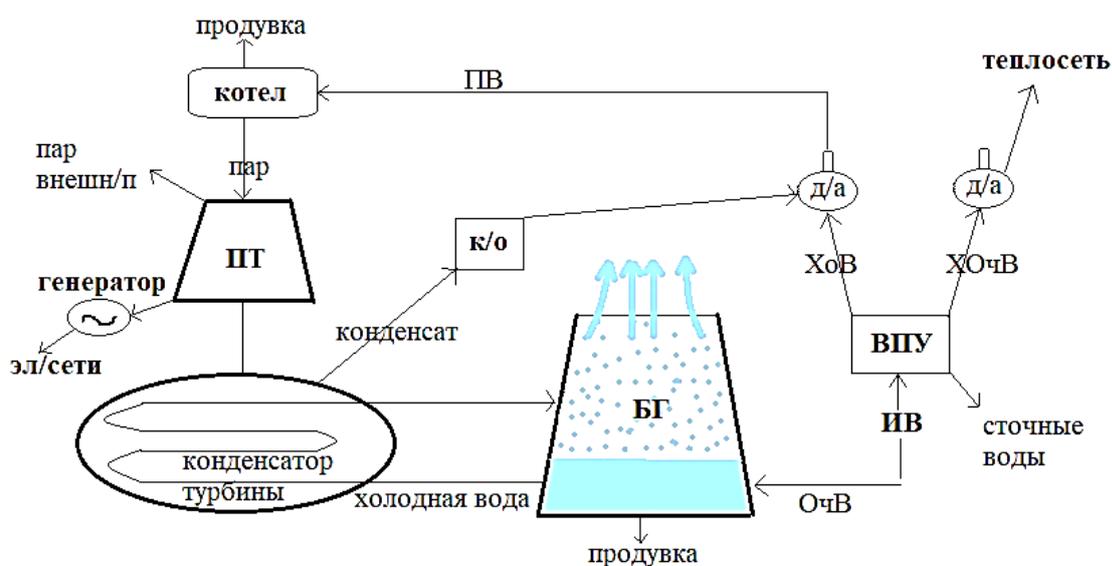


Рис. 2.1. Принципиальная схема обращения воды в цикле ТЭЦ

Природная вода используется в качестве исходного сырья на водо-подготовительной установке, а также для других целей на ТЭС и АЭС. Большая часть исходной воды используется для охлаждения и циркуляции в конденсаторах паровых турбин для конденсации отработавшего пара, а также газа турбогенераторов, масла турбин, подшипников электродвигателей. Часть исходной воды, называемой добавочной, после химической обработки направляется в контур для восполнения потерь пара и конденсата. Питательная вода, подаваемая в котлы, парогенераторы или реакторы для замещения испарившейся в этих агрегатах, представляет собой смесь турбинного конденсата, добавочной воды, возвратного конденсата от внешних

потребителей и конденсируется в элементах указанных агрегатов. Продувочная – это выводимая из котла, парогенератора или реактора вода на очистку для поддержания в испаряемой котловой воде заданной концентрации примесей. Состав и концентрация примесей в котловой и продувочной водах одинаковы. На ТЭЦ, отпускающих горячую воду на отопление и горячее водоснабжение, подпиточная вода подаётся в тепловые сети для восполнения потерь.

Существуют жесткие нормативные требования по химической очистке каждого типа воды, используемого на ТЭС, включая сточные воды.

Циклы водооборота на ТЭЦ:

1. Водо-паровой цикл (рис. 2.2) – путь последовательного движения питательной воды, пароводяной смеси и перегретого пара в соответствующем теплосиловом оборудовании. Вода в этом цикле подвергается обработке по регламенту водно-химического режима (ВХР) [27].

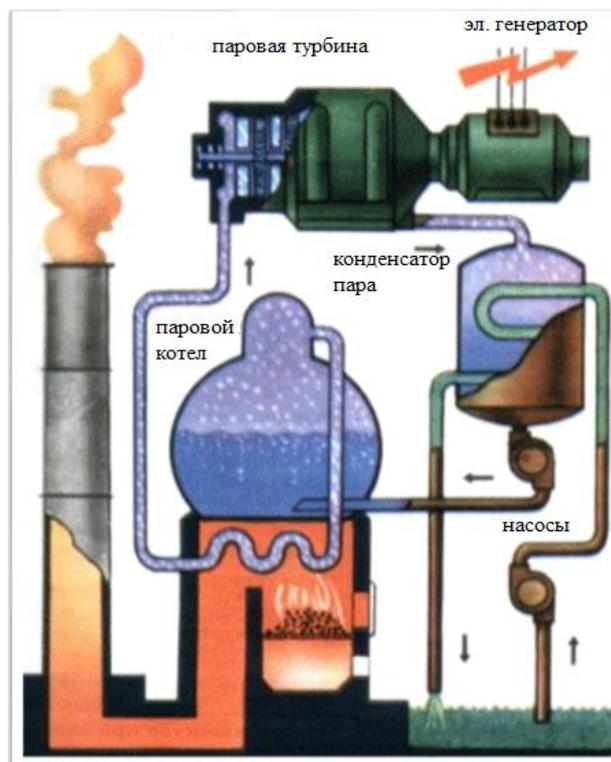


Рис. 2.2. Водо-паровой цикл

Существуют следующие способы организации водно-химического режима:

а) химический – это коррекционная обработка питательной и котловой воды, т.е. дозирование в нее небольшого количества соответствующих реагентов, приводящих качество в соответствие с нормальными показателями; в результате удаляются из воды незначительные остаточные загрязнения. К коррекционным способам обработки относятся фосфатирование, аминирование, сульфитирование, гидрозирование, нитрирование, трилонирование, силикатирование;

б) физический – продувка, ступенчатое испарение, промывка насыщенного пара или их совместное использование.

Водно-химические режимы подразделяются на гидразинно-аммиачный, гидразинный, кислородно-аммиачный, нейтрально-кислородный [9].

Одним из основных показателей надежности водного режима является длительность межпромывочного периода парогенератора и турбины.

2. Цикл охлаждающей воды системы оборотного охлаждения (рис. 2.3). Постоянный процесс испарения циркулирующей воды приводит к повышению ее солесодержания. Регулирование солесодержания осуществляется с помощью продувки из системы и стабилизационной обработкой подкислением, фосфатированием, известкованием, щелочением, ионообменным умягчением в зависимости от состава образующихся отложений.

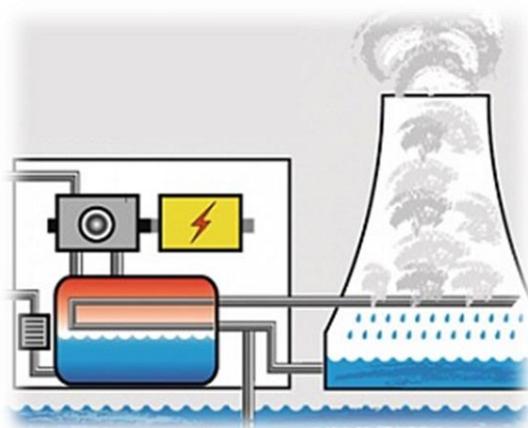


Рис. 2.3. Цикл охлаждающей воды

3. Цикл теплосети бывает открытого (рис. 2.4) и закрытого типов (рис. 2.5) [22, 26].

Открытый тип – вода на горячее водоснабжение забирается непосредственно из тепловой сети.

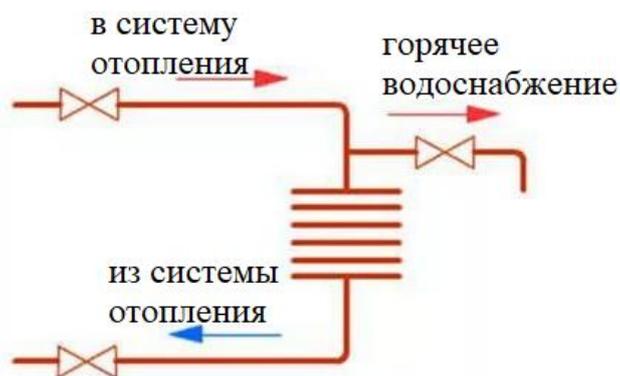


Рис. 2.4. Открытая схема теплоснабжения

Закрытый тип – вода на горячее водоснабжение забирается из водопровода и нагревается в теплообменнике сетевой водой.

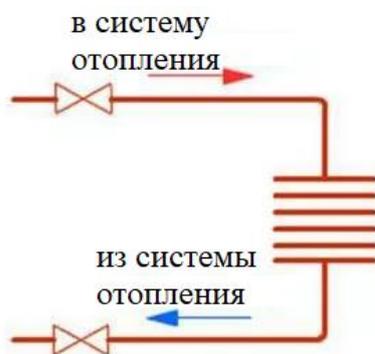


Рис. 2.5. Закрытая схема теплоснабжения

Соответственно, от типа сети зависят и требования, предъявляемые к подготовке воды на ТЭС. Если ТЭС готовит воду для сети открытого типа, то она должна отвечать требованиям для хозяйственно-питьевого назначения. К качеству воды для закрытой сети в связи с отсутствием непосредственного водоразбора на нужды населения предъявляются менее строгие требования, основной задачей является обеспечение безнакипного режима и нормативно допустимого уровня коррозионной активности.

Контрольные вопросы

1. Что такое исходная вода?
2. Что такое питательная вода?
3. Что такое охлаждающая вода?
4. Что такое циркуляционная вода?
5. Нарисуйте и объясните принципиальную схему обращения воды в цикле ТЭС.
6. Перечислите и дайте краткое описание циклам водооборота на ТЭС.
7. Что относится к химическим способам организации водно-химического режима?
8. Что относится к физическим способам организации водно-химического режима?
9. Что называют теплосетью открытого типа?
10. Что называют теплосетью закрытого типа?

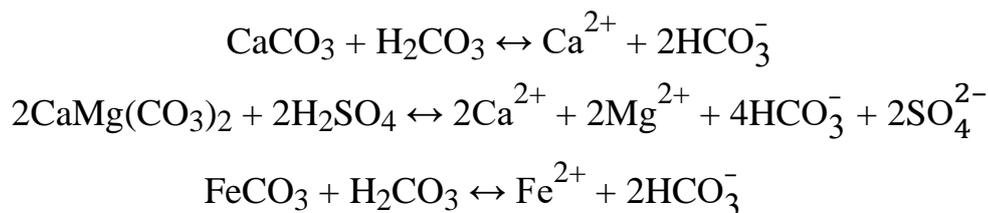
ГЛАВА 3. СОСТАВ ПРИМЕСЕЙ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ В ВОДЕ

Природная вода, разделяемая условно на атмосферную (дождь, туман, снег), поверхностную (реки, озера, пруды, болота), подземную (артезианские скважины, шахтные колодцы) и морскую (морья, океаны), всегда содержит различные примеси. Характер и количество имеющихся в воде примесей определяют качество воды, т.е. характеризуют возможность использования ее для различных целей в промышленности и быту.

Примеси поступают в воду, находящуюся в природном круговороте, из окружающей ее среды. Вода, занимающая около 70 % поверхности Земли, испаряясь, поступает в атмосферу, а после конденсации водяных паров в ее верхних слоях возвращается на поверхность Земли в виде осадков, образуя поверхностные и подземные стоки и водоемы. Подземные стоки создаются при просачивании атмосферной воды в более или менее глубокие слои почвы, где она собирается над водонепроницаемыми пластами, стекает по ним и появляется вновь на поверхности земли в местах выхода этих пластов, сливаясь с поверхностными стоками. Далее вода в руслах рек и ручьев перемещается к озерам, морям, водохранилищам, завершая этим свой природный круговорот.

Наряду с природным существует производственно-бытовой круговорот воды, создаваемый в результате потребления ее для различных целей (охлаждение, коммунальное водоснабжение и т.п.).

Примеси поступают в воду на всех этапах отмеченных круговоротов. При испарении влаги в атмосфере в конденсате растворяются кислород, азот, углекислый газ в соответствии с их парциальными давлениями, а в промышленных районах – также значительное число оксидов серы и других продуктов, содержащихся в дымовых газах. Суммарное солесодержание атмосферных осадков составляет в среднем 10 мг/дм^3 . Просачиваясь через грунт, вода встречается с различными минеральными солями (NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaCO_3 , силикатами и др.) и органическими веществами, растворяет или механически захватывает их. При одновременном присутствии в воде кислорода, органических веществ и микроорганизмов (бактерий), постоянно находящихся в поверхностных слоях почвы, создаются условия для перевода основных составляющих ряда органических веществ в минеральные кислоты (углерода в угольную, азота в азотную, серы в серную, фосфора в фосфорную и т.п.). Образующиеся в подпочвенных водах кислоты взаимодействуют с широко распространенными в природе известняками – карбонатами кальция, железа, доломитами $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и другими породами, что приводит к поступлению в воду хорошо растворимых бикарбонатов Ca , Mg , Fe , например:



Коренные горные породы – сложные силикаты (граниты, кварцевые породы), они весьма слабо растворимы в воде и лишь при длительном контакте обогащают ее растворимыми силикатами в небольшой концентрации (5–15 мг/дм³).

При прохождении воды через толщу почвы захваченные ею механические грубодисперсные примеси отфильтровываются, в связи с чем грунтовые (лежащие вблизи поверхности земли) и артезианские (лежащие более глубоко между двумя водонепроницаемыми пластами) воды характеризуются невысокой концентрацией взвешенных и органических примесей (рис. 3.1). В то же время десорбция углекислоты из таких вод затруднена в связи со слабым газообномом их с атмосферой, что приводит к интенсивному растворению карбонатных пород и большому насыщению подземных вод бикарбонатами.

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

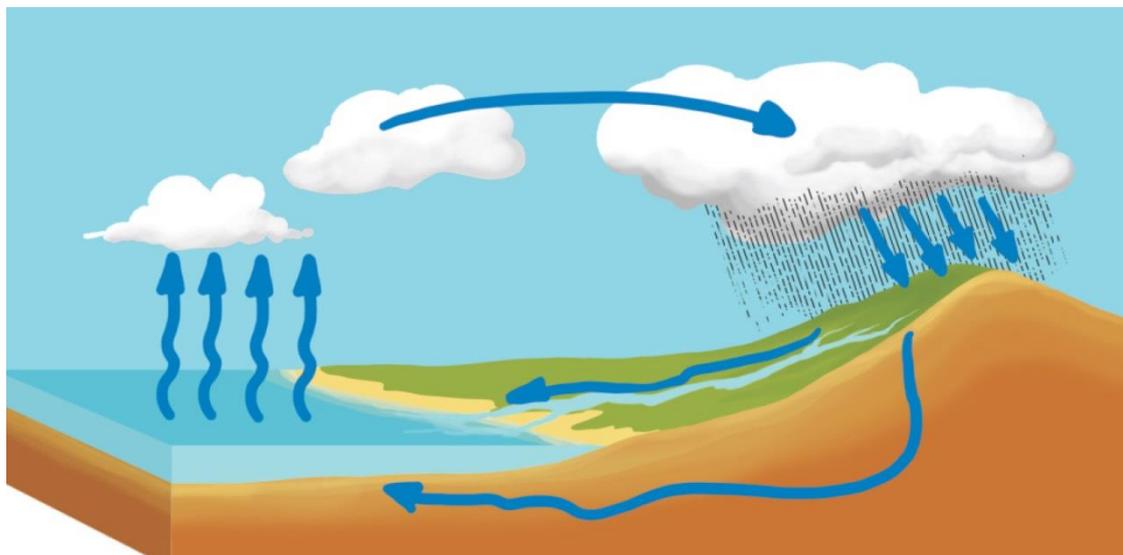


Рис. 3.1. Попадание примесей на различных этапах круговорота воды в природе

Существенно большим разнообразием примесей по сравнению с природными водами характеризуются производственно-бытовые стоки. По характеру загрязнений эти стоки подразделяют на три группы: бытовые сточные воды; производственные сточные воды; стоки, образующиеся при лесозащитных и растениеводческих работах.

Бытовые сточные воды и стоки лесозащитных и растениеводческих работ с применением реагентов имеют более или менее однообразный состав: белковые вещества и продукты их распада, жиры, мочевины, мыло, синтетические моющие средства, удобрения и т.п.

Эти примеси в основном относятся к классу органических веществ и в водной среде окисляются под действием кислорода и микроорганизмов.

Загрязнения производственных стоков определяются в первую очередь типом предприятия, на котором они образуются. Концентрация примесей (кислот, щелочей, нейтральных солей, нефтепродуктов, органических соединений) в сточных водах, подлежащих переработке и повторному использованию, может достигать несколько граммов на один кубический дециметр воды и оказывать резко отрицательное влияние на водно-химический и биохимический режимы водостока при аварийных сбросах: снижение концентрации кислорода, изменения рН, отравляющее действие, заиливание и т.п., поэтому бесконтрольный сброс сточных вод в природные водотоки запрещен в законодательном порядке.

Классификация природных вод

1. По размеру примесей:

- Ионы, молекулы. Размер частиц 10^{-2} мкм и меньше – соли, кислоты, основания придают воде жесткость, щелочность, минерализованность; газы, органические вещества придают воде запах и привкус.

- Коллоиды и высокомолекулярные соединения, вирусы. Обуславливают окисляемость и цветность воды. Размер частиц достигает 10^{-2} – 10^{-1} мкм. Коллоидные примеси представляют собой агломераты из большого числа молекул с наличием поверхности раздела между твердой фазой и водой. Из-за малых размеров коллоидные частицы не теряют способности к диффузии и имеют значительную удельную поверхность. Коллоидные частицы не выделяются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются обычными фильтрующими материалами (песком, фильтрующей бумагой) и различимы в рассеянном свете (конус Тиндаля). В природных водах в коллоидно-дисперсном состоянии находятся различные производные кремниевой кислоты и железа, органические вещества – продукты распада растительных и животных организмов.

• Взвеси (грубодисперсные примеси) – это суспензии и эмульсии глины, песка, микроорганизмов, планктона. Размер частиц $> 10^{-1}$ мкм. Грубодисперсные примеси имеют столь большую массу, что практически не способны к диффузии. С течением времени устанавливается определенное седиментационное равновесие, примеси либо выпадают в осадок, либо всплывают на поверхность (при плотности частиц меньше плотности воды). Длительно оставаясь во взвешенном состоянии, грубодисперсные примеси обуславливают мутность воды. Чем больше размер частиц грубодисперсных примесей, тем быстрее устанавливается седиментационное равновесие, и тем легче выделяются они из воды при отстаивании или фильтрации.

2. По химическому составу примеси бывают органические и минеральные.

• К органическим примесям природных вод относят гумусовые вещества, вымываемые из почв и торфяников, а также органические вещества различных типов, поступающие в воду из сельскохозяйственных и других стоков.

• К минеральным примесям относят соли, кислоты, основания, находящиеся в воде в ионной форме, и растворенные в воде газы (N_2 , O_2 , CO_2 , NH_3 , H_2S).

В соответствии с общим солесодержанием различают

- пресную воду – до 1 г/л;
- солоноватую – 1–10 г/л;
- соленую – более 10 г/л.

Солесодержание воды в океане составляет примерно 35 г/л.

Механизм поступления примесей в природную воду формирует определенное постоянство типа важнейших ионов, содержащихся в различных водотоках и водоемах. Сведения о наиболее распространенных в природных водах ионах и их концентрациях приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Важнейшие ионы природных вод

Группа	Катион	Анион	Концентрация, мг/л
I	Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}	1–10000 мг/л
II	NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+}	$HSiO_3^-$, F^- , NO_3^- , CO_3^{2-}	0,1–1 мг/л
III	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+}	HS^- , J^- , NO_2^- , $H_2PO_4^-$	< 0,1 мг/л

В зависимости от преобладающего аниона воды делятся на гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные. По преобладающему катиону воды делятся на кальциевую, магниевую и натриевую. Реки средней полосы европейской части России в основном относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой группы.

Расчет концентрации растворенных примесей в воде

Для количественного расчета содержания примесей в воде, используемой для энергетических целей, необходимо владеть понятиями о различных способах выражения концентрации определяемых веществ.

Молярная концентрация характеризует число моль растворенного вещества в 1 литре раствора.

$$C_M = \frac{\nu}{V},$$

где ν – количество растворённого вещества, моль;

V – общий объём раствора, л.

В теплоэнергетике большее распространение получили концентрации, связанные с эквивалентом вещества, и расчет нормальной или молярной концентраций эквивалента.

Эквивалент – это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо образом эквивалентна одному иону водорода в ионообменных или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Эквивалент – величина безразмерная.

Эквивалент есть $1/z$ часть молекулы, атома, где z – это число эквивалентности. Если $z = 1$, то эквивалент идентичен самой частице. Если $z = 2, 3, 4$ и т.д., то эквивалент идентичен какой-то части молекулы или атома.

У окислителей и восстановителей z будет равно числу принятых или отданных электронов.

Для оснований число эквивалентности z равно числу гидроксид-ионов, например, $z \text{ KOH} = 1$, $z \text{ Ca(OH)}_2 = 2$.

Для кислот z равно числу атомов водорода, т.е. основности кислоты, например, $z \text{ HCl} = 1$, $z \text{ H}_3\text{PO}_4 = 3$.

У солей z равно произведению степени окисления металла на число атомов металла, например, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 \cdot 2 = 6$.

Нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента, «нормальность»)

Нормальная концентрация – количество эквивалентов данного вещества в 1 литре раствора. Нормальную концентрацию выражают в моль-экв/л или г-экв/л (имеется в виду моль эквивалентов). Для записи концентрации таких растворов используют сокращения «н» или «N». Например, раствор, содержащий 0,1 моль-экв/л, называют децинормальным и записывают как 0,1 н.

$$C_H = C_N = z \cdot C_M = z \cdot \frac{\nu}{V},$$

где ν – количество растворённого вещества, моль;

V – общий объём раствора, литров;

z – число эквивалентности.

Моляльность (молярная весовая концентрация, моляльная концентрация)

Моляльность – количество растворённого вещества (число моль) в 1000 г растворителя.

$$C_m = \frac{\nu}{m},$$

где ν – количество растворённого вещества, моль;

m – масса растворителя, кг.

Следует обратить особое внимание на то, что, несмотря на сходство названий, молярная концентрация и моляльность – величины различные. Прежде всего, в отличие от молярной концентрации, при выражении концентрации в моляльности расчёт ведут на массу растворителя, а не на объём раствора.

Массовая доля – отношение массы растворённого вещества к массе раствора. Массовая доля измеряется в долях единицы или в процентах:

$$\omega = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \%,$$

где ω (%) – массовая доля растворённого вещества в процентах;

m_1 – масса растворённого вещества, г;

m – общая масса раствора (масса растворённого вещества плюс масса растворителя), г.

Мольная (молярная) доля

Мольная доля – отношение количества молей данного компонента к общему количеству молей всех компонентов. Мольную долю выражают в долях единицы.

$$X_i = \frac{\nu_i}{\sum_{j=1}^n \nu_j},$$

где ν_i – количество i -го компонента, моль;

n – число компонентов.

Титр раствора

Титр раствора – масса растворённого вещества в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m}{V},$$

где m – масса растворённого вещества, г;

V – общий объём раствора, мл.

В аналитической химии обычно концентрацию титранта пересчитывают применительно к конкретной реакции титрования таким образом, чтобы объём использованного титранта непосредственно показывал массу определяемого вещества; т.е. титр раствора показывает, какой массе определяемого вещества (в граммах) соответствует 1 мл титрованного раствора.

Контрольные вопросы

1. Опишите механизм попадания примесей в природную воду.
2. Сформулируйте классификацию примесей по размеру.
3. Сформулируйте классификацию примесей по химическому составу.
4. Перечислите важнейшие ионы природных вод.
5. Приведите формулу расчета молярной концентрации и назовите единицы измерения.
6. Приведите формулу расчета нормальной (эквивалентной) концентрации, назовите единицы измерения.
7. Приведите формулу расчета моляльной концентрации, назовите единицы измерения.
8. Приведите формулу расчета массовой доли, назовите единицы измерения.
9. Приведите формулу расчета мольной доли, назовите единицы измерения.
10. Приведите формулу расчета титра раствора, назовите единицы измерения.

ГЛАВА 4. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ И МЕТОДЫ ИХ АНАЛИЗА НА ТЭС

Под качеством природной воды в целом понимается характеристика ее состава и свойств, определяющая ее пригодность для конкретных видов водопользования, при этом критерии качества представляют собой признаки, по которым производится оценка воды [13, 21].

1. Содержание взвесей – частиц глины, песка, ила, суспензий органических и неорганических веществ, планктона и различных микроорганизмов. Концентрация взвесей определяется по методу плотного остатка фильтрованием воды через бумажный фильтр с последующим высушиванием осадка. Также концентрацию взвесей определяют косвенно по мутности воды или прозрачности. Прозрачность воды определяют при помощи стеклянной трубки, залитой водой, на дне которой расположен стандартный шрифт или крест с шириной линий 1 мм. Высота столба воды, при которой определяется хорошая видимость шрифта или креста, является количественной оценкой прозрачности воды. Норма прозрачности питьевой воды «по шрифту» равна 30 см.

2. Минерализация – суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ. Характеризуется общим солесодержанием.

Способы определения минерализации воды:

- По значениям электропроводности можно приближенно судить о минерализации воды. Электропроводность – это численное выражение способности водного раствора проводить электрический ток, зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Измеряется в См/см. При постоянной температуре и данной степени диссоциации существует прямая зависимость между концентрацией электролита и его удельной электрической проводимостью. Так, удельную электрическую проводимость водных растворов различных солей в условном пересчете на NaCl можно примерно оценить из соотношения: $1 \text{ мкСм/см} = 0,5 \text{ мг NaCl/кг H}_2\text{O}$.

- Концентрации отдельных ионов в воде определяют методами химического анализа и выражают в единицах миллиграмм на килограмм (мг/кг) или миллиграмм – эквивалент на килограмм (мг-экв/кг). Правильность определения концентраций катионов и анионов, т.е. солей, образованных эквивалентным количеством ионов, проверяют на основании закона электронейтральности по уравнению:

$$\sum C_{\text{кат}} = \sum C_{\text{ан}},$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}} + C_{\text{Na}^+} + C_{\text{K}^+} = C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{NO}_3^-},$$

где в числителе приведены массовые концентрации ионов, а в знаменателе – соответствующие эквивалентные массы. Если правая и левая части приведенного равенства различаются менее чем на 1 %, анализ выполнен правильно. В уравнение не включают ионы водорода, OH^- ионы и оксиды.

- О солесодержании воды, т.е. о сумме всех анионов и катионов, за исключением ионов H^+ и OH^- , можно косвенно судить по методу сухого остатка, полученного при упаривании одного литра фильтрованной воды. Следует учесть, что при образовании сухого остатка несколько изменяется ионный состав примесей за счет разложения бикарбонатов. В сухой остаток входит также часть органических и коллоидных примесей.

3. Водородный показатель рН – один из важнейших критериев качества воды для определения ее стабильности, накипеобразующих и коррозионных свойств, прогнозирования химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. Для оценки кислотности и щелочности среды удобно пользоваться не концентрацией ионов водорода, а показателем рН, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода. Значение рН водных растворов определяет интенсивность диссоциаций содержащихся в них слабых кислот или оснований. рН природной воды обычно колеблется в пределах 6–8 и зависит в основном от соотношения в воде концентраций HCO_3^- и H_2CO_3 . Измерение рН основано на определении разности электрических потенциалов (потенциометрический метод) двух помещенных в анализируемый раствор электродов – индикаторного и электрода сравнения.

4. Жесткость воды обуславливает содержание ионов кальция и магния, так как общее содержание этих ионов в ней несравнимо больше, чем остальных присутствующих в воде ионов и даже их суммы (рис. 4.1). Суммарное содержание ионов кальция и магния называется общей жесткостью. Выделяют также карбонатную жесткость или временную, устраняемую кипячением. Карбонатная жесткость обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. Некарбонатная или постоянная жесткость связана с присутствием других солей кальция и магния.

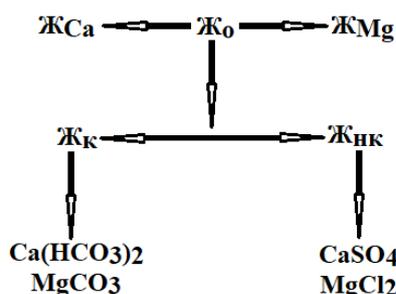


Рис. 4.1. Виды жесткости воды

По международному стандарту ИСО жесткость определяется как способность воды образовывать пену с мылом. В жесткой воде обычное натриевое мыло превращается в присутствии ионов кальция в нерастворимое кальциевое мыло, образующее бесполезные хлопья. И пока таким способом не устранится вся кальциевая жесткость, образование пены не начнется. Жесткие воды образуют плотные отложения на теплопередающих поверхностях. Процесс выделения из воды ионов кальция и магния называется умягчением. Общую жесткость определяют комплексонометрическим титрованием; карбонатную жесткость – кислотно-основным титрованием; некарбонатную – по разности между общей и карбонатной.

Комплексонометрическое титрование – титриметрический метод количественного анализа, основанный на реакции комплексообразования ионов металлов с полидентантными хелатообразующими агентами – комплексонами.

Хелатные (клешневидные) полидентантные комплексные соединения – это те, в которых лиганды при взаимодействии с комплексообразователем образуют замкнутые циклы. Центральный ион в таких соединениях оказывается внутри молекулы. Поэтому подобные соединения называются внутрикомплексными. Одним из наиболее важных полидентантных лигандов (гексадентантных) является анион этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА (трилон Б) (рис. 4.2).

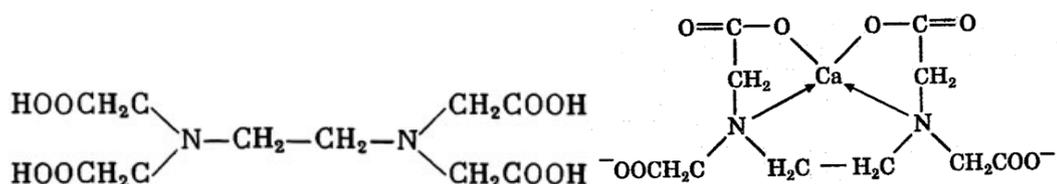


Рис. 4.2. Этилендиаминтетрауксусная кислота в линейной форме и в форме замкнутого цикла с ионом кальция

Трилон Б связывает анализируемые ионы металлов в воде в прочные внутрикомплексные соединения. На этом основана реакция комплексонометрического титрования.

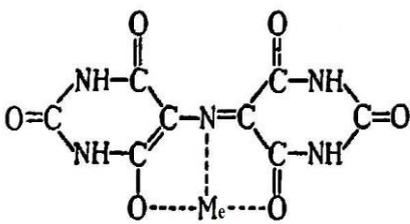
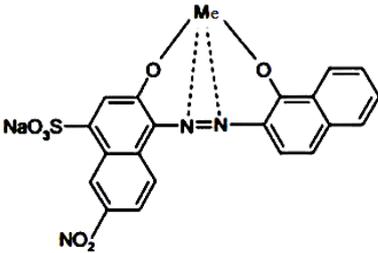
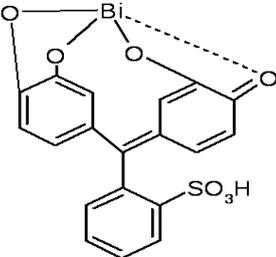
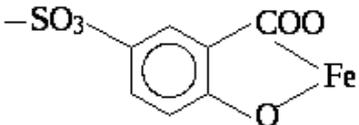
До введения комплексонов объемно-аналитическими методами можно было определять лишь ограниченное число металлов. Комплексоны же позволяют находить почти все металлы. Только ЭДТА образует комплексы с 44 катионами.

Большим достоинством комплексонометрии является то, что возможно титровать одни катионы в присутствии других, не прибегая к предварительному их разделению.

Для обнаружения конечной точки титрования обычно используют металлоиндикаторы – вещества, которые образуют с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексные соединения, цвет которых отличается от окраски самого металлоиндикатора (табл. 4.1).

Таблица 4.1

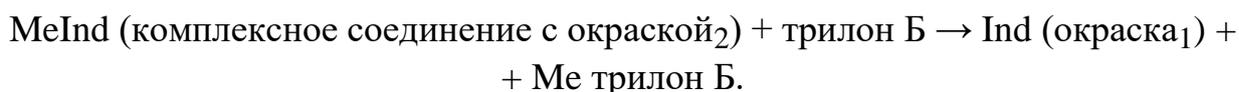
Основные металлоиндикаторы и их окраска в реакциях комплексонометрического титрования

Название	Формула	Окраска	Свойства
Мурексид		розово-фиолетовый	Ca ²⁺ – красный, с Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ – желтый
эриохром черный Т		сине-голубой	Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ (более 20 катионов) красно-розовый
Тиомочевина		желтый	Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ – синий
Сульфосалициловая кислота		бесцветный	специфический индикатор Fe ³⁺ (цвет зависит от pH)

При добавлении в анализируемую на ионы металла воду металло-индикатора он связывается в комплексное соединение с определяемым металлом по реакции:



При последующем титровании полученного раствора MeInd трилоном Б комплекс индикатора с металлом полностью разрушается, замещаясь более прочным комплексом металла с титрантом (трилоном Б), при этом раствор приобретает окраску свободного индикатора.



По объему трилона Б, израсходованного до изменения окраски индикатора, рассчитывают концентрацию ионов кальция и магния.

Для успешного обнаружения конечной точки титрования с помощью металлохромного индикатора необходимы условия:

- комплекс MInd должен быть достаточно устойчив и может образовываться уже при малых концентрациях индикатора;
- устойчивость комплекса MInd должна быть меньше устойчивости комплекса металла с трилоном Б;
- комплекс MInd должен быть кинетически лабильным, и его разрушение при взаимодействии с трилоном Б должно происходить быстро;
- окраска комплекса MInd должна отличаться от окраски свободного индикатора при данном значении pH.

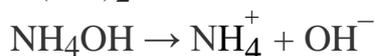
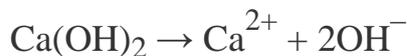
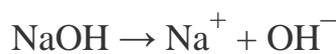
5. Общей щелочностью воды (Щ_О) называют сумму концентраций всех анионов слабых кислот и гидроксид-ионов.

В зависимости от типа анионов, обуславливающих щелочность, различают щелочность бикарбонатную – Щ_Б (HCO₃⁻), карбонатную – Щ_К (CO₃²⁻), силикатную – Щ_С (HSiO₃⁻, SiO₃²⁻), гидратную – Щ_Г (OH⁻), фосфатную – Щ_Ф (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻), гуматную:

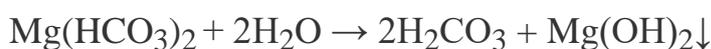
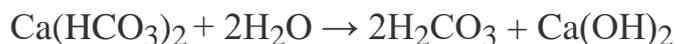
$$\text{Щ}_O = \text{Щ}_B + \text{Щ}_K + \text{Щ}_C + \text{Щ}_Ф + \text{Щ}_Г.$$

Виды щелочности:

- Гидратная щелочность



- Гидрокарбонатная щелочность



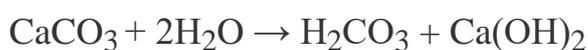
$$\text{ПР} (\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5,5 \cdot 10^{-12}$$

Суммарное ионное уравнение – $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

- Карбонатная щелочность



$$\text{ПР} (\text{MgCO}_3) = 1 \cdot 10^{-5}$$



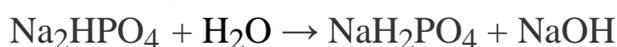
$$\text{ПР} (\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

Суммарное ионное уравнение – $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

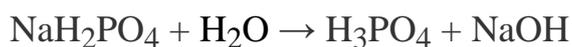
- Фосфатная щелочность



Ионное уравнение – $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$



Ионное уравнение – $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$

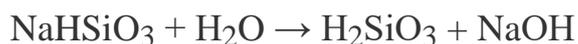


Ионное уравнение – $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$

- Силикатная щелочность



Ионное уравнение – $\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSiO}_3^- + \text{OH}^-$



Ионное уравнение – $\text{HSiO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{OH}^-$

- Гуматная щелочность



Ионное уравнение – $\text{Hum}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HHum} + \text{OH}^-$

В большинстве природных вод концентрация бикарбонат-иона преобладает, поэтому общая щелочность обычно численно совпадает с концентрацией бикарбонатов, выраженной в единицах мг-экв/кг.

Учет гидратной щелочности проводят только при аналитически достоверной концентрации гидроксид ионов больше, чем 10^{-5} , т.е. при $\text{pH} > 9$.

Экспериментально щелочность определяют титрованием пробы воды кислотой в присутствии кислотно-щелочных индикаторов, меняющих свою окраску при различных значениях pH . Кислотно-основное титрование – метод определения концентрации кислот или щелочей, основанный на реакции нейтрализации. В теплоэнергетике методом кислотно-основного титрования определяют такие показатели качества воды, как кислотность и щелочность.

Щелочность находят по графику для смеси слабых оснований. В смеси будут некоторые основания более сильные, их реакция нейтрализации соответствует 1 точке эквивалентности и оттитровать их можно с фенолфталеином, а более слабые соответствуют 2 точке эквивалентности, и их можно оттитровать с метилоранжем (рис. 4.3).

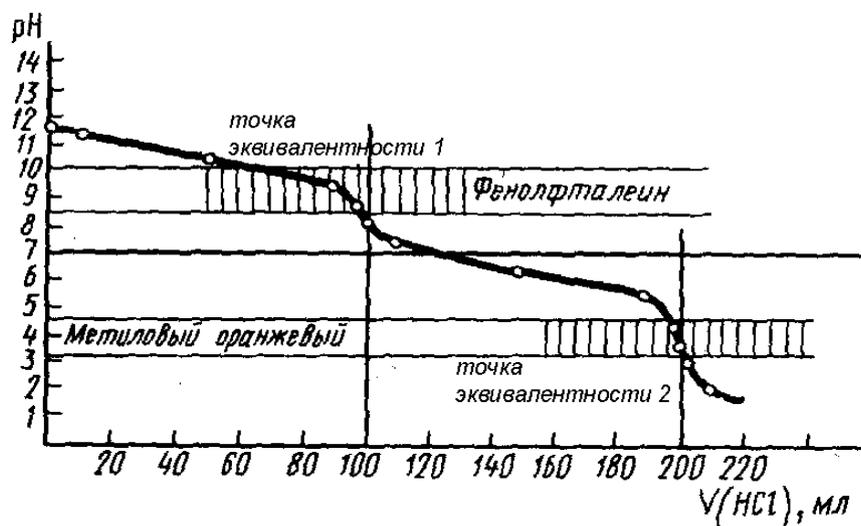


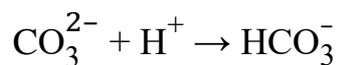
Рис. 4.3. Кривая титрования раствора Na_2CO_3 сильной кислотой (HCl)

С фенолфталеином можем оттитровать непосредственно щелочи или основания, а также анионы, обуславливающие высокую щелочность в результате гидролиза в водном растворе ($\text{pH} > 8$):

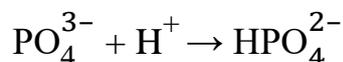
– основания, т.е. гидратную щелочность



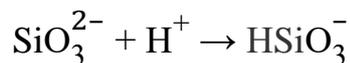
– карбонаты, т.е. карбонатную щелочность



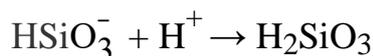
– фосфаты



– силикаты

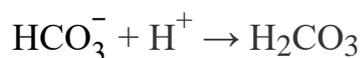


– гидросиликаты

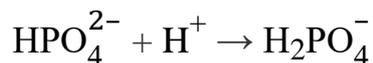


С метилоранжем – анионы слабых кислот:

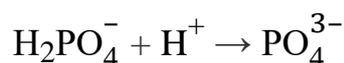
– гидрокарбонаты



– гидрофосфаты



– дигидрофосфаты



Методом обратного титрования:

– гуматная щелочность.

б. Кислотность:

- показатель качества воды;
- определяется методом кислотно-основного титрования;
- единицы измерения – моль-экв/л.

Кислотность производственных вод обусловлена присутствием:

– сильных кислот – HCl (соляной), H₂SO₄ (серной);

– слабых многоосновных кислот – H₂CO₃ (угольной), H₂SiO₃ (кремниевой), H₃PO₄ (фосфорной).

Титруемым веществом являются кислоты, находящиеся в исследуемом растворе, а титрантом – щелочь (NaOH). Интервал перехода индикатора (pH) для фенолфталеина составляет 8,0–10,0, а для метилоранжа – 3,1–4,4.

Раз в растворе присутствуют одновременно и сильные, и слабые кислоты, можно ожидать два скачка титрования на кривой (рис. 4.4). Первому скачку титрования и первой точке эквивалентности соответствуют прохождения реакции нейтрализации сильных кислот (соляной, серной) и фосфорной по первой ступени. Индикатором здесь будет являться метилоранж, как видно по графику.

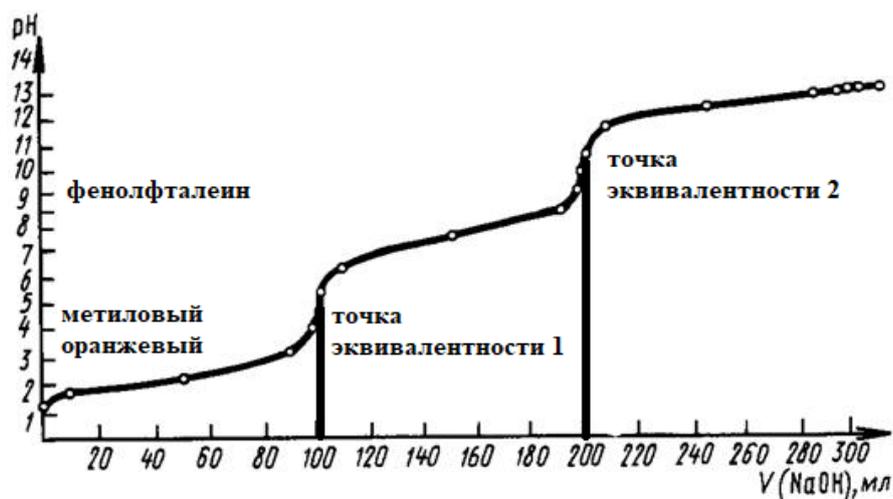
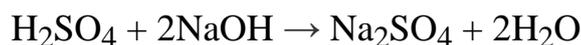
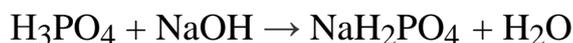
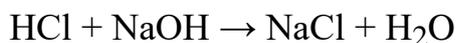
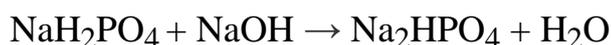
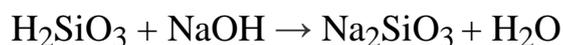
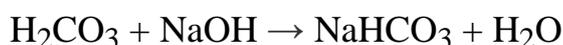


Рис. 4.4. Кривая титрования смеси кислот (HCl и CH₃COOH) раствором NaOH



Второй точке эквивалентности соответствуют реакции нейтрализации слабых кислот угольной по первой ступени, кремниевой и фосфорной по второй ступени.



Чтобы узнать концентрацию угольной кислоты по второй ступени и фосфорной по третьей используется метод обратного титрования. Для этого к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток NaOH. Щелочь взаимодействует со всеми кислотами, находящимися в растворе. Непрореагировавший остаток щелочи титруют соляной кислотой. Разность между результатом обратного и прямого титрований будет соответствовать концентрации угольной кислоты по второй ступени и фосфорной по третьей.

7. Содержание органического углерода в природных водах изменяется в широких пределах от 1 мг/л до 10–20 мг/л для чистых вод, а в загрязненных может достигать сотен мг/л. Органические вещества в воде представлены высоко- и низкомолекулярными соединениями.

Гумусовые вещества – группа высокомолекулярных органических веществ, находящихся в почве. Низкомолекулярные вещества являются в основном синтетическими техногенными отходами (полученные в результате деятельности человека).

Концентрацию органических примесей выражают через окисляемость – химическое потребление кислорода (ХПК) воды, которая показывает расход сильного окислителя, необходимого для окисления органических примесей, содержащихся в 1 л воды. Определение окисляемости основано на методе окислительно-восстановительного титрования, т.е. выявления анализируемого вещества в результате прохождения окислительно-восстановительных реакций.

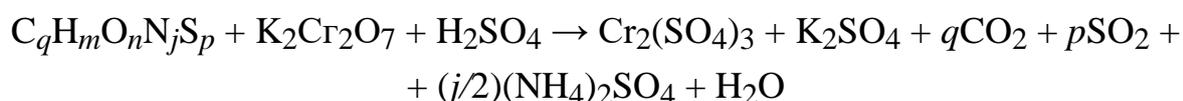
Обычно применяют перманганат калия (KMnO_4) или бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), различая, соответственно, перманганатную и бихроматную окисляемость. Результаты выражают в кислородных единицах ($\text{мг/дм}^3 \text{O}_2$).

Бихроматная окисляемость – показатель более правильный, обычно превышает в 2–2,5 раза перманганатную, так как при взаимодействии с бихроматом окисляется около 90 % органических примесей, а с перманганатом калия 30–50 %. Однако бихроматная окисляемость – метод более трудоемкий, требующий наличия катализатора и индикаторов, поэтому его используют для более полного, а перманганатную окисляемость – для текущего ориентировочного определения.

Для расчета как бихроматной, так и перманганатной окисляемости используют метод обратного титрования. Это связано с тем, что в состав примесей входят различные органические соединения, и каждое требует разное количество окислителей для своего разложения, т.е. неизвестно, в каких соотношениях органические соединения и окислитель вступают в реакцию. Кроме того, окисление происходит медленно при кипячении, и окисляется только часть примесей.

Бихроматная окисляемость

Все органические примеси в воде окисляют избытком бихромата калия в кислой среде:

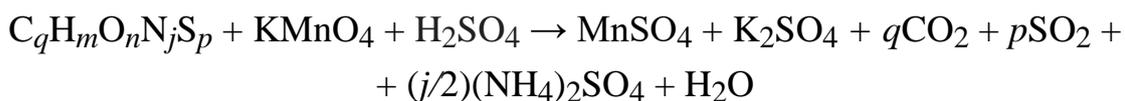


После того как все органические примеси окислились, в воде остался некоторый избыток бихромата калия, количество которого определяют титрованием с сульфатом железа в присутствии индикатора фенилантраниловой кислоты:

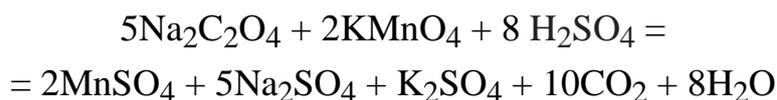


Перманганатная окисляемость

Все органические примеси в воде окисляют избытком перманганата калия в кислой среде:



После того как все органические примеси окислились, в воде остался некоторый избыток перманганата калия, количество которого находят добавлением оксалата натрия и последующим титрованием. Индикатор не требуется.



Кроме органических веществ происходит окисление содержащихся в воде ионов железа, сероводорода, нитритов, хлоридов. Поэтому окисляемость – показатель условный. Но поскольку содержание в воде неорганических веществ можно выявить специальными методами, то, вычитая их из общего значения ХПК, можно точно рассчитать содержания органических веществ в исследуемой воде.

Для суммарной оценки органических загрязнителей применяют метод сорбции из воды органических веществ активированным углем с последующим его высушиванием и экстракцией из него этих веществ хлороформом (метод угольно-хлороформного экстракта). Полученные образцы детектируют инфракрасной (ИК)-спектрометрией.

Также определяется общий органический углерод путем измерения количества выделяющегося углекислого газа при полном разложении всех присутствующих в воде органических веществ в результате сжигания либо УФ-облучения. Выделяющийся углекислый газ восстанавливают до метана и количественно выявляют на ИК-спектрофотометре.

8. Растворенные газы. Концентрация растворенных газов в воде зависит от множества факторов: природы газа, температуры воды, степени ее минерализации, парциального давления газа над водой, рН и т.п. Это во многих случаях существенно затрудняет их аналитическое определение в технологических процессах и требует специальных методов анализа. Наиболее часто встречающимися газами являются кислород и углекислый газ. Концентрация CO_2 в природной воде существенно зависит от степени углекислотного равновесия и составляет примерно $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ($10^{-5} \text{ моль/дм}^3$) при температуре 293 К. Концентрация O_2 в значительной степени зависит от содержания в воде органических веществ и температуры и должна быть не ниже $4\text{--}6 \text{ мг/дм}^3$ для нормального функционирования водоема.

Методы определения:

- CO_2 вычисляется кислотно-основном титрованием;
- O_2 – по методу Винклера (окислительно-восстановительное титрование).

9. Биологические показатели воды. В некоторых случаях химикам-теплоэнергетикам приходится готовить воду так называемого питьевого качества для систем открытого горячего водоснабжения либо использовать для водоснабжения и сброса стоков котельных, ТЭС в открытые водоемы, служащие также и для питьевого водоснабжения, в связи с чем необходимо иметь представления о некоторых биологических качествах воды – это цветность, запах, вкус, коли-титр. Цветность обусловлена присутствием гумусовых веществ и трехвалентного железа, определяется по стандартной платиново-кобальтовой шкале. Запах и вкус зависят от содержания газов и ионов, а также органических веществ, оцениваются количественно по пятибалльной системе. Вода – среда для развития многочисленных форм вирусов, бактерий, простейших и сложных организмов. К числу бактериальных вирусных водных инфекций относятся дизентерия, брюшной тиф, холера, полиомиелит, бруцеллез и др. Для определения чистоты воды в качестве критерия выбрана кишечная палочка. Она отмирает в воде медленнее многих болезнетворных бактерий, поэтому уничтожение кишечных палочек в процессе обеззараживания воды гарантирует в значительной мере отсутствие болезнетворных бактерий. Количество кишечных палочек в воде выражается коли-титром (к-т), т.е. тем объемом воды в 1 см^3 , в котором содержится одна кишечная палочка, или коли-индексом (к-и) – количеством кишечных палочек в 1 дм^3 воды. Согласно ГОСТ для питьевой воды, коли-титр должен быть не менее 300 (или коли-индекс не более 3).

Контрольные вопросы

1. Что такое качество воды, показатели качества воды?
2. Перечислите методы определения взвесей в воде.
3. Что такое минерализация воды? Какие существуют методы определения минерализации?
4. Что такое показатель рН? Для чего используется? Каковы методы определения рН?
5. Назовите виды жесткости воды. Какие методы определения карбонатной и общей жесткости воды Вы знаете?

6. Объясните принцип комплексометрического титрования. Что такое металлоиндикаторы? Какие металлоиндикаторы используются для определения иона кальция в воде?

7. Что такое общая щелочность воды? Перечислите виды щелочности и напишите реакции их образования.

8. Что такое кислотность воды? Как она определяется? Какие реакции образуют кислотность?

9. Какие основные органические вещества присутствуют в природной воде? Какие существуют методы определения органических веществ в воде?

10. Какие основные газы присутствуют в природных водах? Назовите методы их определения.

ГЛАВА 5. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ВОДНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ТЭС

Минеральная часть

Ионы натрия и калия являются ионами сильных оснований, диссоциированы полностью, с анионами природных вод не образуют трудно-растворимых простых солей, поэтому их относят к группе устойчивых примесей. Концентрация Na^+ и K^+ изменяется только в результате испарения или разбавления природной воды, при анализе которой ее часто выражают суммарно.

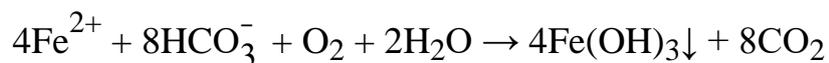
Ионы кальция и магния относятся к числу важнейших примесей воды и во многом определяют возможность ее использования для различных целей, так как эти ионы могут образовывать труднорастворимые соединения. При упаривании или снижении растворимости с ростом температуры может происходить отложение солей кальция и магния на теплопередающих поверхностях в виде твердой фазы.

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

Ионы железа могут находиться в природной воде в основном в виде ионов Fe^{2+} , которые с большинством ионов не образуют труднорастворимых солей и в сравнительно малой степени подвергаются гидролизу. При повышенных концентрациях растворенного O_2 в поверхностных слоях воды ионы Fe^{2+} окисляются до ионов Fe^{3+} , которые легко подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Поэтому в поверхностных водах железо находится в коллоидной форме, а в глубинных – в истинно-растворенном состоянии, обычно в виде гидрокарбоната двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, которое при наличии в воде растворенного кислорода окисляется с образованием красно-коричневой твердой фазы гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



В водах поверхностных источников железо может входить также в состав органических соединений. Присутствие в воде соединений железа в повышенных концентрациях создает условия для развития железобактерий, образующих бугристые колонии на стенках трубопроводов.

Концентрация железа в исходной воде может увеличиваться в процессе транспортирования ее по стальным и чугунным трубам вследствие загрязнения продуктами коррозии.

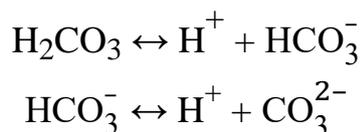
Ионы Cl^- и SO_4^{2-} в природной воде относятся к числу устойчивых примесей, так как они не образуют труднорастворимых соединений и не подвергаются гидролизу. Сульфат-ионы образуют относительно труднорастворимую соль только с одним из катионов природных вод – Ca^{2+} . Однако растворимость сульфата кальция при обычной температуре достаточно высока (около 1 г/дм^3), и в природных водах, как правило, не происходит выделения твердой фазы CaSO_4 .

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

При многообразии форм кремниевой кислоты целесообразнее не идентифицировать их, а определять в виде суммарного кремнесодержания воды, которое в поверхностных водах обычно составляет от 1 до 30 мг/дм^3 .

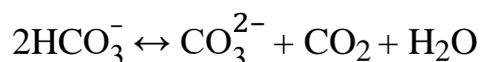
Анионы угольной кислоты (HCO_3^- и CO_3^{2-}). От наличия в воде угольной кислоты зависит ее стабильность, т.е. склонность к образованию карбонатных отложений или коррозии металла в системах водоснабжения. Углекислые соли обычно составляют более половины общего количества солей, растворенных в природных водах. Обогащение этих вод угольной кислотой происходит из-за химических и биохимических процессов, протекающих в грунтах и воде при соприкосновении с воздухом.

Между различными формами угольной кислоты существует кинетическое равновесие, связанное с величиной pH , температурой и содержанием ионов кальция. В воде угольная кислота диссоциирует по двум ступеням с образованием гидрокарбонатных и карбонатных ионов:



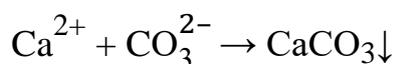
Таким образом, в воде одновременно присутствуют гидрокарбонат-ионы, карбонат-ионы и свободная углекислота. Так как в форме угольной кислоты находится лишь часть растворенного CO_2 (около 1%), то содержание свободной углекислоты в воде характеризуется суммой: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$. При этом расчет ведут не на кислоту, а на CO_2 .

Существующее между различными формами угольной кислоты равновесие суммарно выражается уравнением:



Из уравнения следует, что для поддержания в растворе определенной концентрации гидрокарбонатных ионов требуется равновесное содержание CO_2 , соответствующее этой концентрации.

Если из раствора, находившегося в состоянии углекислотного равновесия, удалить часть свободной углекислоты (при повышении температуры воды, при разбрызгивании), то равновесие в уравнении сдвинется вправо, т.е. произойдет распад части гидрокарбонатных ионов с образованием карбонатных ионов и свободной углекислоты. Полученные карбонатные ионы реагируют с имеющимися в природной воде катионами кальция Ca^{2+} с образованием малорастворимого карбоната кальция, который, выделяясь в осадок, образует карбонатные отложения.



При введении в раствор, находящийся в состоянии углекислотного равновесия, некоторого количества свободной углекислоты (результат биологических процессов, насыщение из воздуха) равновесие в уравнении сдвигается влево, а, значит, при контакте такой воды с известняком или бетоном может раствориться часть карбоната кальция. Такую воду называют агрессивной.

Стабильной называется вода, содержание свободной углекислоты в которой совпадает с равновесной концентрацией. Из такой воды не будет выделяться осадок карбоната кальция, и она не будет растворять CaCO_3 .

В природных водах ($\text{pH} = 7$) содержатся в основном ионы HCO_3^- , ионы CO_3^{2-} практически отсутствуют (рис. 5.1). При повышении pH равновесие сдвигается в сторону образования карбонат-ионов, которые доминируют при $\text{pH} > 10$. При понижении pH равновесие сдвигается в сторону образования угольной кислоты H_2CO_3 , которая превалирует при $\text{pH} < 6$. При сдвиге равновесия в сторону образования угольной кислоты вода становится агрессивной, при этом повышается ее коррозионная активность. При сдвиге равновесия в сторону образования карбонат-ионов из воды выпадает малорастворимый карбонат кальция.

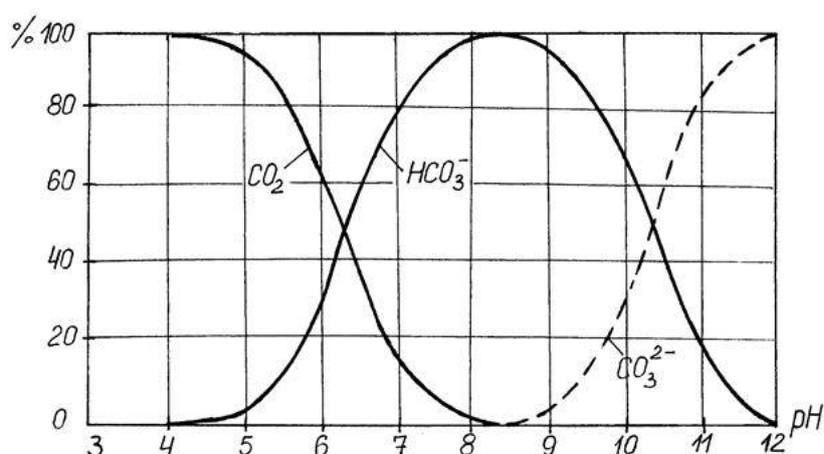


Рис. 5.1. Соотношение форм угольной кислоты в зависимости от pH воды

Органическая часть

Органические вещества — одна из самых сложных по качественному составу групп соединений, содержащихся в природных водах. Большое значение в увеличении количественного и качественного содержания органических веществ в поверхностных водоемах и водотоках играют недостаточно очищенные бытовые, производственные, а также сельскохозяйственные стоки. Известно, что органические вещества являются главной причиной ухудшения органолептических свойств воды, т. е. появления запахов и привкусов.

По происхождению органические вещества природных вод делят на две большие группы:

1) продукты биохимического распада остатков организмов, населяющих водоем (главным образом планктон), — это вещества автохтонного происхождения;

2) органические вещества, поступающие в водоемы извне с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми сельскохозяйственными сточными водами, — аллохтонные вещества.

Основную часть органических веществ в природной воде составляют аллохтонные высокомолекулярные гумусовые вещества. Они попадают в открытые водоемы в результате вымывания их из почв и торфяников. В настоящее время различают несколько групп гумусовых веществ:

- гуминовые кислоты, практически растворимые только в растворах щелочей;
- гематомелановые кислоты, извлекаемые из сырого геля гуминовой кислоты этиловым спиртом;
- фульвокислоты, растворимые в воде, кислотах и щелочах;
- практически нерастворимый и остающийся в почве после всех экстракций остаток – гумин, который, как считают, прочно связан с минеральной частью почвы.

Водород карбоксильных групп $-COOH$ гуминовых кислот может замещаться катионами с образованием солей, называемых гуматами. Гуматы щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде, в то время как гуматы кальция, магния и железа труднорастворимы. Гуминовые кислоты могут также образовывать с гидроксидами железа и алюминия комплексные соединения, частично представленные коллоидной формой.

Аллохтонные вещества представлены также низкомолекулярными органическими веществами: углеводородами (нефтепродукты и ароматические углеводороды); полициклическими ароматическими углеводородами (бензапирен, нафталин и другие); фенолами; пестицидами; нитро-соединениями; синтетическими поверхностно-активными веществами; органическими соединениями тяжелых металлов и т.д.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные примеси, относящиеся к минеральной и органической частям.

2. Как ведут себя в воде ионы калия и натрия, хлориды и сульфаты? В какие химические реакции могут вступать? К каким негативным последствиям для оборудования могут приводить?

3. Как ведут себя в воде ионы двух- и трехвалентного железа? В какие химические реакции могут вступать? К каким негативным последствиям для оборудования могут приводить?

4. Как ведет себя в воде кремниевая кислота? В какие химические реакции может вступать? К каким негативным последствиям для оборудования может приводить?

5. Как ведут себя в воде карбонаты и гидрокарбонаты? В какие химические реакции могут вступать? К каким негативным последствиям для оборудования могут приводить?

6. Запишите уравнения диссоциации угольной кислоты.

7. Запишите уравнение углекислотного равновесия.

8. Как будет влиять на углекислотное равновесие избыток или недостаток углекислого газа в воде?

9. Как будет влиять на углекислотное равновесие изменение pH среды?

10. На какие две большие группы подразделяются органические примеси в воде?

ГЛАВА 6. СОСТАВ, СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТЛОЖЕНИЙ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ОБОРУДОВАНИИ

Источники загрязнений водного теплоносителя в трактах ТЭС и АЭС

Существуют несколько источников загрязнений теплоносителя в пароводяных трактах ТЭС и АЭС:

- примеси добавочной воды, вводимой в цикл для покрытия внутренних и внешних потерь пара и конденсата;
- присосы в конденсат пара охлаждающей воды в конденсаторах или сетевой воды в теплообменниках (присос охлаждающей воды в конденсаторах турбин обусловлен более высоким давлением с водной стороны конденсатора по сравнению с паровой, находящейся под глубоким вакуумом, присосы воды наблюдаются практически во всех конденсационных установках и составляют обычно 0,003–0,005 % количества конденсирующегося пара, повышаясь до 0,01–0,02 % при наличии коррозионных свищей или микротрещин в конденсаторных трубках и примерно до 0,2 % при разрыве одной трубки);
- примеси загрязненного конденсата, возвращаемого от внешних потребителей пара на ТЭС;
- примеси, искусственно вводимые в пароводяной тракт для коррекции водного режима (фосфаты, гидразин, аммиак, другие разнообразные добавки);
- продукты коррозии конструкционных материалов, переходящие в теплоноситель [16, 17].

На АЭС примеси, кроме того, могут поступать в тракт в виде продуктов деления ядерного топлива через негерметичные участки тепловыделяющих элементов и образовываться в активной зоне реактора за счет процессов радиолиза воды, а также протекания радиационно-химических реакций.

Различные примеси, содержащиеся в нагреваемой и испаряемой воде, могут выделяться в твердую фазу на поверхностях нагрева теплоэнергетического оборудования в виде накипи, а внутри водяной массы – в виде взвешенного шлама. Причем нельзя провести четкую границу между накипью и шламом, так как вещества, отлагающиеся на поверхности нагрева в форме накипи, могут с течением времени превращаться в шлам и, наоборот, шлам при некоторых условиях может прикипать к поверхностям нагрева, образуя накипь.

В состав котельного шлама входят карбонат кальция CaCO_3 , гидрокарбонат магния $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$, фосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксилпатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, оксиды железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , оксиды меди CuO , Cu_2O , органические вещества и т. д. При наличии в котловой воде кремниевой кислоты гидроокись магния вступает с нею в соединение, образуя при этом серпентин, который обычно выпадает в форме высокодисперсного шлама:



Для того чтобы снизить образование отложений необходимо строго поддерживать эксплуатационные нормы допустимого содержания в питательной воде примесей. С этой целью добавочная питательная вода подвергается глубокой химической очистке либо дистилляции на водоподготовительных установках.

Образующиеся в парогенераторах отложения могут быть по своему химическому составу подразделены на три основные группы:

1) щелочно-земельные: кальциевые и магниевые накипи (карбонатные, сульфатные, силикатные, фосфатные), в составе которых преобладают (до 90 %) CaCO_3 , CaSO_4 , CaSiO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

2) железные: железоокисные Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , железофосфатные $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, NaFePO_4 и железосиликатные $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ накипи;

3) медные: отложения металлической меди и оксиды меди CuO , Cu_2O .

Накипи в большинстве случаев имеют смешанный характер.

Условия образования твердой фазы из солевых растворов

Согласно современным представлениям, накипь и шлам образуются в результате физико-химических процессов, из которых основным является процесс кристаллизации (рис. 6.1), характеризующийся выделением твердой фазы из многокомпонентных солевых растворов.

Выделение твердой фазы из раствора солей при его нагревании и кипячении может происходить различными путями, например, из пересыщенного раствора солей могут сначала отлагаться на отдельных участках поверхности металла первичные зародышевые кристаллы, которые затем укрупняются и разрастаются. Образование на поверхности металла первичных кристаллов накипи, являющихся своего рода связующим звеном между металлом стенки и слоем последующих твердых отложений, может быть объяснено тем, что поверхность металла обладает шероховатостью.

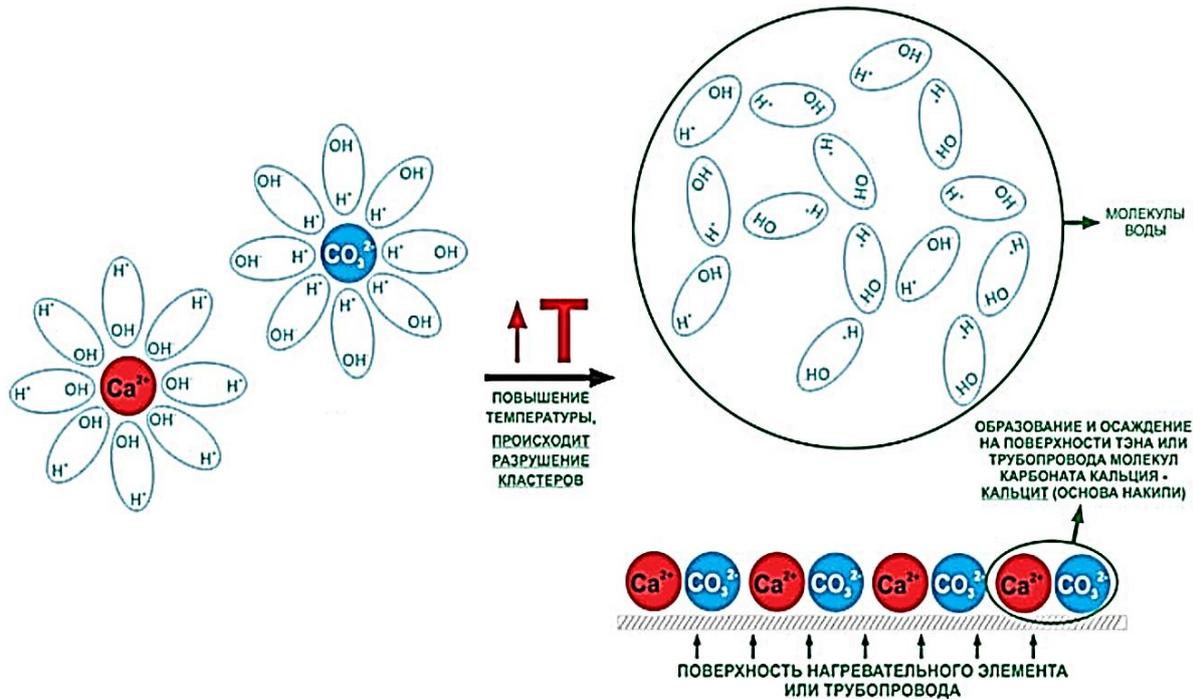


Рис. 6.1. Процесс кристаллизации твердой фазы из многокомпонентных солевых растворов

Многочисленные бугорки на этой поверхности представляют собой центры кристаллизации твердой фазы из пересыщенного раствора.

Кроме того, следует иметь в виду, что поверхность нагрева обычно покрыта слоем окислов, который выполняет роль цементирующей прослойки между металлом и отложениями, кристаллизующимися из раствора.

К типичным накипеобразователям могут быть отнесены серноокислый кальций, силикат кальция и сложные алюмоферросиликаты.

Образование котельного шлама происходит в результате выделения в толще пересыщенного раствора кальциевых и магниевых солей зародышей твердой фазы, представляющих собой многочисленные центры кристаллизации солей. На этих центрах откладываются последующие молекулы кристаллизующейся соли, причем первые вследствие этого растут, переходя постепенно из субмикроскопических размеров в микроскопические. Ставший таким образом видимым осадок имеет аморфное или скрытое кристаллическое строение; далее частицы сливаются и с течением времени образуют кристаллические или хлопьевидные осадки. Типичными шламообразователями являются силикат магния (серпентин), гидроксилпатит и карбонат кальция (в щелочной среде).

Одни вещества, выделяясь из раствора в виде твердой фазы, кристаллизуются на горячих (нагреваемых снаружи) поверхностях нагрева, другие – на холодных (охлаждаемых снаружи) поверхностях охлаждения, образуя в том и другом случаях прочную и плотную накипь; третьи

выпадают в толще воды в виде взвешенных шламовых частиц. Если кристаллизация солей происходит непосредственно на поверхности нагрева или охлаждения и при этом образуются твердые отложения, то такое явление называют первичным процессом накипеобразования. Вторичный процесс накипеобразования характеризуется тем, что выпавшие вначале в толщине котловой воды взвешенные частицы осаждаются и затем образуют прочно сцепленные с поверхностью нагрева вторичные отложения.

Рассмотрим условия протекания процесса образования накипи при парообразовании, когда концентрации присутствующих в котловой воде ионов постепенно возрастают. В насыщенном растворе трудно растворимого вещества произведение концентрации ионов достигает величины произведения растворимости (ПР), характеризующего предел растворимости данного вещества при данной температуре и зависящего исключительно от температуры и химической природы вещества.

Если через КА обозначить трудно растворимую соль, в которой K^+ обозначает катион, а A^- – анион, то для насыщенного раствора этой соли имеет место следующее равенство:

$$C_{K^+} \cdot C_{A^-} = ПР_{КА}.$$

Здесь C_{K^+} и C_{A^-} обозначают концентрации, соответственно, катиона и аниона, выраженные количеством грамм-ионов их в кубическом дециметре (г-ион/дм^3) раствора.

Произведение растворимости ПР для данного соединения и данной температуры является величиной постоянной; оно варьируется с изменением температуры.

Если $C_{K^+} \cdot C_{A^-} < ПР_{КА}$, то раствор не насыщен и осадок выпадать не будет; при $C_{K^+} \cdot C_{A^-} > ПР_{КА}$ неизбежно выпадение осадка. Для насыщенных растворов сернокислого, углекислого и кремнекислого кальция характерны следующие равенства:

$$\begin{aligned} C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) &= ПР(\text{CaSO}_4), \\ C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) &= ПР(\text{CaCO}_3), \\ C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SiO}_3^{2-}) &= ПР(\text{CaSiO}_3). \end{aligned}$$

Выпадение данной соли из раствора начинается только в том случае, когда произведение концентрации ионов, входящих в ее состав, превышает значение произведения растворимости. С увеличением концентрации одного

иона концентрация другого иона должна уменьшаться, так как величина произведения растворимости для данной температуры остается без изменений. Если к насыщенному раствору какой-либо соли прибавить электролит с тем же, что и в растворе, катионом или анионом, то его равновесие переместится в направлении уменьшения растворимости данной соли с выделением избытка ее в твердую фазу. Например, в случае прибавления к насыщенному раствору CaSO_4 электролита Na_2SO_4 или CaCl_2 равновесие окажется нарушенным в сторону уменьшения растворимости CaSO_4 ; после выделения избыточного количества его в твердую фазу установится новое состояние равновесия при неизменном $\text{PP}(\text{CaSO}_4)$, но с изменением концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} .

Условия образования щелочно-земельных накипей

Щелочно-земельные накипи образуются в тех случаях, когда в подогреваемой или испаряемой воде одновременно находятся катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} и анионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и SiO_3^{2-} , с которыми они образуют труднорастворимые соединения: CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaSiO_3 , MgSiO_3 , MgCO_3 .

Эти соединения выделяются в твердую фазу в результате физических и химических процессов. К физическим процессам относится постепенное повышение концентрации солей в котловой воде при продолжительном ее выпаривании, в результате чего наступает момент, когда достигается предел растворимости труднорастворимых солей и происходит выделение их в твердую фазу из пересыщенного раствора.

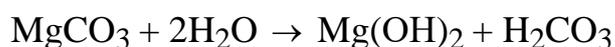
К химическим процессам накипеобразования относятся следующие:

а) термический распад кальция и магния:

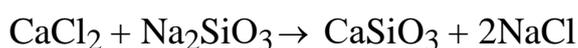


В результате этого бикарбонаты кальция и магния преобразуются в менее растворимые карбонаты кальция и магния;

б) гидролиз карбоната магния, в результате которого последний переводится в еще менее растворимую гидроксид магния:



в) реакции взаимного обмена, в результате которых образуются соли с меньшей растворимостью, например:



Карбонатная накипь откладывается обычно в форме плотных кристаллических отложений на тех поверхностях нагрева или охлаждения, где отсутствует кипение воды, а среда – нещелочная. В условиях кипения щелочной воды (в парогенераторах, испарителях) CaCO_3 обычно выпадает в форме неприкипающего шлама.

Сульфатная накипь обладает большой твердостью и высокой плотностью.

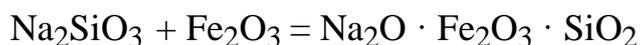
Силикат кальция образует твердую накипь, крепко пристающую к стенкам поверхности нагрева.

Условия образования ферро- и алюмосиликатных накипей

Сложные силикатные накипи имеют разнообразный минеральный состав, так как кремниевая кислота образует накипи не только с катионами кальция и магния, но и с катионами натрия, железа и алюминия.

Ферро- и алюмосиликатные накипи образуются на высокотеплонапряженных поверхностях парообразующих труб в результате химических реакций веществ, входящих в их состав и находящихся в тесном соприкосновении. Характер этих реакций существенно отличается от характера реакций, протекающих между теми же веществами, находящимися в растворенном состоянии. Особенностью их является то, что для их протекания вовсе не требуется приближение к температуре плавления системы или хотя бы одного из ее компонентов: взаимодействие между веществами начинается задолго до перехода их в жидкую фазу [3, 5].

В качестве примера может быть приведена реакция взаимодействия отложившегося на поверхности нагрева силиката натрия с окислами железа с образованием ферросиликатной накипи:



Растворимость образовавшегося силикатного соединения значительно ниже растворимости силиката натрия. Более сложные алюмо- и ферро-силикатные накипи образуются в результате протекания реакций между тремя и более веществами.

Условия образования железистых и железистых фосфатных накипей

Железистые накипи образуются на наиболее теплонапряженных участках парообразующих труб за счет окислов железа, попадающих в котловую воду при разрушении слоя прокатной окалины и ржавчины на внутренних поверхностях парогенератора, а также поступающих в парогенератор с питательной водой в результате коррозии ее тракта и накапливающихся в парогенераторе при нарушении нормального режима шламовых продувок.

Опыт эксплуатации ТЭС свидетельствует о том, что опасные железисто-окисные накипи возникают преимущественно на стороне парообразующей трубы, обращенной в топку.

При повышенном содержании фосфатов и железа в котловой воде и низкой щелочности на внутренних поверхностях парообразующих труб откладываются рыхлые железистофосфатные накипи $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, NaFePO_4 , которые при обстукивании труб легко отваливаются от стенок. Характерным для железистофосфатных накипей является равномерное распределение их по всей длине трубы.

На внутренней поверхности экранных труб в зонах наибольших температур факела, характеризующихся высокими местными тепловыми нагрузками, откладываются железистоокисные накипи главным образом в форме магнетита Fe_3O_4 . Отложения, отобранные с внутренних поверхностей нагрева, парогенераторов, на 95–98 % состоят из соединений железа. В железистоокисных накипях нередко присутствует равномерно распределенная в толще слоя металлическая медь.

Условия образования медных накипей

Образование медных накипей на внутренних поверхностях экранных труб происходит при условии попадания в парогенератор с питательной водой продуктов коррозии латунных труб конденсаторов, охладителей пара эжекторов и выпара деаэраторов, теплофикационных и регенеративных подогревателей.

В щелочной котловой воде медь находится в растворенном состоянии, преимущественно в виде комплексных соединений, которые, разрушаясь, образуют ионы меди, способные восстанавливаться до металлической меди: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$. Источником электронов при этом является металлическое железо, переходящее в форму двухвалентного железа: $\text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$. Следовательно, основной причиной образования накипей является электрохимический процесс восстановления меди, протекающий в зонах максимальных тепловых нагрузок, где под влиянием мощного теплового потока нарушена цельность защитной окисной пленки. В результате этого между отдельными участками металла создается местная разность потенциалов, которая может оказаться достаточной, чтобы стал протекать процесс электролитического выделения меди при данной концентрации ее ионов в котловой воде. Так как образующаяся медная накипь обладает хорошей электропроводностью, наличие ее на поверхности нагрева не является существенной помехой для продолжения электрохимических процессов, в результате которых выделяются новые порции металлической меди.

Условия образования отложений легкорастворимых соединений

В воде, испаряемой в парогенераторах, обычно содержатся примеси легкорастворимых веществ: сульфаты, хлориды, фосфаты, силикаты и гидроокись натрия, которые попадают в питательную воду с добавочной водой, производственными конденсатами и присосом охлаждающей воды в конденсаторах. При глубоком упаривании котловой воды и достижении концентраций, превышающих растворимость натриевых соединений, они кристаллизуются и образуют твердые отложения на поверхностях нагрева.

Экспериментальным путем установлено, что для образования твердых отложений легкорастворимых веществ в условиях кипения котловой воды, представляющей собой многокомпонентный солевой раствор, необходимы значительно большие повышения температуры раствора в сравнении с чистой водой, чем в условиях кипения однокомпонентных растворов натриевых соединений.

Когда гидродинамические нарушения отсутствуют, а в парогенераторе имеет место нормальное пузырьковое кипение, происходит интенсивный тепло- и массообмен между перегретой жидкостью в пристенном слое и основной массой неперегретой котловой воды. При таком благоприятном температурном режиме не наблюдается сколько-нибудь существенного местного повышения температуры внутренней поверхности нагрева под паровыми пузырями и тем более температуры пристенного слоя котловой воды.

Установлено, что при малых кратностях циркуляции и высоком паросодержании двухфазного потока имеет место переход от нормального пузырькового к опасному пленочному режиму кипения, т. е. наступает так называемый кризис кипения, когда паровые пузыри не успевают отрываться от поверхности нагрева и образуют паровой изолирующий слой. Это приводит к нарушению массообмена между пристенным слоем и ядром потока, содержащим влагу, следствием этого является утончение либо полное упаривание раствора у стенки, резкое ухудшение температурного режима труб и выпадение на их внутренних стенках всех солей, в том числе легкорастворимых натриевых.

Для того чтобы предотвратить кризис кипения и отложение легкорастворимых солей, необходимо увеличить скорость циркуляции и снизить местные тепловые нагрузки.

Отложившиеся на высокотеплонапряженных участках парообразующих труб водорастворимые натриевые соединения могут в результате

топхимических реакций с окислами металла котла преобразовываться в труднорастворимые смешанные накипи. Следовательно, в известных неблагоприятных условиях натриевые соединения уже становятся опасными накипеобразователями.

Контрольные вопросы

1. Перечислите источники загрязнения воды на ТЭС и АЭС.
2. Что такое накипь? Что такое шлам?
3. Охарактеризуйте по составу основные виды накипи теплового оборудования ТЭС.
4. Опишите механизм выделения и кристаллизации накипи на теплосиловом оборудовании.
5. Что такое произведение растворимости соли? Как связано произведение растворимости с процессом выпадения соли в осадок?
6. Что представляют собой ферро- и алюмосиликатные накипи? Их основные характеристики? Как происходит процесс их отложения на нагревательных поверхностях?
7. Что представляют собой щелочноземельные накипи? Их основные характеристики? Как происходит процесс их отложения на нагревательных поверхностях?
8. Что представляют собой железофосфатные и железокислые накипи? Их основные характеристики? Как происходит процесс их отложения на нагревательных поверхностях?
9. Что представляют собой медные накипи? Их основные характеристики? Как происходит процесс их отложения на нагревательных поверхностях?
10. Могут ли встречаться отложения легкорастворимых солей? Каков механизм образования этих отложений?

ГЛАВА 7. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ

Многообразие примесей в природной воде служит причиной того, что очистка добавочной воды для подпитки котлов организуется в несколько стадий на водоподготовительной установке.



На начальном этапе из воды выделяются грубодисперсные и коллоидные вещества, а также снижается ее бикарбонатная щелочность. На дальнейших этапах производится очистка воды от истинно-растворимых примесей [9, 10, 29, 30].

Начальный этап очистки воды – *предочистка* – необходима для улучшения технико-экономических показателей последующих этапов этого процесса, а также потому, что при отсутствии предочистки применение многих методов на последующих ступенях очистки встречает значительные затруднения. Так, наличие в воде органических веществ приводит к изменению технологических свойств анионитов, способствует их старению, а следовательно, к резкому (в 4–8 раз) снижению срока службы. Присутствие в воде ионов железа в концентрации свыше 50 мкг/дм^3 вызывает отравление мембран при очистке воды электролизом. Неудовлетворительная очистка воды от грубодисперсных и коллоидных примесей является одной из причин образования накипей на поверхностях нагрева и ухудшению качества пара. Поэтому в настоящее время предочистке воды в схемах подготовки добавочной и подпиточной воды придается важное значение.

Предочистка воды может быть осуществлена в основном методами осаждения, при применении которых примеси выделяются из воды в виде осадка. Эти методы называются также реагентными, так как для выделения примесей в воду дозируются специальные реагенты. К процессам осаждения, применяемым при предочистке воды, относятся коагуляция, известкование и магниальное обескремнивание. Как правило, эти процессы совмещаются и проводятся одновременно в одном аппарате – осветлителе, что целесообразно как для улучшения суммарного технологического эффекта процесса очистки воды, так и для снижения капитальных и эксплуатационных затрат.

Первичное осветление воды производится в осветлителях, а окончательно очистка от осадка осуществляется при помощи процесса фильтрования, который также относится к предочистке воды, но является безреагентным методом.

Вторая ступень водоподготовки (ионный обмен, обратный осмос и др.) предназначена для снижения остаточной жесткости воды. В зависимости от значения этого показателя, вода называется от умягченной до обессоленной. В основном здесь используются три вида технологий:

- ионный обмен – уменьшение содержания ионов в воде (химический метод);
- дистилляция воды – процесс выпаривания и конденсации, используемый для получения вода высокой степени чистоты (термический метод);
- мембранное фильтрования воды – фильтрование воды через мембранные установки (рис. 7.1).

При определенных схемах химического умягчения воды требуется ее последующая декарбонизация – удаление свободной углекислоты. Завершающий этап обработки воды – деаэрация (дегазация). Используется обычно два метода: термический и химический.

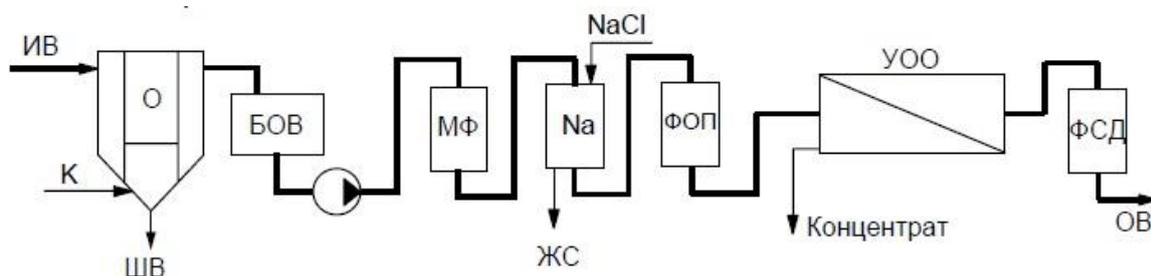


Рис. 7.1. Схема типовой водоподготовительной установки:

ИВ – исходная вода; О – осветлитель; БОВ – бак осветленной воды; МФ – механический фильтр; Na – Na-катионитовый фильтр; ФОП – фильтр-органопоглотитель; К – коагулянт, ШВ – шламовые воды; ОВ – обессоленная вода; ЖС – жесткий сток; УОО – установка обратного осмоса; ФСД – фильтр смешанного действия

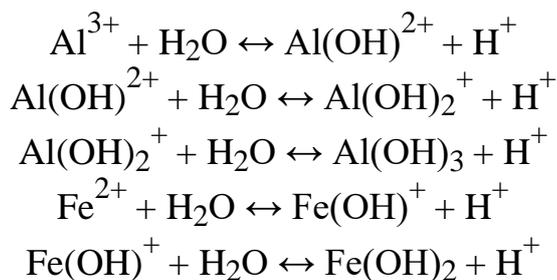
Предварительная очистка воды

Очистка воды методом коагуляции

Под коагуляцией понимают физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образования грубодисперсной макрофазы с последующим ее выделением из воды.

В качестве реагентов, называемых коагулянтами, обычно применяют сернокислые соли: $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ или $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$.

Эти соли в воде подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимых гидроксидов алюминия и железа, которые способствуют слипанию коллоидных частиц и появлению хлопьевидной крупной взвеси.



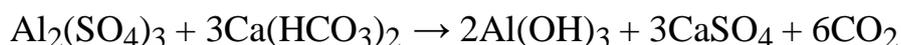
При $\text{pH} > 8$ – щелочная среда:



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



Присутствие в исходной воде гидрокарбонатов и ионов кальция приводит к реакциям, которые в общем виде можно выразить уравнением:



Как видно из уравнения, в воде после коагуляции возрастает концентрация сульфатов, уменьшается щелочность и увеличивается концентрация углекислоты.

Таким образом, при гидролизе коагулянтов: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 образуются положительные электроны и между отрицательно заряженными частицами дисперсных примесей воды возникают силы притяжения. Появляются укрупненные агрегаты, которые уже подчиняются силе тяготения (рис. 7.2). Эти агрегаты оседают или могут быть легко отфильтрованы вследствие своих уже достаточно крупных размеров.

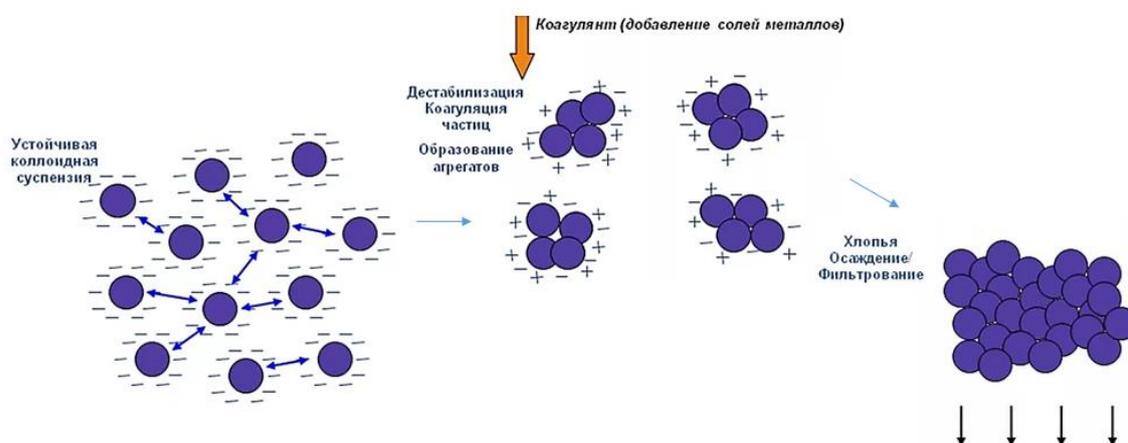


Рис. 7.2. Стадии процесса коагуляции

Проведение процесса коагуляции сульфатом алюминия эффективно при значениях рН среды 5,5–7,5.

Коагуляцию железным купоросом совмещают с известкованием, чтобы создать рН = 10, т.е. щелочную, так как при нейтральной рН железо из двухвалентного долго окисляется в трехвалентное.

Процессы, происходящие при этом описываются суммарной реакцией:



Процесс коагуляции имеет скрытую и явную стадии. На скрытой стадии происходит формирование коллоидных гидрооксидов Al^{3+} или Fe^{3+} и образование микрохлопьев. Именно на этой стадии коагуляции вода в основном и очищается от первичных примесей. А затем на второй стадии процесса образуются хлопья (флокулы) размером 1–3 мм, которые, обладая высокой сорбционной способностью, могут дополнительно извлекать примеси воды.

Вспомогательным процессом, обеспечивающим повышение эффективности процесса коагуляции, является *флокуляция* – процесс агрегации частиц, в котором происходит их адсорбционное взаимодействие с высокомолекулярными веществами, называемыми флокулянтами (рис. 7.3). При этом ускоряются процессы образования хлопьев и их осаждение, повышается плотность агрегатов и осадков.

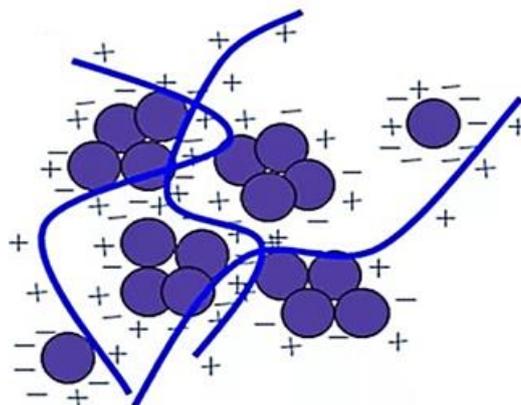
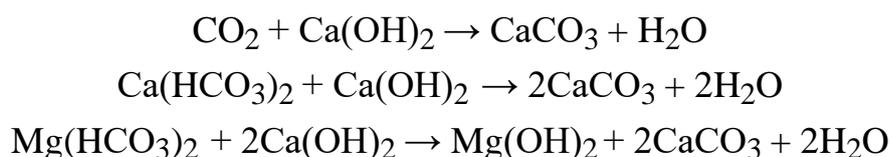


Рис. 7.3. Процесс флокуляции

Флокулянты подразделяются на неорганические и органические, природные и синтетические, ионогенные и амфотерные. Из неорганических флокулянтов используется активная кремниевая кислота; природными органическими флокулянтами являются крахмал, карбоксиметилцеллюлоза и др. Синтетические флокулянты получили более широкое применение из-за лучших флокуляционных свойств, среди них в основном используется универсальный флокулянт полиакриламид (ПАА).

Осаждение методами известкования и содоизвесткования

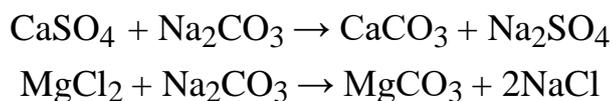
Известкование воды, т. е. ее обработка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, применяется для снижения щелочности (декарбонизации) исходной воды, при этом одновременно уменьшаются жесткость и сухой остаток. В подогретую до температуры около $30\text{ }^\circ\text{C}$ обрабатываемую воду дозируют в виде суспензии насыщенный раствор гашеной извести, где содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ превышает растворимость на 10–20 %. В процессе известкования протекают реакции с образованием труднорастворимых соединений кальция и магния.



Первая реакция показывает, как идет процесс декарбонизации (удаление углекислоты); вторая и третья иллюстрируют снижение щелочности и одновременно карбонатной жесткости исходной воды.

Качество известкованной воды оценивают по следующим показателям: остаточной щелочности, содержанию взвешенных веществ или прозрачности, жесткости с составляющими ее видами, сухому остатку и стабильности.

Для более глубокого умягчения воды проводят процесс содоизвесткования. Это достигается дозированием наряду с известью карбоната натрия Na_2CO_3 . При этом происходят те же процессы, что и при известковании, но с осаждением из воды практически всех ионов кальция и магния за счет устранения некарбонатной жесткости.



Такая глубина умягчения способствовала широкому применению этого метода до начала 30-х годов для получения добавочной воды для котлов электростанций, работающих на низком давлении. Позже этот метод был вытеснен катионообменной технологией. В настоящее время содоизвесткование нашло широкое применение в проектах водоподготовительных установок (ВПУ) с запрещенным сбросом сточных вод для умягчения регенерационных стоков и их повторного использования.

Фильтрация воды на механических фильтрах

Даже при хорошо налаженном режиме работы осветлителей не удается получить воду с концентрацией твердой фазы ниже 10 мг/дм^3 . Такая вода не может быть направлена на дальнейшую очистку и требует дополнительного осветления. В схемах ВПУ это осветление производится при помощи механических фильтров. Фильтрация представляет собой сложный процесс очистки воды от грубодисперсных примесей при течении воды через пористую среду.

В зависимости от соотношения размеров фильтруемых частиц и эффективного диаметра пор их удержание может происходить как в объеме слоя (адгезионное фильтрация), так и на его поверхности (пленочное фильтрация).

Если диаметр пор слоя превышает диаметр частиц, последние входят с потоком воды в слой и удерживаются внутри него. Если же диаметр пор меньше диаметра частиц, то они задерживаются на поверхности слоя, образуя пленку. В схемах ВПУ на котельных и ТЭС чаще применяют адгезионное фильтрация, а в схемах очистки конденсата – пленочное.

В качестве фильтрующих материалов на котельных и ТЭС используется кварцевый песок, дробленый антрацит, сульфуголь, катионит КУ-2, целлюлоза, перлит и т.д.

Контрольные вопросы

1. Что такое предочистка? Для чего нужна стадия предочистки на водоподготовительной установке?
2. Перечислите основные способы предочистки.
3. Опишите механизм и стадии процесса коагуляции. Какие химические реагенты используются для коагуляции?
4. Запишите реакции, происходящие при коагуляции солями алюминия.
5. Запишите реакции, происходящие при коагуляции солями железа.
6. Что такое флокуляция? Для чего она применяется? Каков механизм флокуляции?
7. Какие реагенты применяются для флокуляции?
8. Запишите реакции, происходящие при известковании. Удалению каких примесей способствует известкование?
9. Запишите реакции, происходящие при содоизвестковании. Удалению каких примесей способствует содоизвесткование?
10. Для чего используется фильтрация? Перечислите основные виды фильтрующих материалов.

ГЛАВА 8. ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Следующим этапом после предочистки является обессоливание воды. Наибольшее распространение в нашей стране получила ионообменная технология обессоливания при подготовке добавочной воды. Ионному обмену как технологии водоподготовки в 2020 году исполнилось 85 лет.

Обработка воды методом ионного обмена основана на способности некоторых практически нерастворимых в воде веществ, называемых ионообменными материалами, или ионитами, изменять в желаемом направлении ионный состав воды. Для этого обрабатываемая вода пропускается через фильтры, загруженные ионитами. Просачиваясь между зернами ионита, обрабатываемая вода обменивает часть ионов растворенных в ней электролитов на эквивалентное количество ионов ионита, в результате чего изменяется ионный состав как фильтруемой воды, так и самого ионита [18, 19].

Если в результате обработки воды методом ионного обмена происходит обмен катионов (рис. 8.1), то такой процесс называется катионированием; если же при этом происходит обмен анионов, то такой процесс называется анионированием.

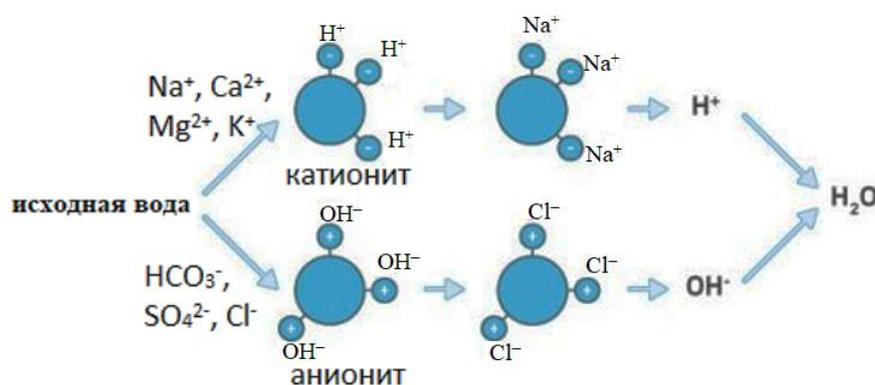
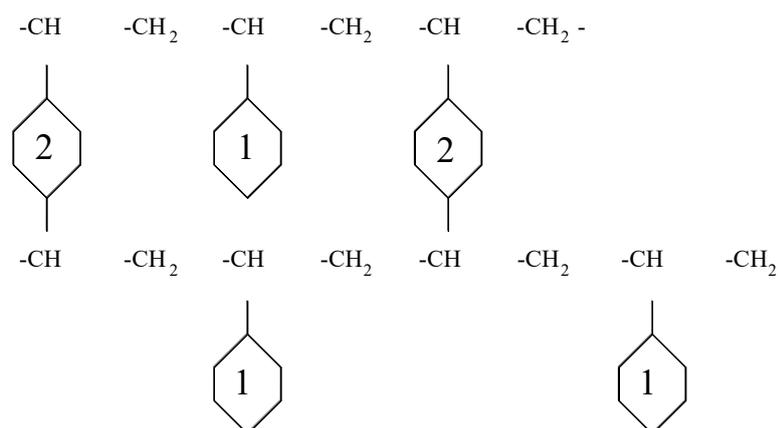


Рис. 8.1. Общая схема катионирования и анионирования

Строение ионитов

Способность ионитов к ионному обмену объясняется их строением. Любой ионит состоит из твердой основы (матрицы), представляющей пространственную сетчатую структуру из углеводородных цепей. Наиболее часто используют полимеризационные смолы, полученные на основе стирола. При полимеризации стирола образуется линейный полимер, который «сшивается» молекулами дивинилбензола с образованием трехмерной структуры:



Номером 1 обозначены молекулы стирола, а номером 2 – молекулы дивинилбензола. Такая структура обладает эластичностью и способностью изменять свой объем (набухать) в воде. При набухании гелевого ионита его гранула как бы раскрывает скрытые в сухом ионите поры.

На центральный каркас наносятся специальные функциональные группы, способные при помещении в раствор к образованию на поверхности ионита потенциалообразующих ионов, т.е. к возникновению заряда (рис. 8.2). Потенциалообразующие ионы представляют собой неподвижные, связанные с каркасом ионы, вокруг них создается диффузный слой из противоположно заряженных ионов (противоионов), которые являются подвижными (способными к обмену).

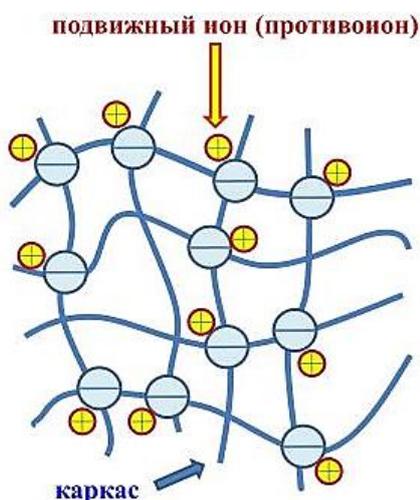


Рис. 8.2. Строение каркаса ионита

Группы, придающие ионитам свойства катионитов: $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфогруппа), $-\text{COOH}$ (карбоксильная) и $-\text{OH}$ (фенольная). При контакте с водой функциональные группы катионитов диссоциируют с отщеплением ионов водорода, которые образуют диффузный слой (например, $-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$).

В случае Na- и аммоний-катионирования, ионы водорода диффузного слоя замещаются на ионы Na или аммония. По степени ионизации функциональных групп катиониты делят на сильно- и слабокислотные. Сильнокислотные катиониты способны обменивать свои подвижные катионы на другие в щелочной, нейтральной и кислой средах. Слабокислотные катиониты обменивают ионы водорода только в щелочной среде. К сильнокислотным относятся катиониты – сульфо-, фосфорнокислые. К слабокислотным относят – карбоксильные, фенольные и некоторые другие.

Функциональными группами, придающими материалу смолы анионообменные свойства, являются различные аминогруппы ($\equiv N$, $=NH$, $-NH_2$) и группы четырехзамещенного аммония ($-NR_3OH$). Аминогруппы сорбируют ионы водорода с образованием комплексов $-NH_3^+ = NH_2^+$ (потенциалообразующих ионов) и последующим созданием диффузного слоя противоионов OH^- . Группа $-NR_3OH$ диссоциирует с переходом иона OH^- в диффузный слой. При присоединении первых трех групп образуются слабоосновные аниониты, а группа $-NR_3OH$ придает аниониту сильноосновный характер. Слабоосновные аниониты осуществляют ионный обмен лишь в кислых средах, а сильноосновные – в широкой области значений pH.

Ионы диффузного слоя обладают повышенным запасом кинетической энергии и могут выходить из него в раствор, но при этом из раствора в диффузный слой должны переходить ионы того же знака заряда. Таким образом, ионит можно представить как твердый электролит, неподвижная часть которого представляет одну его часть, а подвижные противоионы – другую (рис. 8.3). Ионообменные смолы синтезируют в виде мелких зерен (гранул) разных размеров и форм.

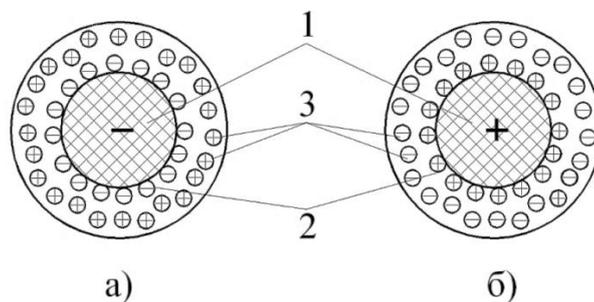


Рис. 8.3. Схема структуры зерна ионита:
 а – катионит; б – анионит; 1 – матрица (твёрдый многоатомный каркас ионита);
 2 – потенциалообразующие ионы (связанные с каркасом неподвижные ионы активных групп); 3 – ионы диффузорного слоя (ограниченно подвижные ионы активных групп, способные к обмену)

Реакции ионного обмена подчиняются правилам, характерным для реакций обычных электролитов, в частности правилам эквивалентности обмена ионов, обратимости и селективности этого процесса.

Эквивалентность обмена ионов заключается в том, что понижение концентрации какого-либо иона в растворе в результате протекания ионообменного процесса вызывает эквивалентное повышение концентрации другого иона, поступающего в раствор из ионита.

Обратимость процесса обмена ионов позволяет экономично использовать ионообменный материал в технологических схемах. При истощении ионита можно, повысив в растворе концентрацию первоначальных обменных ионов, сдвинуть реакцию ионного обмена в направлении восстановления ионита в исходное состояние, т. е. произвести его регенерацию.

Способность ионита к преимущественной сорбции одних видов ионов по сравнению с другими называется *селективностью*. Причиной, вызывающей селективность, является различие энергий притяжения ионов твердой фазой, обусловленной значениями радиусов сорбируемых ионов и их зарядов. При увеличении заряда иона (т.е. при повышении его валентности) возрастает энергия притяжения его по закону Кулона противоположно заряженной твердой фазой. Поэтому с повышением валентности ионов селективность их сорбции ионитом возрастает. Соответственно: двухвалентные ионы сорбируются лучше, чем одновалентные, а трехвалентные поглощаются лучше двухвалентных.

Основные катионы природных вод могут быть выделены в следующий ряд селективности:



Основные анионы природных вод характеризуются следующим рядом селективности:



Анионы слабых кислот сорбируются анионитом хуже, чем анионы сильных кислот.

Качество ионитов определяется рядом физико-химических свойств, важнейшими из которых являются фракционный состав, насыпная плотность, химическая стойкость, механическая прочность, обменная емкость, кислотность или основность.

В технологии ионного обмена применяются иониты с диаметром зерен 0,3–2 мм. Во влажном состоянии иониты набухают и увеличивают свой объем в 1,5–2 раза.

При эксплуатации иониты подвергаются механическим нагрузкам (сдавливанию, трению), они частично истираются, повышается концентрация мелких частиц и, как следствие этого, возрастает гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя. Поэтому к ионитам предъявляется требование достаточной *механической прочности*, которое задается через коэффициент истираемости, определяемый как потеря массы в процентах за год. Механически прочные иониты должны иметь коэффициент истираемости не более 0,5 %/год.

Химическая стойкость ионитов выражается в их способности противостоять растворяющему действию воды и ее примесей. Под действием среды может также происходить пептизация ионитов, т. е. переход их в коллоидный раствор. Химическая стойкость ионитов зависит от рН среды, природы и концентрации растворенных в ней ионов и, что особенно важно, от температуры, с повышением которой стойкость снижается. Это обстоятельство является основным препятствием, не позволяющим повышать температуру на ионообменных фильтрах свыше 313 К.

Обменная емкость является важнейшей технологической характеристикой ионитов. Она выражается количеством ионов, поглощенных единицей массы (моль/дм³) или единицей объема (моль/дм³) ионита.

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

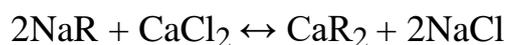
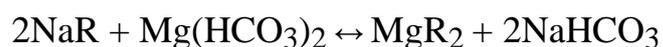
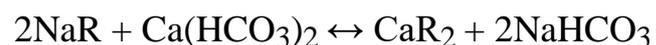
Технология ионного обмена

Катионный обмен

Катион, который катионит отдает в раствор взамен поглощаемых катионов, называется обменным. Для практики водообработки важными являются только три обменных катиона – натрий, водород и аммоний. Соответственно различают натрий-катионирование, водород-катионирование и аммоний-катионирование.

Натрий-катионирование

Процессы, протекающие в слое катионита, при фильтровании через него умягченной воды могут быть схематично представлены следующими реакциями в молекулярной форме:

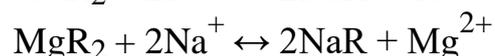
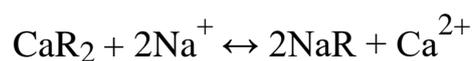


Уравнения реакций с солями MgCl_2 , CaSO_4 и MgSiO_3 происходят аналогично представленным уравнениям. Здесь символом NaR обозначен натрий-катионит, а R – сложный радикал катионита, не подвергающийся растворению в воде и выполняющий роль аниона.

При натрий-катионировании величина щелочности воды не изменяется, что является основным недостатком этого процесса. Не изменяется также и анионный состав воды: присутствующие в исходной воде анионы SO_4^{2-} , Cl^- и другие целиком переходят в умягченную воду. Происходит лишь замена катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} катионами натрия, вследствие чего жесткость натрий-катионированной воды снижается, а сухой остаток её несколько возрастает.

После замены всех обменных катионов натрия катионами кальция и магния катионит истощается, т.е. теряет способность умягчать воду. Для восстановления первоначальной величины рабочей емкости поглощения необходимо удержанные катионитом катионы удалить из него и заменить обменным катионом натрия. Этот процесс называется регенерацией катионита. Он производится фильтрованием раствора NaCl через слой истощенного катионита. Таким образом, восстановление истощенного ионита является процессом ионного обмена, проводимого в обратном порядке.

Реакции, происходящие при этом, могут быть условно выражены следующими уравнениями:



Поваренная соль применяется для регенерации в основном вследствие её доступности, а также вследствие того, что получающиеся при этом хорошо растворимые CaCl_2 и MgCl_2 легко удаляются с регенерационным раствором и отмывочной водой. В процессе регенерации при фильтровании раствора NaCl сверху вниз через истощенный катионит наиболее полный

обмен катиона натрия на содержащиеся в нем катионы кальция и магния происходит в верхних слоях загрузки фильтра. При пропускании через фильтр раствора NaCl в последнем возрастает концентрация вытесняемых из катионита катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и снижается концентрация катионов Na^+ .

Увеличение концентрации противоионов (в данном случае Ca^{2+} и Mg^{2+}) в регенерационном растворе подавляет диссоциацию истощенного катионита и ослабляет процесс ионного обмена. Возникающий при этом противоионный эффект тормозит реакцию регенерации, в результате чего по мере движения регенерирующего раствора в нижние слои катионита регенерация последнего протекает менее полно и некоторое количество катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} остается невытесненным из нижних слоев катионита. Для устранения этого недостатка можно пропускать через катионит все новые свежие порции раствора реагента. Но это вызовет значительное увеличение удельного расхода поваренной соли и повышение стоимости обработки воды. Поэтому ограничиваются однократным пропуском регенерационного раствора с количеством соли, превышающим в 3–3,5 раза стехиометрический расход, что обеспечивает относительно удовлетворенную регенерацию катионита.

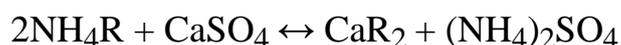
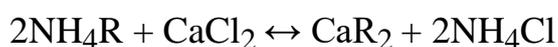
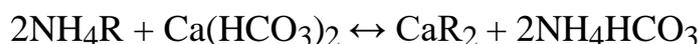
При пропускании через такой отрегенированный фильтр сверху вниз умягченной жесткой воды, содержащей катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , она сначала приходит в соприкосновение с наиболее хорошо отрегенированными слоями катионита, молекулы которого содержат в своей атмосфере почти исключительно катионы натрия.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

Следовательно, как полнота регенерации катионита снижается по направлению движения регенерационного раствора, так уменьшается и глубина умягчения воды, фильтруемой в том же направлении. Если же регенерационный раствор и умягчаемую воду пропускать в разных

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

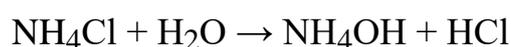
Аммоний-катионирование

Аммоний-катионирование нашло ограниченное применение при обработке воды промышленных котельных. Оно состоит в том, что все катионы, присутствующие в обрабатываемой воде, заменяются катионом аммония NH_4^+ , что может быть представлено следующим образом:



Таким образом, в умягченной воде присутствуют главным образом соли аммония, вследствие чего жесткость аммоний-катионированной воды делается незначительной.

В условиях котловой воды (при высокой температуре) соли аммония распадаются с образованием газообразного аммиака, уходящего с паром, и свободных кислот:



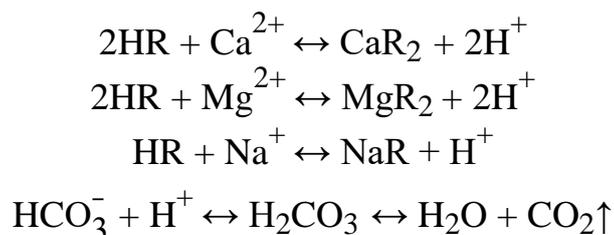
Они должны нейтрализоваться щелочами, одновременно подаваемыми в котел.

Следовательно, аммоний-катионированная вода является потенциально кислой и непригодной для питания паровых котлов. Поэтому может применяться только в сочетании с другими методами, например, с Na-катионированием. Образующийся при натрий-катионировании бикарбонат натрия NaHCO_3 разлагается в котле с получением едкого натра NaOH и кальцинированной соды Na_2CO_3 , которые нейтрализуют кислоты. Обычно концентрация аммония гораздо меньше концентрации бикарбоната, так что коррозии от кислот не бывает.

Основным недостатком рассматриваемого процесса является значительное обогащение пара аммиаком, большие концентрации которого в конденсате при одновременном присутствии растворенного кислорода вызывают коррозию медных сплавов.

Водород-катионирование

Протекающие при водород-катионировании процессы могут быть представлены следующими схемами:



Из этих реакций следует, что при водород-катионировании карбонатная жесткость (щелочность) полностью удаляется, вследствие чего происходит снижение сухого остатка исходной воды. Соли кальция, магния, натрия и других катионов переходят в свободные кислоты (рис. 8.4, а). Общая кислотность воды будет при этом равна сумме присутствующих в исходной воде анионов минеральных кислот Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . Следовательно, водород-катионированная вода является кислой и непригодной для питания ею паровых котлов или для нужд другого оборудования. Водород-катионирование применяется не как самостоятельный метод, а в схемах: с «голодной» регенерацией фильтров, химического обессоливания, а также параллельного водород-натрий-катионирования.

Регенерация истощенного катионита состоит в фильтровании через слой его 1–1,5 %-го раствора серной кислоты (соляная кислота дефицитна и имеет высокую стоимость) (рис. 8.4, б).

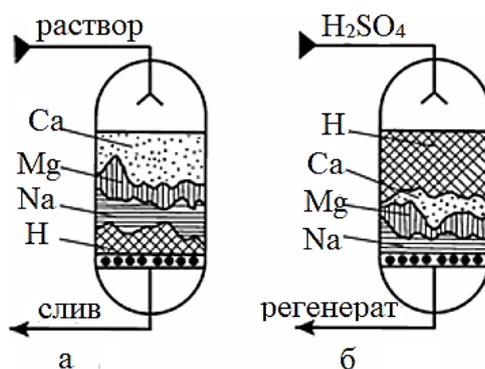
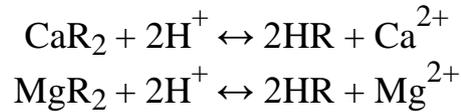


Рис. 8.4. Схема Н-катионирования (а) и регенерации после Н-катионирования (б)

При этом катионы водорода вытесняют из него ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые переходят в раствор и удаляются из фильтра. Этот процесс можно описать следующими условными реакциями:



Водород-катионирование с «голодной» регенерацией фильтров

Осуществление водород-катионирования в схеме так называемой «голодной» регенерации фильтров нашло широкое применение в котельных установках, когда требуется разрушение бикарбонатного иона со снижением только карбонатной жесткости (щелочности).

В отличие от обычного процесса водород-катионирования (при котором берется избыток кислоты в 1,5–2 раза больше теоретического), в этом процессе расход кислоты на регенерацию соответствует теоретическому или даже несколько меньше его. При этом верхние слои отрегенированного катионита будут содержать обменный катион водорода H^+ , а в нижних слоях останутся ранее задержанные ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ .

В верхних слоях катионита, отрегенированного «голодной» дозой кислоты, с водой происходят представленные выше реакции ионного обмена, в результате которых образуются сильные минеральные кислоты и угольная кислота (рис. 8.5).

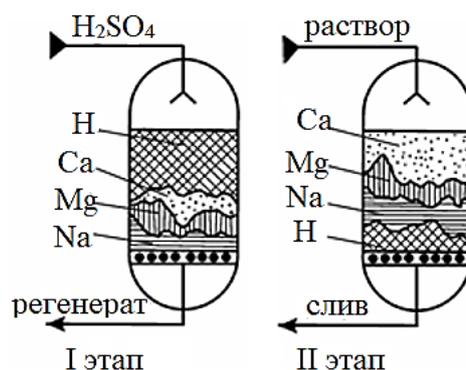
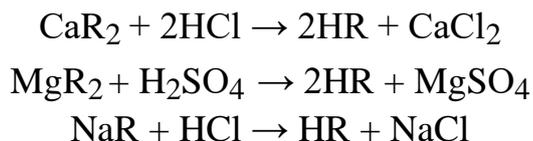


Рис. 8.5. H-катионирование с «голодной» регенерацией

Проходя дальше через неотрегенированные слои катионита, ионы водорода сильных минеральных кислот обмениваются на ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ по уравнениям:



и т.д., происходит как бы регенерация, а затем вновь образуются те же соли, что были в исходной воде.

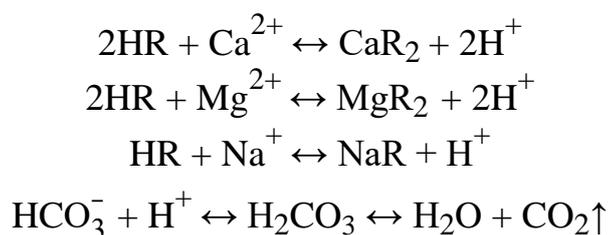
Таким образом, можно считать, что при «голодной» дозе кислоты на регенерацию происходит только разрушение углекислоты и удаляются связанные с бикарбонатом катионы.

Метод химического обессоливания

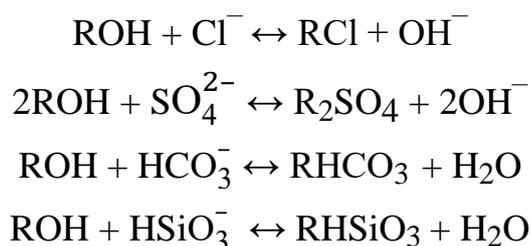
Включает в себя Н-катионирование и ОН-анионирование (значительно реже карбонат-, гидрокарбонат-анионирование). Анионирование как метод сам по себе отдельно не используется, только в схеме с катионированием. Метод ОН-анионирования воды предназначается для замены анионов на ионы гидроксидов.

Метод химического обессоливания заключается в последовательном фильтровании через водород-катионитные, а затем анионитные фильтры. В водород-катионитных фильтрах (отрегенерированных кислотой) катионы, содержащиеся в исходной воде, обмениваются на водород и задерживаются фильтрующим материалом, а в фильтрате образуется эквивалентное количество кислоты из анионов, с которыми были связаны поглощенные катионы. На анионитных фильтрах (отрегенерированных щелочью) анионы кислот, образовавшиеся при водород-катионировании, задерживаются анионитом, и в результате получается обессоленная вода. Ниже представлены реакции:

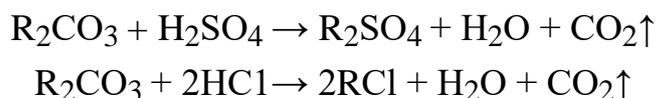
а) при водород-катионировании протекают реакции по уравнениям, которые мы уже записали для Н-катионирования:



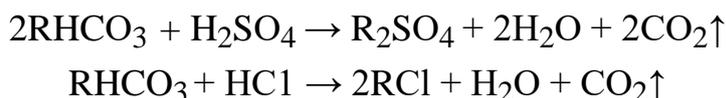
б) при ОН-анионировании протекают реакции:



в) при карбонат-анионировании протекают реакции:



г) при гидрокарбонат-анионировании протекают реакции:



Применение методов карбонат- и гидрокарбонат-анионирования целесообразно, если в технологической схеме принята установка декарбонизатора после анионитных фильтров.

Подготовка воды для тепловых сетей может осуществляться одноступенчатым натрий- или водород-катионированием с «голодной» регенерацией фильтров, для питания паровых котлов применяется сочетание методов, например Н-катионирование с ОН-анионированием.

Контрольные вопросы

1. Что такое ионный обмен и для чего он используется?
2. Что такое катионирование и анионирование?
3. Какие функциональные группы придают ионитам свойства катионитов и анионитов?
4. Нарисуйте и объясните строение матрицы ионита.
5. Объясните механизм Na-катионирования.
6. Объясните механизм аммоний-катионирования.
7. Объясните механизм Н-катионирования.
8. Объясните механизм Н-катионирования с «голодной» регенерацией.
9. Объясните механизм Н-катионирования и ОН-анионирования.
10. Объясните механизм Н-катионирования и карбонат- или гидрокарбонат-анионирования.

ГЛАВА 9. БАРОМЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Очистка водных растворов, проходящих через полупроницаемую мембрану, осуществляемая под действием давления, называется баромембранным процессом [23, 24].

Принцип работы баромембранных процессов основан на явлении осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор. *Osmos* – с греческого переводится как «давление». Давайте рассмотрим, какое давление оказывают на полупроницаемую мембрану молекулы растворителя (воды) и растворенного вещества (примесей).

На рис. 9.1 представлена полупроницаемая мембрана и схематично молекулы воды (маленькие кружочки) и примесей (большие кружочки). Молекулы воды свободно проходят через мембрану, а примеси пройти через нее не могут, поэтому она и называется полупроницаемая. Мембрана не проницаема для примесей либо вследствие их большего размера, чем диаметр пор, либо вследствие наличия гидратной оболочки у ионов примеси, мешающей проникновению через поры мембраны.

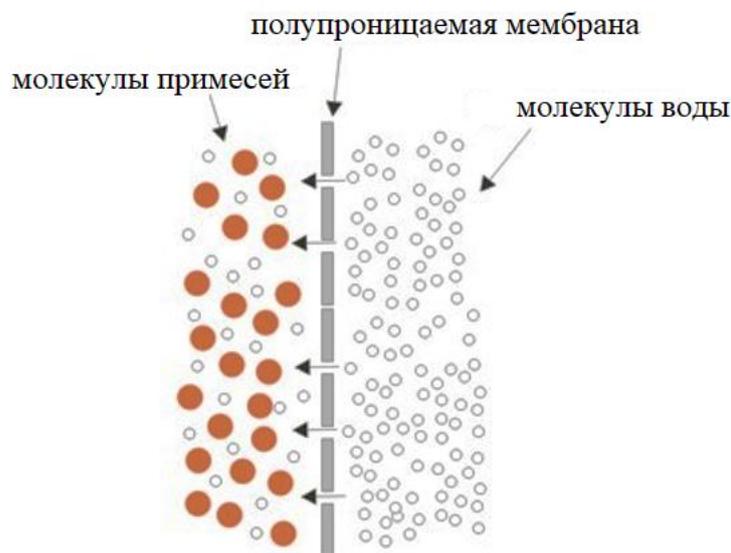


Рис. 9.1. Схема перехода через полупроницаемую мембрану молекул с диаметром, соответствующим диаметру пор

Если с одной стороны от полупроницаемой мембраны поместить молекулы воды, а с другой стороны водный раствор, содержащий примеси, то молекулы воды будут стремиться перейти из менее концентрированного раствора в более концентрированный, соответственно принципу Ле Шателье из-за того, что система пытается выровнять концентрацию раствора в обеих

средах, разделенных мембраной. При этом концентрированный раствор будет постепенно разбавляться, объем его будет увеличиваться и с течением некоторого времени концентрации выровняются. Установившееся гидростатическое давление определяется как осмотическое давление раствора. Оно равно высоте столба жидкости над раствором h (рис. 9.2).

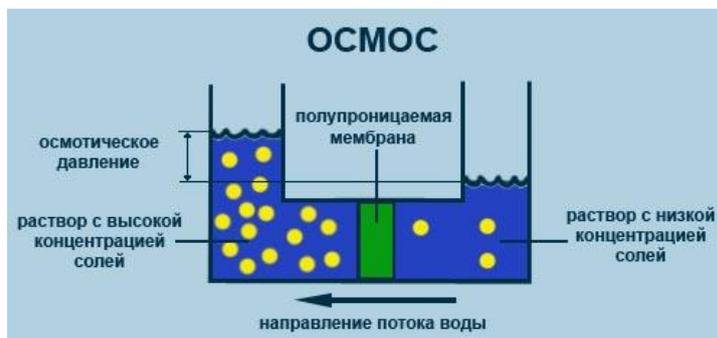


Рис. 9.2. Осмос и осмотическое давление

Молекулы растворенного вещества или примеси оказывают на мембрану такое же давление, какое оказал бы газ на стенку сосуда при той же концентрации данных молекул и температуре. Это давление описывается уравнением:

$$pV = nRT,$$

где p – давление, Па;

V – объем, л;

R – постоянная Больцмана, Дж/моль·К;

T – температура, К.

Преобразуем эту формулу, так как

$$C = n/V,$$

то

$$p = CRT \text{ – уравнение осмотического давления.}$$

Используя метод обратного осмоса, проводят очистку воды. Для этого над раствором создается избыточное давление, превышающее осмотическое, «заставляющее» молекулы диффундировать через полупроницаемую мембрану в направлении, противоположном прямому осмосу, т.е. со стороны высокоминерализованной воды в отсек чистой воды (рис. 9.3).

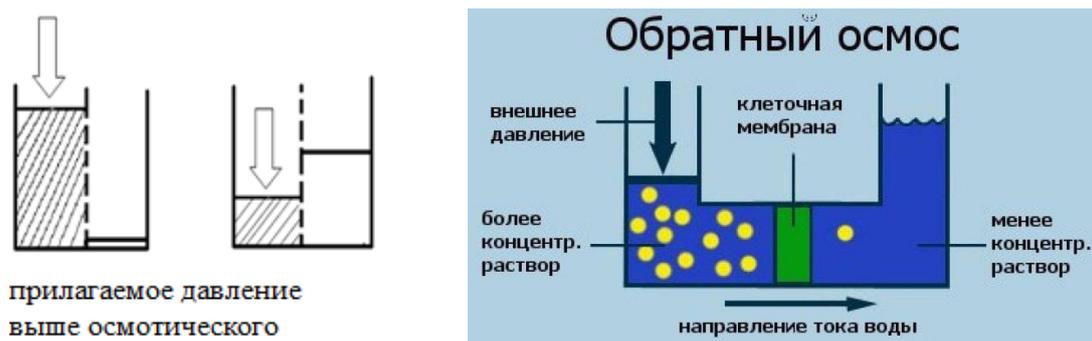


Рис. 9.3. Схема и рисунок осуществления обратного осмоса

Метод обратного осмоса возник в 1953 г., когда Рейдом и Бретоном (США) были открыты полупроницаемые свойства ацетилцеллюлозных мембран. Используется метод с 1970-х годов при очистке воды, получении питьевой воды из морской, а также особо чистой воды для медицины, промышленности и других нужд. Лидером технологий является город Сингапур. Сточные воды города после очистки возвращаются в оборот как питьевая вода.

Практически все современные морские суда, нуждающиеся в больших объёмах пресной воды, которые нерационально и просто невозможно брать на борт, имеют опреснительные установки. Например, круизные лайнеры имеют на борту тысячи пассажиров, несколько бассейнов и производят огромное количество сточных вод. Установки на основе обратного осмоса на борту и опресняют воду, и очищают стоки. Например, на Allure of the Seas и Oasis of the Seas сточные воды и вовсе направляются на вторичное использование.

Обратный осмос входит в группу методов баромембранной подготовки воды. Различные мембранные процессы можно классифицировать по размерам разделяемых частиц растворенного вещества и, следовательно, по структуре используемых мембран. К таким процессам относятся: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос (рис. 9.4).

Микрофильтрация – это мембранный процесс, в наибольшей степени близкий к обычной фильтрации. Размеры пор микрофильтрационных мембран варьируются от 10 до 0,05 мкм, что позволяет использовать процесс для отделения частиц суспензий и эмульсий.

Ультрафильтрация – это мембранный процесс, занимающий промежуточное положение между обратным осмосом и микрофильтрацией. Размеры пор ультрафильтрационных мембран варьируются от 0,05 мкм до 1 нм. Типичное применение ультрафильтрации – отделение макромолекулярных компонентов от раствора, например, коллоидных растворов, вирусов, угольной сажи.

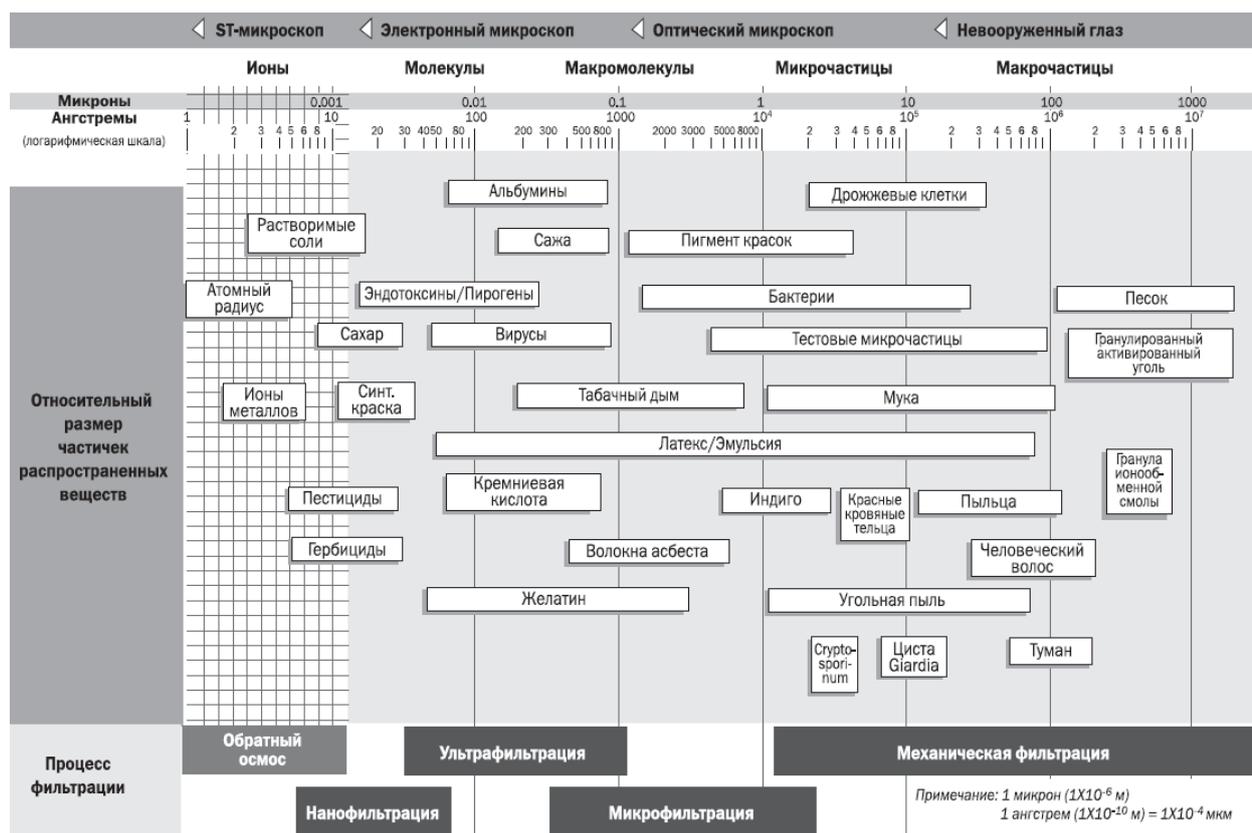


Рис. 9.4. Классификация баромембранных методов

При использовании метода *нанофильтрации* можно отделить крупные молекулы органических веществ, например, сахарозы, красителей, гербицидов, пестицидов.

При *обратном осмосе* отделяются частицы с размером 1–0,1 нм, т.е. не превышающие размеров молекулы растворителя. Обратный осмос применяется, когда нужно отделить от растворителя низкомолекулярные растворенные вещества, такие как неорганические соли или органические молекулы. При этом задерживаются практически все ионы на 99 %, а при двухступенчатой системе и до 99,9 %.

Давление, необходимое для проведения баромембранных процессов, увеличивается с уменьшением размера пор мембран, т.е. самое высокое давление прикладывается в обратноосмотических установках.

Эффективность баромембранных методов определяется свойствами полупроницаемых мембран. Обратноосмотические мембраны имеют асимметричную структуру и состоят из двух слоев: верхнего активного толщиной до 0,3 мкм, представляющего собой собственно разделяющую часть мембраны, и нижнего крупнозернистого, толщиной 100–200 мкм, который является подложкой и обеспечивает механическую прочность мембраны (рис. 9.5).

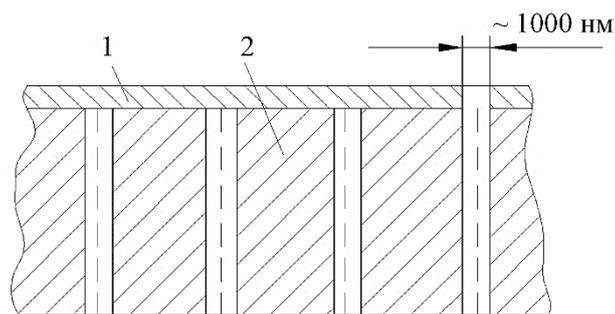


Рис. 9.5. Структура ацетилцеллюлозной мембраны:
1 – активный слой; 2 – поддерживающий слой

Мембраны должны обладать следующими качествами: высокой селективностью, большой удельной производительностью (проницаемостью), устойчивостью к действию среды, неизменностью характеристик в процессе эксплуатации, достаточной механической прочностью, низкой стоимостью.

Наибольшее распространение получили полимерные мембраны из ацетатцеллюлозы (для обратного осмоса) и керамические мембраны (для ультрафильтрации).

Некоторые соли, механические и коллоидные частицы могут забивать поры мембран, это можно предотвратить использованием стадий предварительной очистки.

Мембраны могут накапливать грязь. Поэтому их следует эксплуатировать в перекрестном потоке, т.е. вдоль поверхности мембраны всегда должен идти поток, который уносит отделенный материал, в связи с чем, наряду с фильтратом (пермеатом), образуется концентрат.

Обратноосмотические мембраны проницаемы для углекислого газа, который попадает в пермеат в тех же количествах, что и в исходной воде. Во избежание этого, рекомендуется применять декарбонизатор после модуля обратного осмоса.

Обратноосмотические мембраны неустойчивы к воздействию высоких температур. Поэтому необходимо обеспечить охлаждение воды, если она поступает на установку нагретой. Как результат – получение холодной воды, что увеличивает возможность микробной контаминации.

При обессоливании воды на поверхности мембраны увеличивается концентрация растворенных веществ. Это явление называется концентрационной поляризацией. Из-за повышения концентрации растворенных веществ у поверхности мембраны снижаются ее селективность и удельная производительность, что в итоге может стать фактором, лимитирующим проницаемость мембран, и привести к частичному их разрушению и модификации мембран. Поэтому для устранения явления концентрационной поляризации применяют способы, направленные на интенсификацию массопередачи от поверхности мембраны в объем исходного раствора

для устранения избыточной концентрации у ее поверхности. Эти способы включают перемешивание раствора, увеличение температуры, изменение конфигурации каналов мембраны.

Химическая очистка мембран является несложной процедурой и состоит в обеспечении рециркуляции кислотного, щелочного при необходимости и дезинфицирующего растворов.

Преимущества баромембранных технологий:

- стабильно высокое качество воды по взвесям, биологическим и органическим загрязнениям;
- вода, получаемая обратным осмосом, содержит минимальное количество общего органического углерода;
- система достаточно легко подвергается мойке, дезинфекции и очистке, не требует использования сильных химических реагентов и необходимости их нейтрализации.

Недостатки баромембранных технологий:

- применение обратного осмоса выгодно при высоком солесодержании (> 20 мг-экв/л);
- требует специальных дополнительных мероприятий: предочистка, дозирование ингибиторов, дегазация;
- значительное количество солевых стоков – концентрата;
- зависимость от температуры: мембраны работают в строгом диапазоне температур;
- стоимость заменяемых мембран и реагентов для их промывки (не реже 1 раза в месяц).

Контрольные вопросы

1. Объясните явление осмоса. В каких природных процессах он встречается?
2. Что такое осмотическое давление? Запишите формулу для расчета осмотического давления.
3. Объясните механизм обратного осмоса.
4. Сформулируйте классификацию баромембранных методов. Что положено в основу классификации?
5. Что такое микрофильтрация? Для каких целей она применяется?
6. Что такое ультрафильтрация? Для каких целей она применяется?
7. Для каких целей применяется обратный осмос?
8. Опишите структуру обратноосмотических мембран. Какими свойствами они должны обладать? Что такое явление концентрационной поляризации?
9. Назовите преимущества баромембранных технологий.
10. Назовите недостатки баромембранных технологий.

ГЛАВА 10. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Термические методы удаления растворенных газов

Удаление из воды растворенных в ней или образующихся в процессе ее обработки газов называется дегазацией. В обязательном порядке из воды удаляют углекислоту и кислород, являющиеся коррозионно-активными газами. Коррозионно-агрессивные газы попадают в исходную воду в результате длительного контакта с атмосферой или других физико-химических процессов. При обработке по схемам натрий-катионирования, водород-натрий-катионирования или натрий-хлор-ионирования вода дополнительно насыщается двуокисью углерода за счет разложения бикарбоната натрия при нагревании. Дегазации подвергается питательная вода контура станции, добавочная вода, восполняющая потери в контуре, подпиточная вода теплосети и питательная вода испарителей и паропреобразователей [23, 24].

Наибольшее распространение получили термические способы дегазации воды как наиболее эффективные, надежные и рентабельные. Термическая деаэрация – это процесс десорбции газа, при котором происходит переход растворенного газа из жидкости в пар. Термическая дегазация основана на законе Генри – Дальтона, который гласит, что концентрация растворенного в воде газа прямо пропорциональна парциальному давлению этого газа над водой.

Если нагреть воду до температуры насыщения, то над ее поверхностью парциальное давление водяного пара станет намного больше парциального давления любого газа, находящегося в воде. Это приведет к тому, что все газы покинут водный объем. Удаление газов при термической деаэрации происходит в результате их диффузии и дисперсного выделения. При этом должны быть созданы следующие условия перехода газов из воды в паровое пространство:

- увеличение площади поверхности контакта воды с паром для максимального приближения частицы потока деаэрируемой воды к поверхности раздела фаз. Это достигается дроблением потока деаэрируемой воды на струи, капли или пленки, а также при барботаже пара через толщу воды;
- повышение средней температуры деаэрируемой воды для снижения вязкости и поверхностного натяжения воды, а также увеличения диффузии газов. Вследствие этого для полного удаления газов из воды необходимо создать условия, при которых парциальные давления этих газов над поверхностью воды будут равны нулю, что возможно при кипении воды, т. е. при доведении ее до температуры насыщения при давлении в деаэраторе;

- быстрое отведение выделяющихся из воды газов. Если этого не делать, то при выделении газов будет повышаться их парциальное давление над поверхностью воды, что приведет к замедлению процесса деаэрации.

Концентрация газа в воде зависит от времени дегазации, с увеличением которого концентрация растворенного газа в ней уменьшается. Полного освобождения воды от растворенного газа в какой-либо реальный отрезок времени достичь невозможно, поэтому время, необходимое для дегазации, находят, задаваясь определенной конечной концентрацией растворенного в воде газа.

Десорбционный метод удаления кислорода реализуется в термических деаэраторах (рис. 10.1), в которых происходит нагрев воды паром до температуры ее кипения при одновременном равномерном разбрызгивании жидкости и удалении из нее растворенных газов.

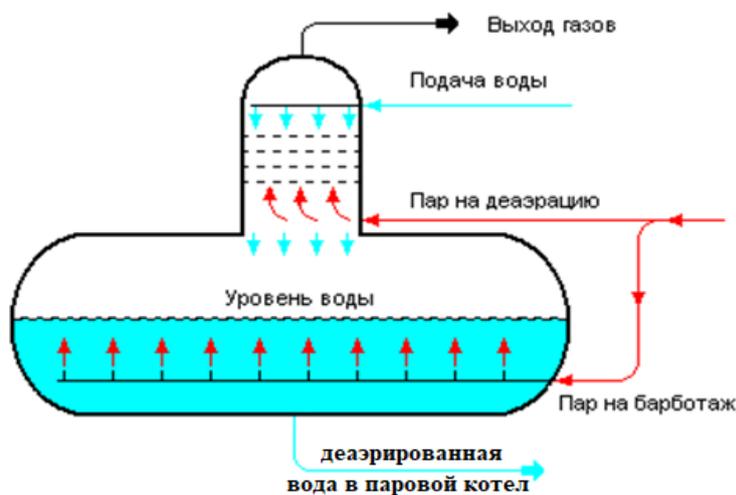


Рис. 10.1. Термический деаэратор

Удаление углекислоты производят в аппаратах, называемых *декарбонизаторами*, а сам процесс носит название *декарбонизации*. Кроме удаления углекислого газа в термическом деаэраторе происходит процесс разложения гидрокарбонатов со снижением карбонатной жесткости (щелочности) воды. Процессы выделения свободной углекислоты и разложения бикарбоната натрия взаимосвязаны. Термическое разложение бикарбоната натрия наиболее интенсивно происходит после того, как из воды практически будет удалена вся свободная углекислота. Следовательно, в деаэраторе должен быть обеспечен непрерывный отвод в паровое пространство выделяющейся из деаэрированной воды свободной углекислоты. Этот процесс зависит от скорости десорбции, которая и определяет время, необходимое для глубокого разложения бикарбоната натрия. Содержание в паре CO_2 замедляет термическое разложение

бикарбоната натрия, следовательно, в деаэратор необходимо подавать пар, не содержащий CO_2 , и, с другой стороны, требуется интенсивное удаление из него выделившихся газов, в том числе свободной углекислоты. Процесс разложения бикарбоната натрия происходит тем интенсивнее, чем выше температура и больше длительность пребывания воды в деаэраторе.

Термический метод обессоливания воды – метод дистилляции

Обессоливание воды дистилляцией – это старейший, хорошо освоенный, но энергоёмкий процесс, который используют на высокопроизводительных станциях и для сильноминерализованных вод (более 10 г/л). Метод дистилляции – это метод извлечения из раствора молекул H_2O , основанный на изменении их агрегатного состояния. При нагревании водных растворов молекулы воды приобретают энергию, превышающую силы молекулярного притяжения, и выносятся в паровое пространство. Когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению, вода начинает кипеть. Ионы и молекулы растворенных веществ, содержащихся в воде и находясь в гидратированном состоянии, не имеют такого запаса энергии и переходят в пар при невысоких давлениях в весьма незначительном количестве. Таким образом, организовав процесс кипения водных растворов, можно разделить растворитель (воду) и содержащиеся в ней примеси. Дистилляция (термическое обессоливание) реализуется в испарительных установках, в которых вода за счет получения теплоты от подводимого в нагревательную систему первичного пара превращается во вторичный пар, который затем конденсируется. Первичный пар обычно отбирается от паровой турбины. Вещества, загрязняющие воду, остаются в объеме испаряемой воды и удаляются из испарителя с отводимой (продувочной) водой. Дистиллят – конденсат вторичного пара – содержит лишь незначительное количество нелетучих примесей, поступающих в него за счет капельного уноса испаряемой воды (концентрата).

Для испарительных установок мгновенного вскипания, называемых также адиабатными или «флеш», не требуется высокое качество питательной воды, так как в этих установках процесс испарения воды при вскипании осуществляется без передачи теплоты через поверхность. Вскипание воды в камере испарения происходит за счет ее предварительного подогрева до температуры, превышающей на несколько градусов температуру насыщения. Так как температура насыщения непосредственно зависит от его давления, то при осуществлении вскипания при давлении ниже атмосферного (при вакууме определенной глубины) можно организовать работу испарителей рассматриваемого типа при температуре менее $100\text{ }^\circ\text{C}$, что снижает вероятность накипеобразования.

Преимущества метода термического обессоливания:

- минимальное количество реагентов и сброс солей в окружающую среду;
- высокое качество воды по взвесям;
- возможность получения отходов минимального объема, вплоть до сухих солей;
- возможность использования избыточного тепла;
- удаление из воды растворенных газов.

Недостатки метода:

- необходимость предподготовки;
- большие энергозатраты;
- большие капзатраты.

Опыт эксплуатации испарителей при питании солоноватыми или солеными водами показывает на серьезные затруднения, возникающие из-за быстрого образования накипи на теплопередающих поверхностях, снижения коэффициента теплопередачи и уменьшения эффективности работы испарителей.

Наращение плотного слоя кристаллических отложений происходит из пересыщенного раствора в результате роста существующих на поверхности кристаллов (первичное накипеобразование), а также вследствие адгезии и адсорбции тонкодисперсных частиц, уже образовавшихся в объеме испаряемой воды (вторичное накипеобразование).

Как правило, накипеобразование обоих видов протекает одновременно, однако возникновение кристаллического зародыша на микронеровностях поверхности требует меньшей затраты энергии, чем в толще воды, и поэтому более вероятно. Зародышевые кристаллы постепенно становятся видимыми невооруженным глазом. Формирование накипи на поверхности можно представить следующим образом: появление зародышевых кристаллов в углублениях микронеровностей металла; возникновение образований типа кораллового кустика; заполнение промежутков между разветвлениями «кустика» мелкими частицами твердой фазы, образовавшейся в растворе и транспортируемой к теплопередающей поверхности.

Методы борьбы с накипеобразованием в испарителях можно подразделить на физические, химические и физико-химические, кроме того, возможно использование для уменьшения накипеобразования специальных конструкций и материалов для испарителей.

Безреагентные методы

Метод контактной стабилизации основан на применении веществ стабилизаторов, на которых кристаллизуются накипеобразователи из воды.

Это происходит за счет того, что энергия образования кристаллов на нерастворенных частицах примеси меньше, чем энергия самопроизвольного возникновения центров кристаллизации. В качестве стабилизатора применяют дробленые материалы: известняк, мрамор, естественную накипь и песок, через фильтрующий слой которых циркулирует испаряемая вода. К безреагентным методам относят также магнитную и ультразвуковую обработку воды.

Химические методы

Стабилизацию подкислением применяют для предупреждения образования накипи карбоната кальция и гидроксида магния на теплопередающих поверхностях.

Для обработки воды предпочтительнее использовать соляную кислоту, так как серная кислота увеличивает содержание сульфат-ионов, что при нарушении дозировки может привести к выпадению сульфата кальция. Доза кислоты зависит от щелочности питательной воды, температуры процесса дистилляции и кратности упаривания и составляет обычно 70–90 % щелочности исходной воды. Передозировка кислоты может вызвать коррозию конструкционных материалов испарительной установки с водородной деполяризацией, в связи с чем необходим тщательный контроль за процессом дозирования.

Для подкисления можно использовать хлорное железо, при этом наряду с ионами водорода при гидролизе образуется взвесь гидроксида железа, частицы которого служат центрами кристаллизации накипеобразователей.

Физико-химические методы

В основе физико-химических методов лежит применение химических реагентов – поверхностно-активных веществ, вводимых в испаряемую воду в настолько малом количестве ($1\text{--}20\text{ мг/дм}^3$), что реакция их с ее примесями не играет существенной роли. Эффективность таких присадок обусловлена тем, что вследствие их большой поверхностной активности кристаллизация накипеобразователей на поверхности нагрева резко снижается. Поверхностно-активные вещества адсорбируются в виде мономолекулярной пленки на поверхности зародышевых кристаллов, либо препятствуя росту кристаллов, либо затрудняя адгезию их на поверхности.

В качестве антинакипинов используют производные лигнин-сульфоновой кислоты, полиакриловую кислоту, соли ЭДТК (трилон Б), танины, сульфанола, вещества ОП-10 и ОС-20, некоторые комплексообразователи, например, гексаметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_6$ и другие полифосфаты.

Конструктивные и технологические методы ограничения накипеобразования

Примером технологических методов ограничения накипеобразования может быть использование организованно удаляемого газа (газовой сдувки) испарителей для насыщения диоксидом углерода питательной воды. При термическом распаде бикарбонатов в газовую фазу, как известно, выделяется CO_2 . Смешивая его с водой в таком количестве, которое превышает равновесное значение, ей придают агрессивные свойства по отношению к карбонату кальция, что препятствует его выделению в подогревателях питательной воды. Следует учитывать, однако, что при избыточном содержании CO_2 в воде, снижающем рН, интенсифицируются коррозионные процессы конструкционных материалов.

Контрольные вопросы

1. Что такое дегазация? Какая вода должна подвергаться дегазации?
2. Объясните механизм термической дегазации. На каком законе основана термическая дегазация? Запишите формулу этого закона и объясните ее.
3. Какие условия должны соблюдаться для эффективного удаления газов из воды термическим способом?
4. Зарисуйте схему термического деаэрата и объясните принцип его работы.
5. Объясните механизм удаления углекислого газа и карбонатов в декарбонизаторе.
6. Что такое метод дистилляции? Для каких целей применяется? Опишите механизм действия этого метода.
7. Объясните принцип работы дистиллятора.
8. Перечислите и объясните преимущества метода термического обессоливания.
9. Перечислите и объясните недостатки метода термического обессоливания.
10. Перечислите и охарактеризуйте основные методы борьбы с накипеобразованием в испарителях.

ГЛАВА 11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВОДОПОДГОТОВКИ

Наиболее широко распространенные в мире методы очистки питьевой воды и отработанных водных растворов основаны на моделировании природных процессов – фильтрации, сорбции, ионного обмена. Однако установки, в которых реализованы указанные процессы, нуждаются в регенерации и периодической замене основного рабочего элемента: фильтров, сорбентов, ионообменных смол. Для очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей применяют электрохимические процессы. Теоретические расчеты показывают, что потенциальные возможности электрохимического кондиционирования воды (очистки, умягчения, опреснения, обеззараживания и т.д.) более чем в 100 раз превосходят фильтрационные, сорбционные и ионообменные методы по экономичности, скорости и качеству. Электрохимические процессы протекают на электродах при пропускании через очищаемую воду постоянного электрического тока. Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные компоненты при простой технологической схеме очистки, без использования химических реагентов. Основным недостатком этих методов является большой расход электроэнергии [23, 24].

Сущность процесса электролиза

Электрохимическая очистка воды основана на электролизе, сущность которого заключается в использовании электрической энергии для проведения процессов окисления и восстановления. Под действием электрического поля, которое создается электродами – проводниками, соединёнными с источником электрической энергии, происходит упорядоченное движение ионов в проводящих жидкостях. Катодом при электролизе называется отрицательный электрод, на котором происходит восстановление, анодом – положительный, реакция окисления. Положительные ионы – катионы – движутся к катоду, отрицательные ионы – анионы – движутся к аноду.

Достигая электродов, катионы получают от них недостающие электроны, а анионы отдают электроны, ионы становятся нейтральными атомами или молекулами. На границе раздела «электрод – раствор» происходит переход от электронной проводимости к ионной, причем прохождение тока через раствор сопровождается выделением на электродах продуктов электрохимических реакций. Реакция между ионом и электроном на границе раздела «электрод – раствор» определяет превращение электрической энергии в химическую (рис. 11.1).

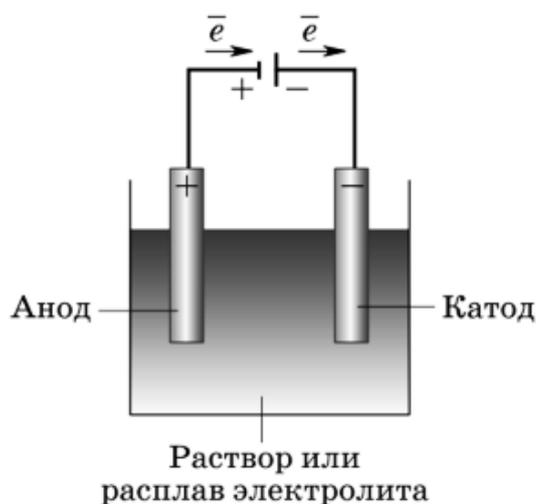


Рис. 11.1. Схема электролиза

В отличие от обычной гомогенной химической реакции, протекающей во всех точках объема раствора, где есть реагирующие вещества, электрохимическая реакция идет на границе раздела между электродом и раствором, т.е. является реакцией гетерогенной.

Электрохимические методы водоподготовки можно разделить на 3 группы.

Первая группа обеспечивает изменение физико-химических характеристик загрязнений с целью их обезвреживания или более быстрого извлечения из воды. К этой группе относятся электрохимическая деструкция, электрокристаллизация, электроокисление, электровосстановление. Из методов этой группы наиболее широко используется метод электрокоагуляции.

Вторая группа предназначена для концентрирования примесей в ограниченном объеме электролита без существенного изменения фазово-дисперсных или физико-химических свойств извлекаемых веществ. К этой группе относятся электрофлотация, электродиализ, электроосмос, электрофорез, электрофильтрование.

Третью группу составляют комбинированные методы, которые предполагают совмещение одного или нескольких методов превращения и разделения загрязнений в одном аппарате. Эта группа в основном применяется для очистки сточных вод.

При электролизе протекают окислительно-восстановительные процессы, обозначенные на рис. 11.2.

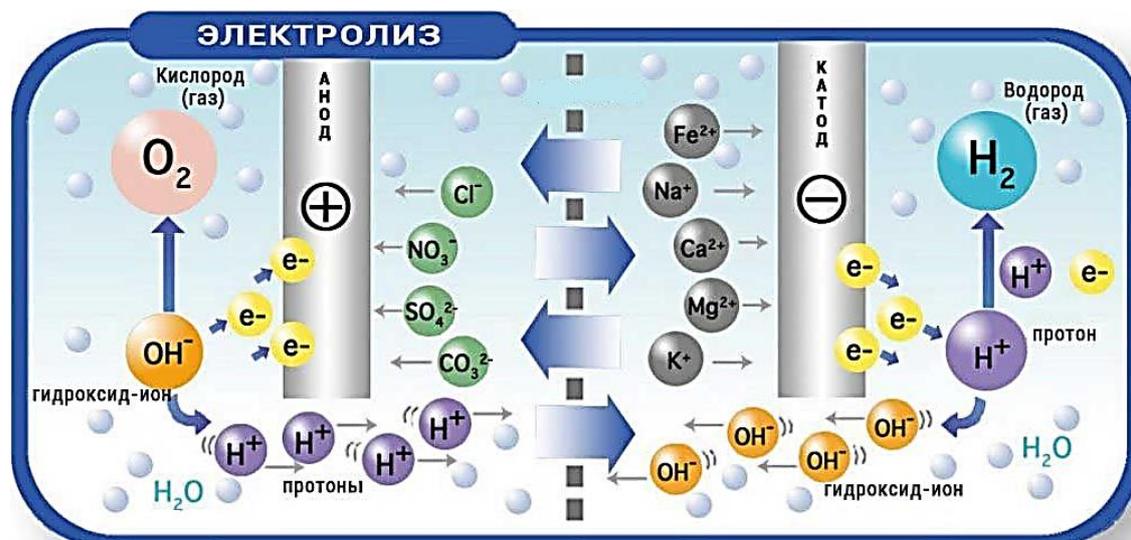


Рис. 11.2. Окислительно-восстановительные процессы при электролизе

1. На катоде:

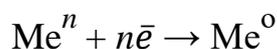
- Электролиз воды происходит по уравнению:



Выделяющиеся на катоде пузырьки H_2 способны транспортировать нерастворимые примеси из объема жидкости на ее поверхность – метод электрофлотации. Сущность данного метода очистки заключается в переносе вещества из объема жидкости на ее поверхность с помощью пузырьков газа, образующихся при электролизе воды. Газовые пузырьки поднимаются в жидкости, сталкиваются со взвешенными частицами, прилипают к ним и выносят их на поверхность жидкости. Основную роль в процессе флотации частиц выполняют, как правило, пузырьки, выделяющиеся с поверхности катода. Электрофлотацию часто применяют для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, пищевых предприятий, а также при разделении и уплотнении ила на биологических очистных сооружениях.

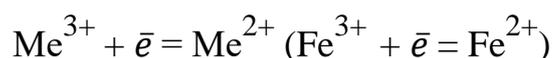
- На катоде также восстанавливаются металлы, но неодинаково. Так, надо вспомнить ряд напряжений металлов. Элементы от меди до золота, которые стоят правее водорода, имеют положительный электродный потенциал. Они полностью восстанавливаются на катоде. Элементы, стоящие после алюминия и до водорода, восстанавливаются вместе с ионами водорода. И наконец, от лития до алюминия включительно металлы не восстанавливаются, вместо них будут ионы водорода из воды превращаться в водород.

На катоде могут восстанавливаться тяжелые металлы из воды (свинец, олово, ртуть, медь, кадмий, хром, мышьяк) – очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов методом электрохимического восстановления. Катодное восстановление металлов происходит по схеме:

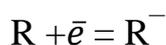


При этом металлы осаждаются на катоде и могут быть рекуперированы (от лат. – возвращение, получение обратно). Метод электрохимического восстановления особенно эффективен для обезвреживания хромсодержащих сточных вод с большими концентрациями Cr^{6+} (более 2 г/литр). При этом можно снизить концентрацию хрома в сточных водах на 3 порядка.

- Разряд ионов металла без выделения твёрдой фазы происходит по реакции:



- Разряд молекул органических соединений, которые превращаются в органический анион:



С дальнейшей нейтрализацией аниона с образованием продукта гидрирования:



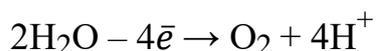
2. На аноде:

К аноду будут подходить отрицательно заряженные анионы (кислородсодержащих кислот, бескислородсодержащих кислот, OH^- , вода в растворах и сам металл анода может подвергаться окислению).

Ионы кислородсодержащих кислот и фторид-ион (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , F^-) в водном растворе электролизу не подвергаются, вместо них окисляются OH^- ионы воды.

Окисляются гидроксид-ионы и ионы бескислородных кислот (OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}).

Электролиз воды происходит по уравнению:

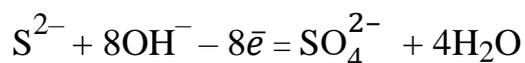
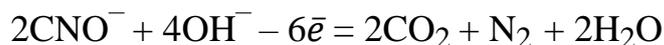
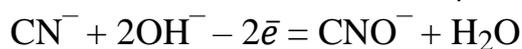
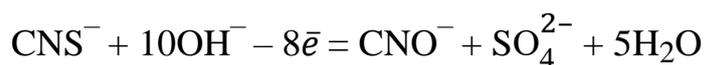


- Электрохимическое обеззараживание воды. При реализации электрохимических способов водоподготовки обеспечивается обеззараживание жидкости, так как электролиз водных растворов сопровождается образованием в объеме электролита сильных дезинфектантов. В качестве средства для дезинфекции воды наибольшее распространение получили хлор и его кислородные соединения. Электрохимическое производство хлора из растворов хлоридов приводит к образованию мощных бактерицидных агентов HClO и ClO^- – хлорноватистой кислоты и гипохлорит иона соответственно. Гипохлорит натрия обладает рядом ценных свойств. Его водные растворы не имеют взвесей и поэтому не нуждаются в отстаивании. Применение гипохлорита натрия для обработки воды не вызывает увеличения ее жесткости. Бактерицидный эффект раствора NaClO , полученного электролизом, выше, чем у других дезинфектантов, действующее начало которых – активный хлор. Примеры – образование на нерастворимых анодах газообразного O_2 и Cl_2 , а также возможно образование H_2O_2 , O_3 – веществ, которые являются сильными окислителями и обладают значительным запасом химической энергии в момент их появления.

- Если потенциал анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал ионов OH^- (а окислительно-восстановительная система OH^-/O_2 стоит в ряду напряжений сразу после меди), то происходит растворение металла анода. А если анод сделан из металла, который стоит после системы OH^-/O_2 , то этот анод будет нерастворимым (золото, платина, палладий, графит).

Метод электрокоагуляции основан на растворении металлических анодов из железа и алюминия, образующих нерастворимые гидроксиды, которые коагулируют коллоидные и мелкодисперсные примеси. Растворение в воде 1 г алюминия эквивалентно введению в воду 6,33 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, растворение 1 г железа – введению 2,9 г FeCl_3 или 3,58 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

- Окислительные процессы в прианодной области, приводящие к деструкции органических соединений до CO_2 , H_2O , N_2 , NH_3 с образованием обычно нетоксичных продуктов – анодное окисление. Метод используется для очистки сточных вод от цианидов, роданидов, аминов, спиртов, альдегидов, нитросоединений, сульфидов, меркаптанов, для обесцвечивания красителей.



• Анодное окисление и катодное восстановление в совокупности представляют метод электрохимической деструкции, который используется для очистки сточных вод. В результате процессов прямого электрохимического окисления или восстановления сточных растворов происходят деструктивные реакции загрязняющих компонентов до более простых и безвредных продуктов.

3. В объеме:

• направленное движение коллоидных частиц (они заряжены) и их концентрирование у поверхности электродов – электрофорез;

• поляризационная коагуляция коллоидных частиц;

• флотация пузырьками газов, полученных при электролизе;

• электрокорректировка pH и E , позволяющая изменить валентное состояние примесей воды, приводящая к их взаимодействию, изменению их фазово-дисперсионного состояния, что обеспечивает очистку воды от растворенных и коллоидных загрязнений;

• электроразряд, обеспечивающий разложение органических соединений и бактерицидный эффект.

Электродиализ

Электродиализом называется процесс удаления из раствора ионов растворенных веществ путем избирательного их переноса через мембраны, селективные к этим ионам в постоянном электрическом поле. В основе метода электродиализа лежат электролитическая диссоциация, т.е. растворение солей в воде с образованием ионных пар, направленное движение ионов в электрическом поле, а также селективность ионообменных мембран по отношению к ионам, имеющим заряды разных знаков.

Сущность метода заключается в использовании направленного движения ионов под действием электрического поля в соответствии со знаком их заряда – отрицательно заряженные (анионы) к аноду, положительные (катионы) – к катоду.

Если разделить электролизер на три отделения, в двух крайних разместить электроды (отделения называют электродными камерами)

и пропускать электрический ток, то концентрация солей в электродных камерах будет возрастать, а в среднем отделении – уменьшаться (рис. 11.3).

Схема электродиализа

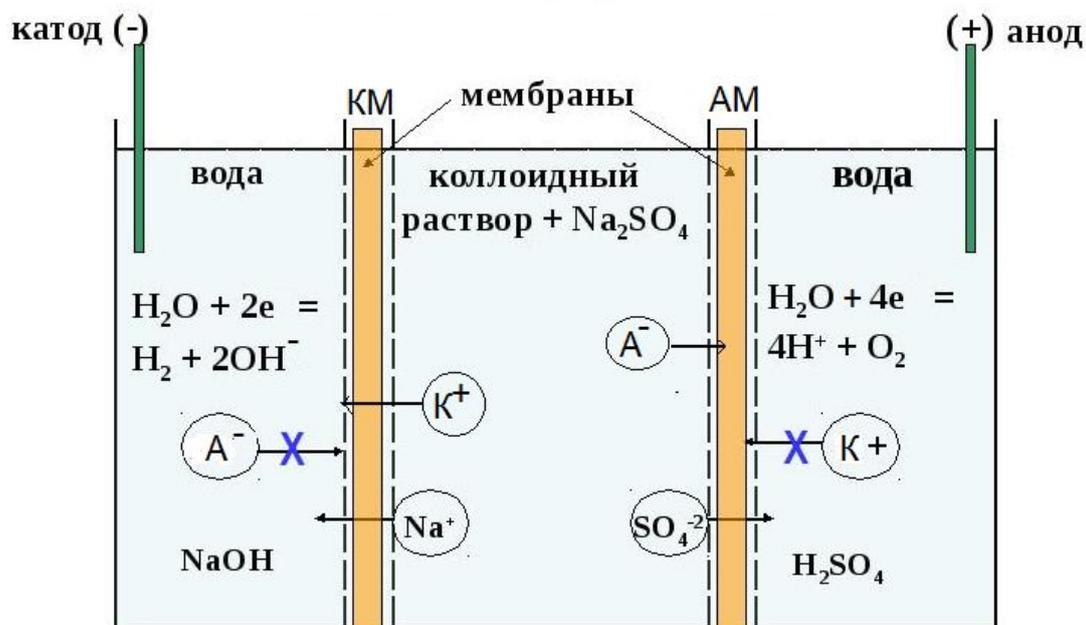
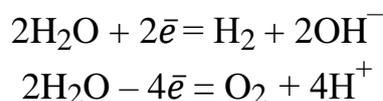


Рис. 11.3. Схема электродиализа

Для разделения камер электролизера-диализатора используют ионообменные мембраны, которые обладают способностью селективно пропускать ионы одного знака и препятствовать движению противоположно заряженных ионов. На электродах будут происходить электрохимические реакции восстановления и окисления воды – на катоде с выделением водорода, на аноде – с выделением кислорода:



В соответствии с уравнениями реакций раствор в катодной камере будет подщелачиваться, в анодной – подкисляться. Таким образом, из исходной воды получается три потока: обессоленная вода (дилюат), щелочной и кислый концентраты (католит и анолит).

В настоящее время используются многокамерные электролизеры с большим числом пар катионо- и анионообменных мембран (рис. 11.4).

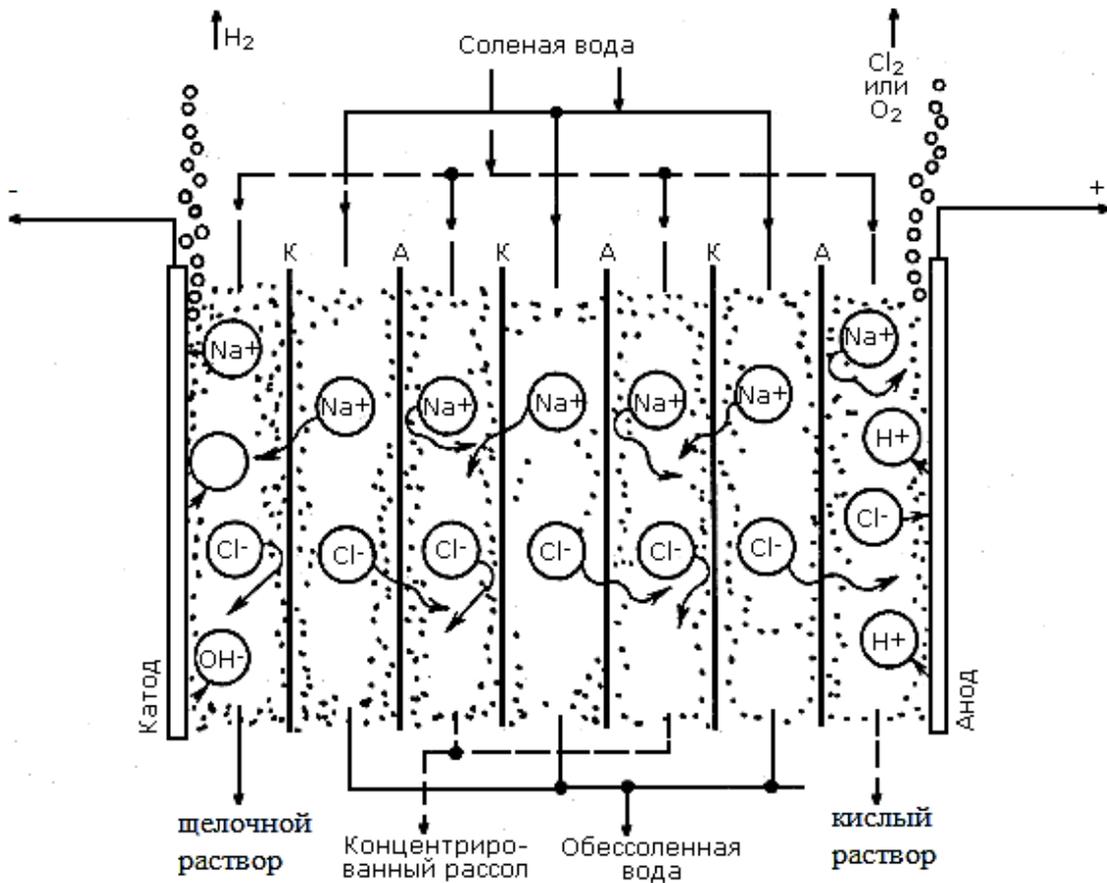


Рис. 11.4. Схема многокамерного электродиализатора

Установки представляют собой электролизеры, состоящие из 100–200 гидравлических камер, которые могут быть соединены последовательно или параллельно с горизонтальной или вертикальной циркуляцией воды. Под действием постоянного электрического тока ионы начинают двигаться к электродам. Селективность мембран создает условия, при которых из нечетных камер ни катионы, ни анионы не могут пройти в соседние камеры, вследствие того, что знак их заряда совпадает со знаком соответственно катионо- и анионообменных мембран. Поэтому в четных камерах происходит процесс опреснения, а в нечетных, наоборот, концентрация солей, в результате чего образуется рассол. Обессоленная вода и концентрированный раствор отводятся по соответствующим трубопроводам. Щелочной раствор из катодной камеры и кислый раствор из анодной камеры могут отводиться самостоятельно по отдельным линиям для дальнейшего использования или подсоединяться к линии рассола. В электродиализаторах применяются химически стойкие электроды из платинированного титана, оксидно-рутениево-титановые, реже – из нержавеющей стали или графита.

Организация процесса электродиализа

Электродиализ может быть однонаправленным (классическим) или обратимым. При однонаправленной схеме полярность приложенного постоянного напряжения и назначение камер (опресняющих и концентрирующих) остаются неизменными. Недостаток такой схемы – загрязнение поверхности мембран минеральными и неминеральными веществами, содержащимися в воде. При обратимом процессе происходит периодическое изменение полярности приложенного напряжения. Отсек, который вначале был опресняющим, при изменении направления тока становится концентрирующим, и наоборот. Так осуществляется очистка мембран от загрязнений. Особенность обратимого электродиализа – использование симметричных мембран, т.е. они работают одинаково в обоих направлениях, и сами аппараты электродиализа имеют симметричную конфигурацию [31].

Технологические особенности мембран

Мембрана – важнейший компонент электродиализа. Ионитовые мембраны представляют собой полиэлектролиты, т.е. хорошо набухающие пленки, несущие на полимерной матрице фиксированные положительные или отрицательные заряды. Эти заряды компенсируются эквивалентным числом не закрепленных в матрице ионов – противоионов. Передача ионов через мембрану осуществляется по эстафетному механизму. По селективности мембраны, пропускающие только катионы, называются катионообменными, анионы – анионообменными (рис. 11.5).

Кроме селективности, ионообменная мембрана должна обладать следующими свойствами: высокой электропроводимостью, химической и механической стойкостью в окислительных средах, стабильностью характеристик, большим сроком службы. Кроме того, ионообменная мембрана должна максимально ограничивать транспорт молекул воды в виде гидратной оболочки ионов. Толщина мембран, с одной стороны, должна быть минимальной, чтобы наименьшим было сопротивление электротоку, но в то же время она должна быть достаточной для механической прочности мембраны.

Расход электроэнергии при электродиализе составляет 1 Вт/л. Область применения электродиализа ограничивается солесодержанием растворов 0,5–1 г/л, так как при меньших концентрациях падает проводимость и уменьшается эффективность использования электроэнергии, а при больших – процесс становится экономически невыгоден вследствие существенного роста энергозатрат в пересчете на единицу объема очищаемой воды.

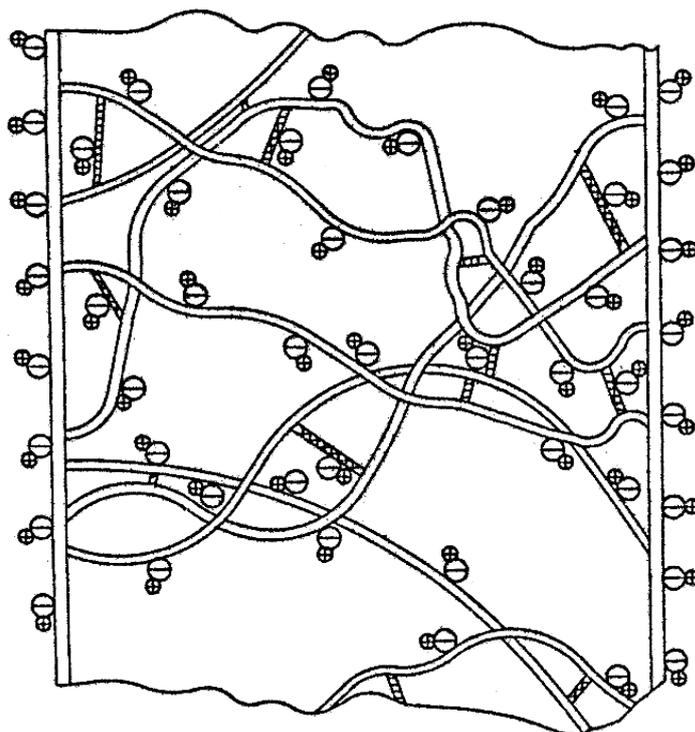


Рис. 11.5. Схема ионообменной мембраны

Очень важное свойство ионообменных мембран – способность к набуханию. При набухании молекулы воды вызывают диссоциацию ионогенных групп, и противоионы вместе с вошедшим в мембрану электролитом начинают переносить ток. Ненабухающие мембраны проводят ток в незначительной степени.

Условия применения метода

Мембраны требуют исходную воду определенной чистоты (очистка вод от взвешенных и коллоидных частиц).

Срок службы аппаратов примерно 10 лет.

Строгий диапазон температур воды на входе (как правило, 18–25 °С; возможно повышение температуры до 40 °С – в этом случае расход электроэнергии уменьшается примерно на 20–30 %).

Режим работы – непрерывный (нельзя выключать – засохнут).

Борьба с отложениями солей на поверхности мембран: переполюсовка электродов, периодическая отмывка кислотами и растворами комплексообразователей.

Электродеионизация

Электродеионизация – процесс, совмещающий в себе преимущества электродиализа и ионного обмена. Этот метод разработан для проведения глубокого обессоливания воды и использования как альтернатива ионообменным технологиям. Сущность электродеионизации заключается в том, что ионообменную смолу помещают в камеры электродиализного аппарата для увеличения глубины обессоливания (рис. 11.6).

Основной недостаток электродиализа заключается в трудности достижения глубокой степени обессоливания воды. В дилуатных камерах электродиализной ячейки при низких концентрациях ионов солей прекращается перенос заряда, и достигнуть меньшей концентрации солей практически невозможно. Однако если в дилуатные камеры поместить зерна катионита и анионита, то ионы будут двигаться значительно быстрее через частицы ионообменных смол, обладающих высокой электропроводностью, чем через воду с низким содержанием солей.

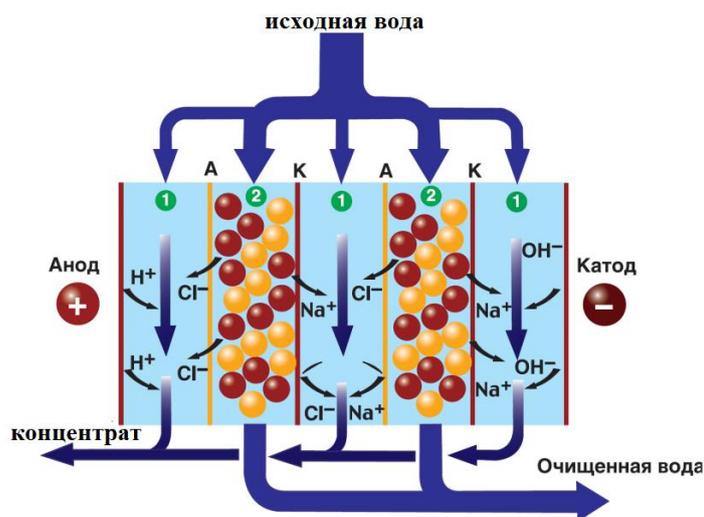


Рис. 11.6. Схема электродеионизации

При попадании воды в камеры, заполненные ионитом, катионы и анионы солей будут обмениваться на ионы H^+ и OH^- , при этом катионы и анионы переходят в иониты, а ток переносится ионами H^+ и OH^- . На выходе из камеры — химически обессоленная вода, как после метода Н-катионирования, ОН-анионирования (рис. 11.7).

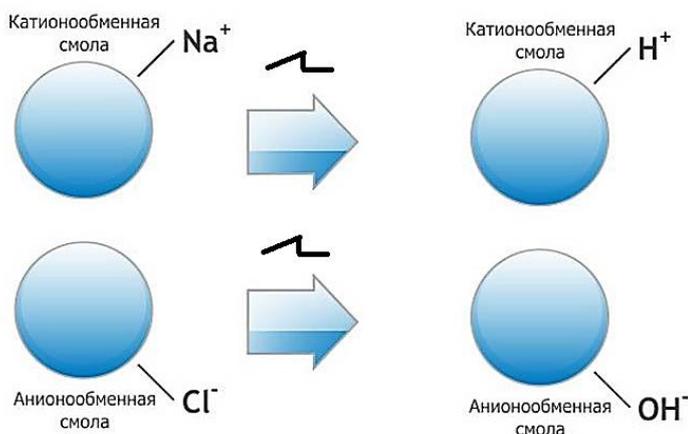


Рис. 11.7. Регенерация ионита при электродеионизации

В электрическом поле происходит диссоциация молекул воды на ионы H^+ и OH^- . Затем под действием электрического поля осуществляется регенерация ионитов, т.е. обмен ионов H^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , а OH^- на анионы Cl^- и SO_4^{2-} . Переходящие в раствор ионы солей, двигаясь в электрическом поле, направляются в камеры рассола, как в случае «классического» электродиализа.

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

Еще одним преимуществом электродеионизации является отсутствие применения реагентов (кислот и щелочей) для регенерации ионообменных фильтров. Поэтому электродеионизация является малосточным методом.

Контрольные вопросы

1. Что такое электролиз? Объясните процессы, происходящие при электролизе.
2. На какие группы разделяются электрохимические методы очистки воды? Перечислите методы, относящиеся к каждой группе.
3. Какие процессы происходят на катоде при электролизе очищаемых растворов?
4. Какие процессы происходят на аноде при электролизе очищаемых растворов?
5. Какие процессы происходят в объеме очищаемых растворов?
6. Что такое электродиализ? Объясните принцип электродиализной очистки водных растворов.
7. Объясните устройство ионообменных электродиализных мембран.
8. Что такое электродеионизация? Объясните механизм электродеионизации для очистки водных растворов.
9. Перечислите преимущества электрохимических методов водоподготовки.
10. Перечислите недостатки электрохимических методов водоподготовки.

ГЛАВА 12. СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

Основные проблемы, возникающие при эксплуатации водопроводных систем, – накипеобразование, коррозия и микробиологические обрастания. Поэтому стабильность воды при использовании ее в качестве теплоносителя – один из основных показателей. Стабильной называют воду, не вызывающую коррозии поверхности металла, с которым она соприкасается, и не выделяющую на этих поверхностях осадков карбоната кальция. Агрессивное действие воды при очистке объясняется нарушением в ней карбонатного равновесия. Вода при этом становится нестабильной, т.е. способной растворять защитные пленки на внутренней поверхности трубопроводов в результате появления в воде агрессивной угольной кислоты. При «оголении» поверхности усиливается электрохимическая коррозия, которой благоприятствует присутствие растворенных в воде кислорода и сероводорода. Вода обогащается продуктами коррозии, ухудшающими ее качество. Из металлов наибольшему разрушению подвержено железо. Обесцвеченную и осветленную в очистных сооружениях воду нельзя считать удовлетворительной по качеству, если она, проходя по трубам, приобретает окраску или образует осадок. Нарушение стабильности воды может быть вызвано наличием растворенной угольной кислоты, сероводорода или кислорода, низким значением рН, перенасыщенностью воды карбонатом кальция или гидроксидом магния, повышенной концентрацией сульфатов и (или) хлоридов. Оценка коррозионно-опасных и накипеобразующих свойств воды основана на рассмотрении карбонатного равновесия, с учетом влияния температуры воды и общей минерализации [14, 15].

Основные проблемы, возникающие при эксплуатации водопроводных систем:

1. Загрязнение системы.

Загрязнению водопроводных систем способствуют:

– вещества в виде суспензий: пыль, глина, песок и т.д., которые могут формировать осадки в зонах замедленной циркуляции или трубах небольшого диаметра;

– вещества, образующие коллоидные системы: их коагуляция происходит при повышенной температуре. Зачастую это основная причина загрязнения водопроводных сетей;

– наибольшую опасность представляют собой продукты метаболизма живых организмов, водоросли и бактерии, вырабатывающие жирные кислоты, очень клейкие вещества, адсорбирующие, в свою очередь, имеющиеся частицы и формирующие суспензии. Простого повышения температуры достаточно,

чтобы произошла их коагуляция с образованием студенистой вязкой массы. Жизнедеятельность сульфатовосстанавливающих анаэробных бактерий вызывает биологическую коррозию (последствия – вплоть до образования свищей). Различные типы минеральных и органических загрязняющих веществ нередко объединяются или взаимно адсорбируются и образуют или «слизь» в виде вязкой массы, почти повсеместно встречающейся в теплообменниках. Неблагоприятные последствия этого явления таковы:

- одновременное загрязнение теплообменников, трубопроводов и охлаждающих устройств, приводящее к уменьшению пропускной способности и эффективности охлаждения;

- возникновение отложений, чреватое коррозией при «дифференцированной аэрации»;

- вероятность коррозии биологического типа.

2. Отложения на стенках.

Образование отложений связано с осаждением кристаллов на металлической поверхности с образованием прочно удерживаемой корочки.

Карбонат кальция – это первая соль, которая может выпасть в осадок в воде согласно реакции:



Сульфат кальция. При повышении температуры растворимость этой соли сначала увеличивается, потом достигает максимума при температуре 40 °С, а затем уменьшается. Образовавшись, сульфат кальция с трудом поддается растворению в воде, циркулирующей по трубопроводам сети.

Диоксид кремния. Содержащие кремний отложения очень тверды, прочно держатся и являются сильными теплоизоляторами.

Индексы стабильности воды

Практически равновесие бикарбоната кальция с диоксидом углерода регулируется сложными законами, и его нарушение приводит к началу таких химических реакций, как растворение карбоната кальция или выпадение этой соли в осадок. Чтобы поддержать в растворе заданную концентрацию бикарбоната кальция, в воде должно содержаться в растворенном состоянии соответствующее количество равновесного CO_2 . В соответствии с ГОСТ 3313-86, стабильной считается вода, которая не выделяет и не растворяет осадка карбоната кальция. Это свойство воды характеризуется показателями стабильности C_1 и C_2 :

$$C_1 = \frac{\text{Щ}_и}{\text{Щ}_н},$$

где $\text{Щ}_и$ – щелочность исходной воды, ммоль/л; $\text{Щ}_н$ – щелочность воды после насыщения ее карбонатом кальция, ммоль/л;

$$C_2 = \text{pH}_и / \text{pH}_н.$$

Здесь $\text{pH}_и$ – значение pH исходного раствора; $\text{pH}_н$ – значение pH раствора, насыщенного карбонатом кальция. При значениях C_1 и C_2 , равных единице, вода стабильна. Если C_1 и C_2 меньше 1, вода агрессивная (тенденция к коррозии). В случаях, когда C_1 и C_2 больше 1, вода способна к отложению карбоната кальция. Были предложены несколько методов определения стабильности воды: Тильманса, Ланжелье (диаграмма Гувера), Галлопэ, Франкуина и Марекко, Леграна и Пуарье и др. Из них наиболее широкое распространение получил метод Ланжелье (представленный графически Гувером и впоследствии модифицированный Апельциным). Индекс Ланжелье позволяет судить только о поведении воды по отношению к карбонату кальция, т.е. к бетону и другим подобным материалам. Судить по этому индексу о поведении воды по отношению к металлам неправомерно. Индекс Ланжелье (J), или индекс насыщения воды карбонатом кальция, показывает преобладающие тенденции воды к накипеобразованию или коррозии:

$$J = \text{pH}_{\text{изм}} - \text{pH}_{\text{нас}},$$

где $\text{pH}_{\text{изм}}$ – измеренное значение pH исходного раствора; $\text{pH}_{\text{нас}}$ – водородный показатель в условиях насыщения воды карбонатом кальция, определяемый в зависимости от значений содержания в воде кальция, общей щелочности, общей минерализации и температуры воды. При значении $J = 0$ вода стабильна; $J < 0$ – вода агрессивная (тенденция к коррозии, защитная карбонатная пленка не образуется); $J > 0$ – возможны карбонатные отложения. Для определения коррозионности воды по отношению к стали (чугуну) используется индекс Ризнера (ИР), или индекс стабильности воды, который в настоящее время – наиболее представительный из числа индексов, учитывающих карбонатное равновесие, он равен:

$$\text{ИР} = 2\text{pH}_{\text{нас}} - \text{pH}_{\text{изм}}.$$

Характеристики воды по индексу Ризнера: ИР = 4–5 – интенсивные карбонатные отложения; ИР = 5–6 – слабые карбонатные отложения; $6 < \text{ИР} < 7$ – близко к равновесию или слабая коррозия стали, чугуна;

ИР = 7,0 – 9,0 – сильная коррозия; ИР > 9,0 – недопустимая коррозия. Индекс Ризнера применяется при содержании кислорода в воде не менее 4–5 мг/л – без растворенного в воде кислорода защитная карбонатная пленка не образуется. ИР дает лишь общие представления о направленности коррозионных процессов и процессов образования в воде карбонатных отложений, но не учитывает влияния некоторых важных параметров, таких, например, как наличие ионов Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , различных загрязнений и т.д. Индекс Ланжелье более информативен при определении стабильности воды в системах с малой скоростью потока, например, в отстойниках, осветлителях, резервуарах. Индекс Ризнера применим преимущественно для систем, где скорость потока достаточна для предотвращения осаждения частиц – не менее 0,5 м/с. Стабилизационную обработку воды необходимо проводить при отрицательном индексе стабильности более 8 мес. в году и при положительном индексе стабильности (более 0,5) – в течение 8–10 мес.

Влияние некоторых показателей качества воды на ее стабильность

Стабильность воды – углекислотная коррозионная опасность или возможность образования карбонатных отложений – определяется также и по другим показателям. Взаимозависимость водородного показателя и карбонатной жесткости показана на рис. 12.1.

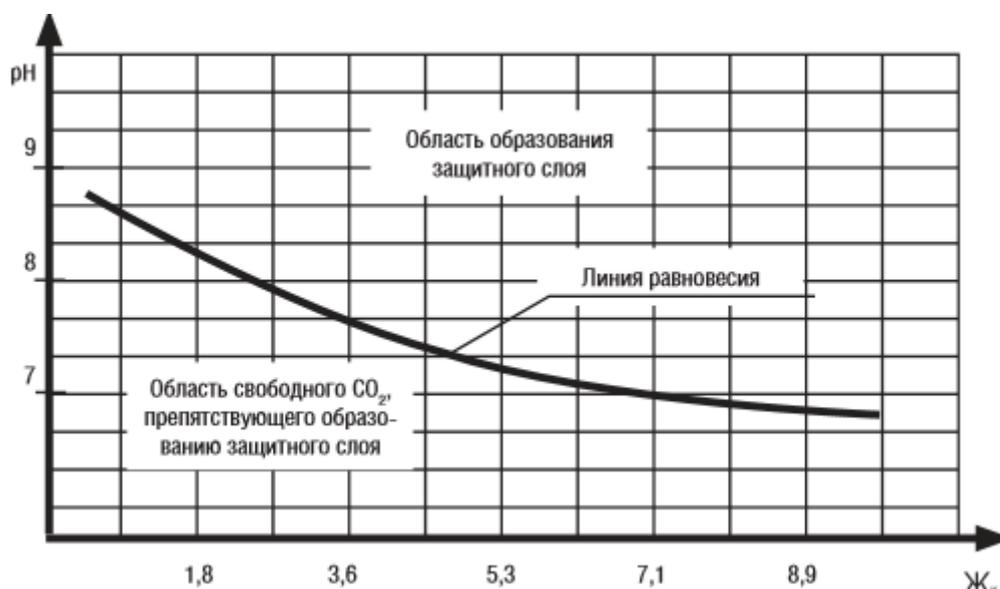


Рис. 12.1. Зависимость pH от карбонатной жесткости

Если в воде дополнительно содержится кислород, то скорость коррозии увеличивается. При минерализации воды более 500 мг/л неизбежна электрохимическая коррозия металлов и сплавов. При содержании в воде хлоридов (Cl^-) более 150 мг/л будет протекать коррозия, вплоть до сквозной. При содержании в воде железа (Fe) более 0,20 мг/л и марганца (Mn) более

0,1 мг/л возможно образование соответствующих отложений, под которыми может начаться подшламовая коррозия. Усилению коррозии способствуют также наличие в воде сероводорода и при определенных условиях жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих анаэробных бактерий.

Коррозионную опасность и вообще стабильность воды необходимо определять установкой индикаторов в трубопровод или аппарат. В отсутствие экспериментального определения правильное представление о возможной коррозии дает совместный учет всех описанных выше показателей.

Параметры, оказывающие основное влияние на коррозию:

– низкое значение рН, при котором скорость коррозии возрастает. Резкое уменьшение скорости при рН > 10 связано с образованием на стали защитных гидроксидных пленок железа;

– хлориды и сульфаты, являющиеся одним из наиболее важных факторов, определяющих интенсивность локальной коррозии металла;

– кислород и углекислота, увеличивающие скорость коррозии;

– солесодержание – присутствие в воде растворенных солей, способствующих коррозии, т.е. увеличивающих удельную электропроводимость воды;

– повышение температуры, которое ускоряет коррозию;

– наличие сероводорода, что способствует развитию коррозии, он возникает при определенных условиях в результате жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих анаэробных бактерий;

– состояние поверхности, поскольку процесс коррозии включает этап образования гальванических элементов, а наличие всякой неоднородности способствует появлению анодов и катодов;

– контакт различных металлов приводит к образованию электрохимической гальванической пары, где менее благородный металл становится анодом и подвергается коррозии;

– общая жесткость и щелочность оказывают эффект ингибирования на процессы коррозии.

Абсолютное значение каждого из указанных параметров и их сочетание определяют агрессивность воды по отношению к металлу.

Стабилизационная обработка воды при отрицательном индексе стабильности

Стабилизационная обработка воды при отрицательном индексе стабильности заключается в ее подщелачивании, фильтровании через мраморную крошку или магномассу или удалении оксида углерода (IV) аэрированием.

Подщелачивание

В качестве подщелачивающих агентов используются едкий натр, известь, кальцинированная сода. Указанные реагенты вводят дозированием в очищенную воду пропорционально ее расходу. Реагенты связывают оксид углерода по реакциям:



При *фильтровании* воды через мраморную крошку (CaCO_3), полуобожженный доломит – магномассу ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) или обожженный магнезит ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgO}$) проводят связывание углекислоты с образованием бикарбонатов кальция и магния. В результате обработки воды магномассой общая щелочность и общая жесткость воды увеличиваются на 0,031 ммоль/л на 1 мг/л связываемой углекислоты. Скорость фильтрования через мраморную крошку – до 10 м/ч, через магномассу – до 20 м/ч. Скорость фильтрования зависит от температуры и щелочности воды, а также от концентрации оксида углерода (IV). Содержание железа в поступающей к фильтру воды не должно быть более 0,5 мг/л. Для связывания 1 мг оксида углерода (IV) расходуется 2,3 мг мрамора или 1,1 мг магномассы, что требует периодического пополнения фильтров загрузкой.

Стабилизационную обработку воды в магномассовых фильтровальных установках для систем горячего водоснабжения следует предусматривать в том случае, когда вода, подаваемая в систему горячего водоснабжения, более четырех месяцев в году имеет отрицательный индекс насыщения ($J < 0$), а концентрация кислорода в воде в течение этих же четырех месяцев – не менее 2 мг/л.

Стабилизационная обработка при положительном индексе насыщения

При положительном индексе насыщения воду стабилизируют подкислением серной или соляной кислотой, обработкой фосфатами.

Подкисление

Добавление кислоты приводит к переходу карбонатной жесткости в некарбонатную:



Кислота должна вводиться в стехиометрическом количестве. При ее недостатке – выпадение осадка, при избытке – коррозия оборудования. При подкислении в дополнение к разрушению потенциального накипе-

образователя $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ выделяется CO_2 , который стабилизирует оставшуюся часть гидрокарбоната кальция. Процесс подкисления нежелателен при большой щелочности добавочной воды, так как при этом значительно повышается концентрация сульфатов и возникает опасность образования отложений сульфатов (CaSO_4).

Фосфатирование

Фосфаты относятся к реагентам, связывающим соли жесткости в малорастворимые соединения. Наиболее часто в промышленности применяют тринатрийфосфат, гексаметафосфат и триполифосфат. В основе действия тринатрийфосфата (Na_3PO_4) лежит перевод накипи в шлам. Реагент формирует в воде малорастворимый ортофосфат кальция, который, адсорбируясь на гранях кристаллов карбоната кальция, вызывает изменение их формы и препятствует агломерации первичных агрегатов. В результате вместо накипи образуется рыхлый, легко удаляемый шлам. Гексаметафосфат ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) обладает поверхностно-активными свойствами и адсорбируется на поверхности зародышей кристаллов карбоната кальция в виде пленки гексаметафосфата кальция и натрия. Пленка препятствует росту микрокристаллов, т.е. тормозит рост кристаллов повышением их растворимости. Триполифосфат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) в воде разлагается с выделением тринатрийфосфата. Гексаметафосфат и триполифосфат относятся к так называемым кислым фосфатам. Поэтому их целесообразно применять лишь при наличии в воде свободной щелочи (NaOH) или одновременном введении в воду соды (NaHCO_3 или Na_2CO_3). Защитное действие фосфатов ограничивается карбонатной жесткостью 5,5–6,0 ммоль/л. При добавлении фосфатов меньше, чем содержание кальция, магния и железа, появляются труднорастворимые фосфатные комплексы этих элементов. Они образуют плотную пленку, которая предотвращает непосредственное соприкосновение воды с металлом, защищая его от коррозии.

Комплексоны

Комплексоны называют группу органических соединений, которые способны образовывать устойчивые комплексные соединения с катионами металлов. Применение комплексонов для стабилизационной обработки воды позволяет решить ряд задач:

- стабилизирование насыщенных растворов;
- ингибирование коррозии;
- удаление отложений накипи и продуктов коррозии с поверхности теплообменного оборудования.

В последние годы широкое распространение получили органические фосфонаты (производные фосфоновой кислоты) и композиции на их основе. Ингибирование процесса солеотложения с помощью фосфонатов основано на пороговом эффекте: при малых концентрациях фосфонаты тормозят процесс образования зародышей кристаллов карбонатов солей жесткости, и, таким образом, происходит стабилизация насыщенных растворов солей жесткости и железа и предотвращение их распада и появления осадков. Фосфонаты эффективны для предотвращения осадкообразования таких малорастворимых веществ, как карбонаты, сульфаты и фосфаты кальция. Пороговый эффект изменяется в зависимости от природы осадка и ингибитора. Концентрация ингибитора колеблется в пределах 0,25–2,0 мг/л. Защитное действие фосфонатов как ингибиторов коррозии усиливается в присутствии ионов металлов: цинка, кадмия, марганца, никеля, кобальта. Соединения оксиэтилидендифосфонофой кислоты (ОЭДФ) с цинком – активные ингибиторы коррозии – ОЭДФЦ. Механизм защитного действия этого ингибитора объясняется его адсорбцией на поверхности металла и образованием защитного слоя труднорастворимых смешанных комплексных соединений цинка и железа с ОЭДФ, а также $Zn(OH)_2$.

Основные ограничения применения фосфонатов: щелочность – не более 7 ммоль/л; pH – не более 8,5; железо (общее) – не более 0,5 мг/л; температура – до 130 °С.

Технология проведения стабилизационной обработки воды кислотой, щелочью, фосфатами и комплексонами, практически одинакова и заключается в пропорциональном дозировании реагентов в обрабатываемую воду. Расходы рекомендованы разработчиками и изготовителями реагентов (кроме кислотной обработки) и зависят от состава обрабатываемой воды, целей ее применения и вида систем.

Водно-химический режим

Водно-химический режим (ВХР) – это комплекс мероприятий, обеспечивающих оптимальные физико-химические характеристики теплоносителя с целью повышения надежности и безопасности работы энергетического оборудования [9].

Задачами водно-химического режима на ТЭС являются:

- предотвращение образования отложений на поверхностях оборудования;
- защита от коррозии оборудования ТЭС.

Организация ВХР – это коррекционная обработка питательной и котловой воды, т.е. дозирование в нее небольшого количества соответствующих реагентов, приводящих качество воды в соответствие с нормальными показателями; в результате удаляются незначительные остаточные загрязнения.

Водно-химические режимы подразделяются на гидразинно-аммиачный, гидразинный, кислородно-аммиачный, нейтрально-кислородный [12].

Основа ВХР – это постоянный химический контроль. Определение количества и состава отложений, взятых во время остановов оборудования с вырезанных образцов труб экранов, пароперегревателей, снятых с рабочих и направляющих лопаток турбин позволяет судить об эффективности ведения водного режима за предшествующий период [25].

Коррекция ВХР – это комплекс мероприятий, направленных на обеспечение и поддержание регламентированных качества и состава пара и воды с целью повышения надежности и экономичности работы оборудования в части зависящей от коррекции ВХР.

Основными объектами, к которым применяется понятие «коррекция ВХР», являются ТЭС с барабанными и с прямоточными котлами. Кроме того, это понятие применяется к теплосетям и объектам со вспомогательным оборудованием: система охлаждения конденсаторов турбин, система водяного охлаждения статоров, водогрейные котлы и др.

Виды ВХР применительно к основному оборудованию (т.е. к ТЭС с прямоточными и барабанными котлами):

- традиционный для барабанных котлов режим с вводом гидразина и аммиака в питательную воду и с вводом фосфатов в котловую воду;

- получивший распространение на ТЭС с прямоточными котлами нейтрально-кислородный режим (НКВР) с вводом в теплоноситель кислорода или других окислителей в условиях поддержания очень чистой в отношении других примесей (кроме вводимого окислителя) воды;

- получивший не меньшее распространение на ТЭС Украины с прямоточными котлами кислородно-аммиачный режим (КАВР), где наряду с вводом окислителя в теплоноситель добавляются также небольшие дозы аммиака;

- полиаминные режимы – эпураминный, хеламинный, акваминный – применяемые в последние годы на некоторых ТЭС с барабанными котлами и характеризующиеся вводом в питательную (реже в котловую) воду смеси многоатомных аминов;

- режим без ввода корректирующих реагентов.

Кислород (или другой окислитель) здесь играет двоякую роль: с одной стороны, он интенсифицирует процессы коррозии, с другой – создает на поверхности металла защитную окисную пленку, блокирующую коррозионный процесс. В условиях высокой электропроводности воды превалирует первый процесс, в условиях чистой воды – второй. На этом и основана идея режима НКВР (нейтрально-кислородного режима), а именно: создается очень чистая вода и в нее вводится кислород (или другой окислитель).

Углекислота, поступающая в пароводяной цикл через различные воздушные неплотности оборудования, а также и за счет разложения карбонатов солей, поступающих в основном с добавочной водой, приводит

к понижению показателя рН воды. Низкое значение рН воды усиливает процессы коррозии за счет взаимодействия водородных ионов с металлом, а также за счет снижения защитных свойств окисной пленки на поверхности металла. Вследствие этих свойств, уголекислота всегда является фактором усиления коррозии. Из-за того, что многие наши ТЭС не могут справиться с этим фактором (т.е. обеспечить в пароводяном цикле очень низкое содержание соединений уголекислоты), возникла идея прибавить к НКВР небольшие дозы аммиака для повышения рН воды. При этом, вместе с повышением рН, возрастает и электропроводность воды, что действует в направлении, противоположном применительно к идее НКВР. Таким образом, КАВР – это в определенной мере испорченный НКВР. Однако в силу того, что НКВР требует высокой культуры эксплуатации, при которой он может быть достижим и стабильно обеспечен, многие ТЭС с прямоточными котлами перешли на КАВР. Главное преимущество КАВР против гидразинно-аммиачного режима для ТЭС с прямоточными котлами связано с необходимостью удаления всех примесей воды, включая дозируемый аммиак, на блочной обессоливающей установке. В связи с тем, что дозы аммиака при ведении КАВР в несколько раз меньше, чем в обычном гидразинно-аммиачном режиме, то, соответственно, и в несколько раз снижается ионообменная нагрузка на блочную обессоливающую установку (т.е. БОУ работают дольше без останова на регенерацию ионообменных фильтров).

Гидразинно-аммиачный режим ТЭС с барабанными котлами характеризуется вводом в теплоноситель (в основном в питательную воду) аммиака в целях повышения рН воды и нейтрализации воздействия уголекислоты, а также вводом гидразина с целью снижения содержания остаточного кислорода после деаэраторов питательной воды. Благодаря воздействию высокого значения рН, замедляются коррозионные процессы стали и медных сплавов. Однако аммиак, помимо способности к повышению рН аминированной воды, обладает также способностью специфического коррозионного воздействия на медные сплавы (в химической терминологии это объясняется тем, что он является комплексообразователем по отношению к ионам меди и, тем самым, способствует их переходу в водный раствор). Поэтому доза аммиака при ведении гидразинно-аммиачного режима ограничивается поддержанием в питательной воде его содержания на уровне, не превышающем 1 мг/кг.

Традиционным спутником гидразинно-аммиачного режима ТЭС с барабанными котлами является фосфатный режим котловых вод, который характеризуется вводом фосфатов в котловую воду с целью перевода солей жесткости в форму неприкипающего к поверхности экранных труб шлама, а также с целью регулирования рН котловых вод. При небольшом

содержании солей жесткости в питательной воде взамен фосфатов или в дополнение к ним используют щелочь (NaOH) для регулирования рН котловой воды. В особенности это характерно для зарубежных ТЭС с барабанными котлами сверхвысокого давления (более 160 кгс/см^2).

За последние годы на ТЭС с барабанными котлами заметное применение получили так называемые полиаминные режимы. Общая идеология использования этих режимов заключается во внедрении двойного воздействия на процессы ВХР высокомолекулярных аминов: связывание в растворимые комплексы накипеобразующих примесей (железо, жесткость, медь) и образование на поверхности металла защитной пленки полиаминов, блокирующей коррозионный процесс.

С бескоррекционным режимом, вернее с режимом без ввода корректирующих реагентов в питательную воду, можно столкнуться на ТЭС, например, с алюминиевой градирней Геллера – Фарго. В отличие от стальных сплавов, алюминий подвергается усиленной коррозии как при понижении рН воды относительно нейтрального уровня, так и при повышении значения рН воды. По этой причине аммиак и гидразин в питательную воду не вводятся.

Контрольные вопросы

1. Что такое стабильная вода? Что такое агрессивная вода?
2. Перечислите и охарактеризуйте основные проблемы, возникающие при эксплуатации водопроводных систем.
3. Перечислите и охарактеризуйте факторы развития коррозии.
4. Какие методы относятся к стабилизационной обработке воды с отрицательным индексом стабильности? Охарактеризуйте их.
5. Какие методы относятся к стабилизационной обработке воды с положительным индексом стабильности? Охарактеризуйте их.
6. Что такое водно-химический режим? Каковы его задачи?
7. Что такое гидразинно-аммиачный ВХР? Перечислите его преимущества и недостатки. Где применяется?
8. Что такое нейтрально-кислородный ВХР? Перечислите его преимущества и недостатки. Где применяется?
9. Что такое кислородно-аммиачный ВХР? Перечислите его преимущества и недостатки. Где применяется?
10. Что такое полиаминный ВХР? Перечислите его преимущества и недостатки. Где применяется?

ГЛАВА 13. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Значение комплексных соединений для различных областей техники очень велико. Способность веществ образовывать комплексные соединения используется для разработки эффективных методов получения химически чистых металлов из руд, редких металлов, сверхчистых полупроводниковых материалов, катализаторов, красителей, лекарственных препаратов, очистки природных и сточных вод, растворения накипи в парогенераторах и т.п.

Соединения, в которых элемент проявляет свою обычную максимальную валентность, называются валентно-насыщенными соединениями или соединениями высшего порядка (BF_3 , CO_2 , H_2O , NH_3). Вещества, в которых элементы проявляют дополнительную валентность, называются комплексными соединениями.

Первые комплексные соединения были синтезированы в середине 19 века. Основоположником теории комплексных соединений стал швейцарский ученый Вернер, разработавший в 1893 г. координационную теорию. Большой вклад в химию комплексных соединений внесли русские ученые Л.А. Чугаев, И.И. Черняев и их ученики.

В соответствии с теорией Вернера, любой элемент после насыщения обычной валентности проявляет дополнительную координационную валентность. За счет этого и образуются координационные соединения.

Строение комплексных соединений

В комплексном соединении различают внутреннюю и внешнюю сферы (рис. 13.1).



Рис. 13.1. Состав комплексного соединения

Внутренняя сфера по-другому называется комплексным ионом. В нашем примере внутренняя сфера $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ является катионом.

Центральный элемент внутренней сферы комплекса, вокруг которого группируются ионы или молекулы, называется комплексообразователь или ядро комплекса. Co^{3+} – это ион-комплексообразователь.

Роль комплексообразователя чаще всего выполняют катионы переходных металлов (*d*-элементы), реже анионы или нейтральные атомы.

Частицы, связанные с комплексообразователем, называются лигандами (в переводе – связанный). В качестве лигандов могут быть нейтральные молекулы (CO, H₂O, NH₃) или отрицательно заряженные ионы. Количество лигандов называется координационным числом комплексообразователя. Лиганды могут занимать одно координационное место. Такие лиганды называются монодентатными (однозубыми) или два и более координационных места. В этом случае они называются полидентатными. Примерами монодентатных лигандов являются ионы Cl⁻, F⁻, OH⁻, молекулы NH₃, H₂O, CO и др. В качестве бидентатных лигандов часто выступают N₂H₄, C₂H₄ и им подобные. Одним из наиболее важных полидентатных лигандов (гексадентатным) является анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (рис. 13.2):

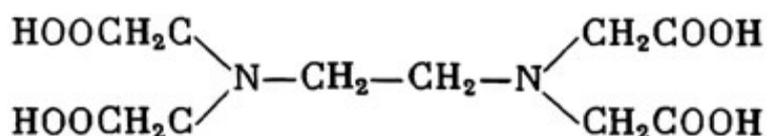


Рис. 13.2. Формула ЭДТА

ЭДТА (трилон Б) имеет в своем составе шесть функциональных групп (две амино- и 4 карбоксильные). Такие вещества называются комплексонами. Они могут связывать металлы в прочные внутрикомплексные, образуя замкнутые циклы.

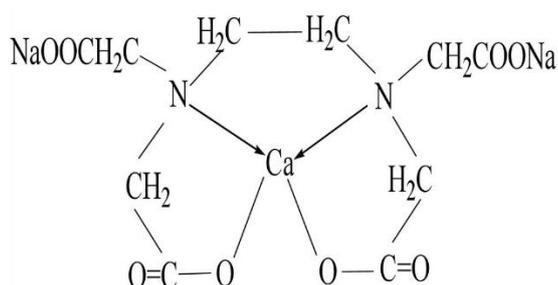


Рис. 13.3. Формула Трилона Б в соединении с металлом

Лиганды, группирующиеся вокруг комплексообразователя, располагаются симметрично. Занимая плоскостное или пространственное положение, они образуют геометрические фигуры (треугольники, квадраты, тетраэдры, октаэдры и т.д.), по углам которых располагаются лиганды, а в центре комплексообразователь.

Изомерия комплексных соединений

В структурах плоскоквадратной и октаэдрической форм с разнородными лигандами может проявляться изомерия. Изомеры – это соединения одинакового состава, но разного строения.

При пространственной или геометрической изомерии лиганды могут занимать разные места вокруг комплексообразователя (рис. 13.4).

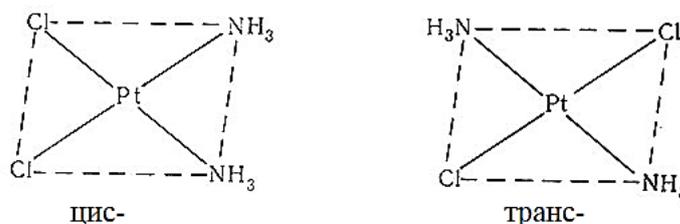


Рис. 13.4. Пространственная изомерия комплексных соединений

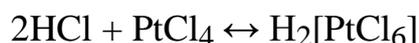
У цис-изомеров одинаковые лиганды расположены рядом, у транс – напротив.

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся зеркальным отображением друг друга, как левая рука и правая. Поэтому оптическую изомерию называют еще зеркальной. Оптические изомеры проявляют оптическую активность, т.е. способность вращать плоскость поляризации проходящего светового луча либо вправо (*d*-изомер), либо влево (*l*-изомер). Впервые оптическую активность у комплексных соединений открыл также Альфред Вернер. Это тоже было большой научной сенсацией, так как до него считалось, что оптическую активность могут только проявлять соединения, содержащие атом углерода.

При образовании комплекса центральный ион может присоединять различное число лигандов от 2 до 12. Это зависит от свойств комплексообразователя и самих лигандов. Наивысшее число лигандов, которое комплексообразователь может связать в комплекс, называется максимальным координационным числом. Наиболее часто встречаются комплексные ионы с координационными числами 2, 4, 6. У одного и того же иона в разных соединениях могут быть различные координационные числа.

Комплексные соединения делят на три основные группы:

1. Образованные по типу присоединения, например:



2. Образованные по типу внедрения:



3. Хелатные (клешневидные) комплексные соединения, в которых лиганды при взаимодействии с комплексообразователем образуют замкнутые циклы. Центральный ион в таких соединениях оказывается внутри молекулы. Поэтому подобные соединения называются внутрикомплексными.

Природа химической связи в комплексных соединениях

В комплексных соединениях химическая связь между ионами внешней сферы и комплексом является ионной.

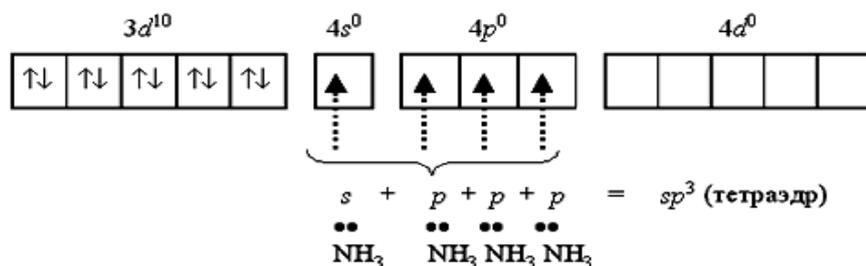
Внутри комплекса характер связей иной: комплексообразователь и лиганды образуют между собой ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. Причем, в подавляющем большинстве случаев лиганды являются донорами электронных пар, а комплексообразователь представляет свободные орбитали (т.е. является акцептором). Такой механизм хорошо описывается с позиций метода валентных связей. Теория валентных связей была первой из квантово-механических теорий, использованной для приближенного объяснения характера химических связей в комплексных соединениях.

Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*-атомные орбитали первого подверглись гибридизации. Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем их число соответствует координационному числу комплексообразователя.

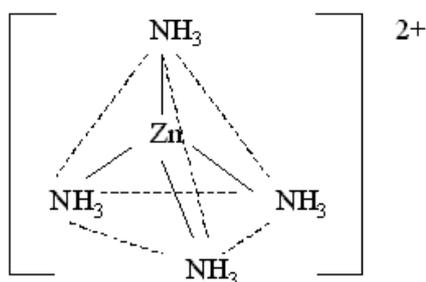
Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит перекрывание соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, взаимодействуют с вакантными атомными орбиталями лиганда, упрочняя связь по дативному механизму. Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной ковалентной связью, достаточно прочной и энергетически выгодной.

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что структура комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от типа гибридизации.

Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк (II). Электронная оболочка этого условного иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:



Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали атома цинка (II) образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра. Каждая молекула аммиака имеет неподделенную пару электронов у атома азота. Орбитали атомов азота, содержащие неподделенные пары электронов, перекрываются с sp^3 -гибридными орбиталями цинка (II), образуя тетраэдрический комплексный катион тетраамминцинка (II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Номенклатура комплексных соединений

Многие комплексные соединения имеют исторически сложившиеся названия, связанные с цветом или с именем ученого, их синтезировавшего. В настоящее время применяются правила номенклатуры ИЮПАК (красная кровяная соль, соль Цейзе и т.д.).

Красная кровяная соль используется в аналитической химии для определения иона Fe^{2+} .



Желтая кровяная соль используется для определения иона Fe^{3+} :



1. Порядок перечисления ионов: сначала называют анион, затем катион внешней сферы.

2. Порядок перечисления лигандов: сначала перечисляются анионные, затем нейтральные, затем катионные.

3. Окончания лигандных групп: нейтральные лиганды называются так же, как молекулы (исключение: CO – карбонил, H₂O – аква, NH₃ – аммин).

К названию отрицательно заряженных ионов прибавляют соединительную гласную «о», но если есть окончание «ид», то его отбрасывают: гидроксид – гидроксо, бромид – бромсо.

4. Число лигандов указывается с помощью приставок: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-.

5. Окончание названия комплекса: характерным окончанием для анионных комплексов является «ат» или «овая».

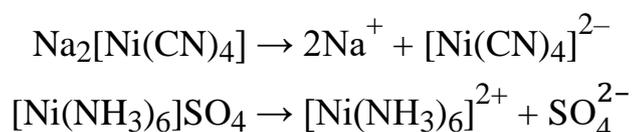
6. Состояние окисления иона-комплексобразователя обозначают в скобках после его названия.

K₃[Fe(CN)₆] – гексацианоферрат (III) калия;

H₂[Pt(CN)₆] – гексацианоплатиновая (IV) кислота.

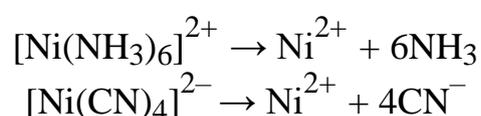
Устойчивость комплексных соединений

Внутренняя и внешняя сферы комплексных соединений сильно различаются по устойчивости. Частицы из внешней сферы связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами и легко отщепляются в водных растворах. Это первичная диссоциация. Комплексное соединение при электролитической диссоциации образуют комплексные ионы и ионы внешней сферы как сильные электролиты, например:

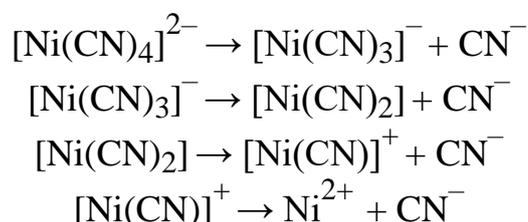


Комплексные соединения могут быть неэлектролитами. Например, [PtCl₂(NH₃)₂] – неэлектролит, так как содержит только внутреннюю сферу.

Комплексные ионы подвергаются диссоциации как слабые электролиты. Упрощенно диссоциацию внутренней сферы можно представить таким образом:



Распад внутренней сферы в воде называется вторичной диссоциацией. Этот процесс протекает ступенчато и характеризуется константой нестойкости. Так, комплексный ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ будет диссоциировать по четырем ступеням со своей константой диссоциации для каждой ступени.



Суммарно уравнение диссоциации характеризуется константой нестойкости, и она равна произведению констант ступенчатых диссоциаций:

$$K_{\text{H}} = K_1 K_2 K_3 K_4.$$

Применяя закон действующих масс к обратимым процессам диссоциации комплексных ионов, получим выражения константы нестойкости комплексов:

$$\begin{aligned}K_{\text{H}} &= \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = 1,12 \cdot 10^{-8}. \\K_{\text{H}} &= \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}} = 1,8 \cdot 10^{-14}.\end{aligned}$$

Константа нестойкости комплексного иона характеризует прочность (устойчивость) его внутренней сферы. Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион.

Комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ прочнее, чем $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, так как $1,8 \cdot 10^{-14} < 1,12 \cdot 10^{-8}$.

Обратный процесс образования комплекса характеризуется константой образования или устойчивости.

Контрольные вопросы

1. Что такое комплексное соединение?
2. Из каких частей состоит комплексное соединение?
3. Что такое лиганд? Какие бывают лиганды?
4. Что такое комплексная изомерия комплексных соединений?
5. Что такое оптическая изомерия комплексных соединений?
6. Каковы механизмы образования комплексных соединений?
7. Объясните механизм образования донорно-акцепторных связей в комплексных соединениях.
8. Объясните номенклатуру комплексных соединений.
9. Как происходит диссоциация комплексных соединений в воде?
10. Что такое константа нестойкости и константа устойчивости комплексных соединений?

ГЛАВА 14. ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

При эксплуатации ТЭС возникают следующие стоки:

- 1) воды химводоочисток;
- 2) отработавшие растворы от промывок и консервации теплосилового оборудования;
- 3) теплые воды;
- 4) воды гидрозолоудаления;
- 5) обмывочные воды;
- 6) нефтезагрязненные воды [20].

1. Воды химводоочисток.

- Основным и наиболее часто используемым методом подготовки воды для питания паровых котлов на современных ТЭС является метод ионного обмена. При всех плюсах этого метода его недостатком является большой объем сточных вод, достигающий на многих установках 20–30 % количества поступающей на водоочистку воды. Эти стоки к тому же высокоминерализованы, так как содержат не только соли, поглощенные ионитами из воды, но и реагенты, использованные для регенерации ионитов, т. е. серную кислоту и щелочь. Все это приводит к тому, что количество сбрасываемых солей превышает количество извлеченных из воды в 2–2,5 раза.

Например, мощная химводоочистка на Набережночелнинской ТЭЦ, расположенной на берегу реки Камы, имеет производительность около 2000 т/ч. Солесодержание речной воды в створе этой ТЭС составляет 500–600 мг/дм³. Следовательно, за 1 ч извлекается водоочисткой 1,0–1,2 т солей, а сбрасывается 2–3 т. За год это составляет внушительную цифру – 15–20 тыс. тонн солей. Такое количество сбрасываемых солей не сильно отражается на составе воды реки Камы, но для рек с меньшим водостоком солевой сброс водоочисток уже ощутим.

- Баромембранные технологии (микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос) относятся к безреагентным методам водоподготовки, т. е. не увеличивают солесодержание стоков. Но после прохождения через баромембранные установки в стоки уходит до 60 % поступающей на очистку воды, т. е. эта группа методов поставляет самый большой объем отходов и, соответственно, требует значительного расхода воды.

- Электродиализ является безреагентным методом, объем сточных вод после прохождения этого процесса составляет порядка 5 %, кроме того, этот метод позволяет разделять сточные воды и выделять из них ценные компоненты, например, кислоты, щелочи, металлы, гипс и др.

- Дистилляция считается наиболее экологичным по количеству получаемых отходов, так как после применения этого метода очистки можно практически полностью отделить воду от примесей, вплоть до сухого остатка.

2. Отработавшие растворы от промывок и консервации теплосилового оборудования.

Растворы химических промывок и консервации содержат минеральные органические кислоты, ЭДТА или трилон, окислители. В консервационных растворах присутствует аммиак, гидразин, NaNO_2 , формалин и др.

Перед сбросом эти стоки должны быть обезврежены и нейтрализованы. В баках-нейтрализаторах приводится рН к нейтральным значениям, происходит окисление и разрушение органики, разрушение образовавшихся при промывках комплексов металлов с реагентами, осаждение металлов.

Далее обезвреженные воды могут идти в систему гидрозолоудаления либо для добавок в систему замкнутого охлаждения, либо при надлежащей очистке смешиваться в общий сток станции.

3. Теплые воды.

Для охлаждения различных аппаратов ТЭС применяется вода. Основное ее количество расходуется на охлаждение конденсаторов турбин. Для конденсации одной тонны в час отработавшего в турбине пара приходится расходовать в зависимости от времени года 50–60 т/час воды. Температура этой массы воды увеличивается всего на 8–10 °С, но и такое, казалось бы, незначительное повышение температуры уже отражается на всей экологической обстановке естественных водоемов. Сбрасывать эти теплые воды непосредственно в реки или озера нельзя. Такой сброс приводит к разрастанию сине-зеленых водорослей, происходит значительное обеднение воды растворенным кислородом, погибают ее обитатели, не терпящие повышенных температур, и т. д.

Вследствие этого приходится применять способы, ослабляющие это «тепловое загрязнение» водоемов, а во многих случаях и полностью отказываться от сброса теплых вод в реки. Если электростанция расположена на берегу мощной реки, то можно избежать последствий теплового загрязнения, применяя специальные смесительные устройства, распределяющие тепло на большую массу воды и снижающие тепловое воздействие. Можно также пользоваться различиями температуры воды по глубине водоема или применять предварительное, т. е. перед сбросом, охлаждение теплых вод путем их разбрызгивания. Такой способ одновременно способствует и насыщению воды кислородом. Для других электростанций приходится переходить на замкнутое охлаждение (прудовое) там, где это позволяет местность, или в градирнях.

На многих ТЭС продувочные воды системы охлаждения применяются частично. Их подают на химводоочистку, хотя при этом несколько возрастает расход реагентов, но зато используется тепло сбрасываемой воды, которая в этом случае отбирается непосредственно после конденсаторов. Кроме того, сокращается и сброс этих вод в природные водоемы.

4. Воды гидрозолоудаления.

При работе на твердом топливе образуются золошлаковые отходы, для транспортировки которых используют системы гидрозолоудаления.

Это осуществляется так: зола и шлак смываются из зольных бункеров мощным потоком воды, и образующаяся пульпа (взвесь золы и шлака в воде) по пульпопроводам направляется за несколько километров от станции на золошлаковые поля. Там зола оседает, а освободившаяся от нее так называемая осветленная вода или сбрасывается в природные водоемы, или возвращается специальными насосами обратно на ТЭС для выполнения той же работы. К сожалению, еще в 1977 г. только третья часть от общего числа систем гидрозолоудаления (ГЗУ) имела оборотное водопользование, а почти 60 % всех систем ГЗУ сбрасывали осветленную воду в природные водоемы, которые погибали, так как осветленные воды от многих топлив содержат крайне вредные и ядовитые вещества. Теперь все вновь сооружаемые электростанции на твердых топливах должны иметь только оборотные системы ГЗУ. Эти системы на эксплуатирующихся ТЭС также будут реконструироваться на оборотные.

5. Обмывочные воды.

В котлах ТЭС, сжигающих жидкое топливо, т. е. сернистые мазуты или нефть, образуется зола, в состав которой входят соединения ванадия, никеля, железа и др. Для удаления золы проводят обмывку поверхностей нагревательных котлов через 15–20 суток эксплуатации. При очистке таких вод необходимо не только их обезвреживать, но и одновременно выделять ценные продукты (ванадий, никель) из обмывочных растворов.

6. Нефтезагрязненные воды.

Воды, загрязненные нефтепродуктами, т. е. мазутом и маслами, образуются на всех станциях независимо от вида применяемого топлива.

Для очистки этого типа вод существуют типовые очистные сооружения на ТЭС, включающие:

- нефтеловушки;
- флотаторы (установки, работа которых основана на формировании пузырьков воздуха, выносящих загрязнения на поверхность, после чего их можно удалить);
- фильтровальные установки.

В настоящее время отделение нефтепродуктов осуществляется также методом флокулирования.

Сточные воды теплоэнергетических объектов, в зависимости от местных условий, утилизируются следующими способами:

1. Сброс в водоемы с соблюдением санитарно-гигиенических и рыбохозяйственных требований к качеству воды, т.е. используется метод разбавления.

2. Направление в систему гидрозолоудаления ТЭС, работающих на твердом топливе.

3. Направление в специальные пруды-испарители.

4. Упаривание в многокорпусных выпарных установках до высоких конечных содержаний солей.

5. Закачивание в подземные водоносные горизонты, надежно изолированные от подземных вод, используемых для водоснабжения.

Обязательным условием сброса сточных вод в водоемы и систему гидрозолоудаления является их нейтрализация.

Обработка осадков производственных сточных вод

Объем образующихся осадков от очистки стоков в среднем составляет 10 %. Осадки имеют разнообразный состав и их, как правило, никак не перерабатывают, а просто сушат, максимально спрессовывают и, если это возможно, сжигают или складывают на специальных полигонах. Поэтому их накопление и возможная утилизация создают большую трудноразрешимую экологическую проблему.

Утилизация осадков

1. Осадки от металлосодержащих сточных вод можно перерабатывать с получением отдельных металлов либо сплавов (плавлением, электролизом, выщелачиванием, флотацией, экстракцией и др.).

2. Осадки, содержащие ценные элементы (мышьяк, свинец, селен, ртуть и т.д.) можно извлекать в форме товарных полупродуктов.

3. Переработка осадков в полезные продукты: удобрения, катализаторы, сорбенты, ферриты (магнитные материалы), добавки к антикоррозионным смесям, пигментам, цементу, при производстве чугуна, глиняного кирпича, керамики, керамзита и др.

4. Использование осадков в асфальто-бетонных смесях.

И остается главный вопрос: кто должен заниматься переработкой образующихся осадков? Естественно, осадки – часть технологического процесса, и полную ответственность за них несет предприятие, на котором они образовались. Однако практически всегда переработка осадков на самом предприятии – дело «непрофильное», и само предприятие в нем никак не заинтересовано. Поэтому предприятие подготавливает (нейтрализует,

фильтрует, высушивает) и, как правило, либо складировать отходы на специальном полигоне, либо по договоренности передает их организациям-переработчикам.

Замкнутые системы водоснабжения

Эффективным методом охраны природных вод от загрязнений и истощений и значительного уменьшения потребления свежей воды является внедрение замкнутых бессточных и безотходных систем водного хозяйства.

В общем виде замкнутые системы водоснабжения промышленных предприятий можно представить следующей схемой (рис. 14.1).

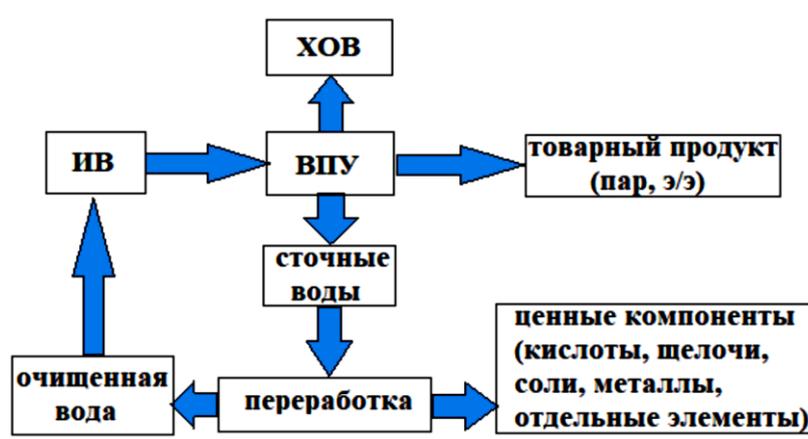


Рис. 14.1. Схема замкнутой системы водоснабжения

Отличительной особенностью замкнутых бессточных систем водоснабжения является необходимость иметь в их составе так называемые хвостовые установки, наличие которых позволяет сделать систему замкнутой. К ним относятся установки переработки и утилизации концентрированных отработанных технологических растворов, обезвоживания и сушки осадков, стабилизационные, биоинженерные, деминерализационные, сжигания, доочистки сбросных продувочных вод. Наличие таких установок усложняет и удорожает систему, которая по существу представляет химико-технологический комплекс внутри предприятия по производству чистой воды. В этом случае цех водоснабжения становится из второстепенного основным [4].

Известно несколько промышленных методов деминерализации сточных вод: термический, ионообменный, обратноосмотический, электродиализный, кристаллогидратный, химический, гальванокоагуляционный. В нашей стране применяется в основном термический метод, позволяющий получить из стока полностью утилизируемые продукты – конденсат и сухие соли. В мировой практике широкое использование нашли обратно-

осмотические установки для очистки и повторного применения сточных вод, которые по своим технико-экономическим показателям в некоторых случаях имеют ряд преимуществ перед термическими. Обессоливание сточных вод может осуществляться с применением ионообменных установок. В технологическом и экономическом отношении ионообменное обессоливание – наиболее предпочтительный процесс. Однако он имеет принципиальные недостатки: наличие сильноминерализованных стоков и значительное количество слабokonцентрированных промывных вод. Для обессоливания стоков применяют электрохимические установки, особенно электродиализаторы. Уже при производительности $300 \text{ м}^3/\text{сут}$ себестоимость очистки на электродиализной установке на 10 % выше, чем на выпарной.

Контрольные вопросы

1. Перечислите виды сточных вод, образующихся при работе ТЭС.
2. Охарактеризуйте стоки после водоподготовки. Какой они имеют состав? Как можно снизить объем этих стоков?
3. Охарактеризуйте отработавшие растворы от промывок и консервации теплосилового оборудования. Какой они имеют состав? Как можно снизить объем этих стоков?
4. Что такое теплые воды? Какой они имеют состав? Как можно снизить объем этих стоков?
5. Охарактеризуйте воды гидрозолаудаления. Какой они имеют состав? Как можно снизить объем этих стоков?
6. Охарактеризуйте обмывочные воды. Какой они имеют состав? Как можно снизить объем этих стоков?
7. Охарактеризуйте нефтезагрязненные воды. Какой они имеют состав? Как можно снизить объем этих стоков?
8. Назовите способы утилизации стоков ТЭС.
9. Как происходит обработка осадков производственных сточных вод? Перечислите способы утилизации осадков.
10. Что такое замкнутые системы водоснабжения ТЭС? Как они реализуются на ТЭС?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Акользин, П.А. Предупреждение коррозии оборудования технологического водо- и теплоснабжения / П.А. Акользин. – М.: Металлургия, 1988. – 96 с.
2. Акользин, П.А. Коррозия и защита металлов теплоэнергетического оборудования / П.А. Акользин. – М.: Энергоиздат, 1982. – 304 с.
3. Акользин, П.А. Водный режим паротурбинных блоков сверхкритических параметров / П.А. Акользин, Т.Х. Маргулова, О.И. Мартынова. – М.: Энергия, 1972. – 175 с.
4. Абдулаев, К.М. Водоподготовка на ТЭС при использовании городских сточных вод / К.М. Абдуллаев, И.А. Малахов, Л.Н. Полетаев, А.С. Соболев. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 271 с.
5. Акользин, П.А. Современная техника противокоррозионной защиты теплоэнергетического оборудования / П.А. Акользин, Е.Н. Иванов. – М.: Энергоатомиздат, 1979. – 34 с.
6. Белан, Ф.И. Водоподготовка промышленных котельных / Ф.И. Белан, Г.П. Сутоцкий. – М.: Энергия, 1969. – 327 с.
7. Белан, Ф.И. Водоподготовка / Ф.И. Белан. – М.: Энергия, 1980. – 256 с.
8. Беликов, С.Е. Водоподготовка: справочник / С.Е. Беликов. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
9. Белоконова, А.Ф. Водно-химические режимы тепловых электростанций / А.Ф. Белоконова. – М.: Энергоатомиздат, – 1985. – 246 с.
10. Вихрев, В.Ф. Водоподготовка / В.Ф. Вихрев, М.С. Шкроб. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
11. Громогласов, А.А. Водоподготовка: процессы и аппараты / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
12. Инструкции по щелочению паровых и водогрейных котлов. – Центрэнергоагрегат. – М.: СЦНТИ ОРГРЭС, 1970. – 17 с.
13. Инструкция по эксплуатационному анализу воды, пара на тепловых электростанциях. – М.: СПО «Союзтехэнерго», 1979. – 12 с.
14. Кострикин, Ю.М. Инструкция по анализу воды, пара и отложений в теплосиловом хозяйстве / Ю.М. Кострикин. – М.: Энергия, 1967. – 296 с.
15. Кострикин, Ю.М. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления: справочник / Ю.М. Кострикин, Н.А. Мецкерский, О.В. Коровина. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 252 с.
16. Лапотышкина, Н.П. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей / Н.П. Лапотышкина, Р.П. Сазонов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 201 с.

- 17.Лифшиц, О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок / О.В. Лифшиц. – М.: Энергия, 1976. – 238 с.
- 18.Мещерский, Н.А. Эксплуатация водоподготовительных установок электростанций высокого давления / Н.А. Мещерский. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 407 с.
- 19.РД 34.37.526-94. Методические указания по приложению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций. – М.: ВТИ, 1994. – 38 с.
- 20.Пааль, Л.Л. Очистка природных и сточных вод: справочник / Л.Л. Пааль, Я.Я. Кару, Х.А. Мельдер, Б.Н. Репин. – М.: Высш. шк., 1994. – 336 с.
- 21.Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей. – М.: СПО ОРГРЭС, 2003. – 38 с.
- 22.Рекомендации по выбору систем теплоснабжения (открытых, закрытых) с учетом качества водопроводной воды. – М.: Союзтехэнерго, 1989. – 7 с.
- 23.Стерман, Л.С. Химические и термические методы обработки воды на ТЭС / Л.С. Стерман, В.Н. Покровский. – М.: Энергия, 1981. – 232 с.
- 24.Стерман, Л.С. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС / Л.С. Стерман, В.Н. Покровский. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 328 с.
- 25.Сутоцкий, Г.П. Повреждения энергетического оборудования, связанные с водно-химическим режимом: Оборуд. ТЭС и пром. котельных / Г.П. Сутоцкий. – СПб.: НПО ЦКТИ, 1992. – 106 с.
- 26.СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. – М.: Инф.- изд. центр Госкомсанэпиднадзора России, 1996. – 110 с.
- 27.СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение, наружные сети и сооружения. – М.: Госстрой СССР, 1985. – 134 с.
- 28.Типовая инструкция по эксплуатационным химическим очисткам водогрейных котлов. – М.: Союзтехэнерго, 1980. – 28 с.
- 29.Тебенихин, Е.Ф. Обработка воды магнитным полем в теплоэнергетике / Е.Ф. Тебенихин, Б.Т. Гусев. – М.: Энергия, 1970. – 144 с.
- 30.Тебенихин, Е.Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках / Е.Ф. Тебенихин. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 142 с.
- 31.Копылов, А.С. Водоподготовка в энергетике / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 543 с.
- 32.ПБ 10-574-03. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов. – М.: Госгортехнадзор России, 2003. – 215 с.
- 33.РД 153-34.1-37531-00.Типовой эксплуатационный регламент водно-химического режима барабанных котлов высокого давления. – М.: ВТИ, 2000. – 38 с.
- 34.РД 153-34.1-37.532.4-2001. Общие технические требования к системам химико-технологического мониторинга водно-химических режимов тепловых электростанций. – М.: ВТИ, 2001. – 23 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Задачи химии в теплоэнергетике	5
Глава 2. Структура водооборота на ТЭС	12
Глава 3. Состав примесей природной воды. Расчет концентрации растворенных примесей в воде	16
Глава 4. Показатели качества воды и методы их анализа на ТЭС	23
Глава 5. Характеристика поведения примесей в водном теплоносителе ТЭС	36
Глава 6. Состав, структура и физические свойства отложений в энергетическом оборудовании	42
Глава 7. Предварительная очистка воды	51
Глава 8. Обработка воды методом ионного обмена	57
Глава 9. Баромембранные технологии	69
Глава 10. Термические методы очистки воды	75
Глава 11. Электрохимические методы водоподготовки	81
Глава 12. Стабилизационная обработка воды. Водно-химический режим.	93
Глава 13. Комплексные соединения	104
Глава 14. Технологии очистки сточных вод теплоэнергетики	112
Библиографический список	118

Учебное издание

ХИМИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Учебное пособие

Составители: **Филимонова Антонина Андреевна,
Чичиров Андрей Александрович,
Чичирова Наталия Дмитриевна**

Кафедра химии КГЭУ
Кафедра тепловых электрических станций КГЭУ

Редактор *М.С. Беркутова*
Компьютерная верстка *Т.И. Лунченковой*

Подписано в печать 29.01.2020.
Усл.-печ. л. 7,03. Уч.-изд. л. 5,26. Заказ № 275/эл.

Редакционно-издательский отдел КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51