

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ИНСТИТУТ КОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Н. Н. КРИВЕНКО

КУРС ЛЕКЦИЙ
по дисциплине
«ОБРАБОТКА ВОДЫ НА АЭС»

Утверждено
Методическим советом института
в качестве учебного пособия

Воронеж
2019

УДК 628.16
ББК
К 82

Р е ц е н з е н т ы:

канд. хим. наук Л. П. Бондарева (ВГУИТ);

канд. физ.-мат. наук А. В. Чаплыгин (МИКТ)

Кривенко, Н. Н.

К 82 Курс лекция по дисциплине «Обработка воды на АЭС»: учеб. пособие / Н. Н. Кривенко. – Воронеж : Междунар. ин-т компьют. технологий, 2019. – 75 с.

ISBN

Учебное пособие написано в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки **14.05.02** – «Атомные станции: проектирование, эксплуатация и инжиниринг». В пособии рассмотрены свойства природных и сточных вод, основные методы водоподготовки, а также очистки сточных вод. Приведены характеристики водоподготовительного оборудования.

Предназначено для студентов направления подготовки **14.05.02** – «Атомные станции: проектирование, эксплуатация и инжиниринг» очной и заочной форм обучения.

Без объявл.

УДК 628.16
ББК

ISBN

© Кривенко Н.Н., 2019
© Международный институт
компьютерных технологий, 2019

Лекция 1. Примеси природных и контурных вод.

1. Использование водного теплоносителя и его потери в контурах АЭС различных типов.
2. Основные источники загрязнения и влияние примесей на безопасность и надежность работы теплогенерирующего оборудования и на окружающую среду.
3. Нормирование водно-химического режима АЭС.

1. Использование водного теплоносителя и его потери в контурах АЭС различных типов.

В настоящее время в качестве жидких теплоносителей для АЭС можно рассматривать обычную и тяжелую воду, из органических соединений – некоторые полифенилы, а из жидких металлов – натрий, сплав натрия - калий.

Вода и органические соединения являются низкотемпературными теплоносителями, а жидкие металлы – высокотемпературными.

Настоящий курс посвящен рассмотрению свойств воды как теплоносителя, изменению состава воды после использования, водоподготовке, применению и утилизации сточных вод.

Вода после надлежащей обработки (очистки) используется для следующих целей:

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

Вода как теплоноситель имеет ряд преимуществ:

1. дешевизна и большая распространенность в природе;
2. оптимальное сочетание ее физических и теплофизических свойств (плотность, теплопроводность, вязкость, теплоемкость), определяющих интенсивность теплообмена и расход теплоносителя;
3. хорошая устойчивость ее по отношению к ионизирующему излучению и практически невысокая склонность к активации.

Недостатками воды как теплоносителя являются:

- высокое давление ее насыщенного пара, которое к тому же быстро растет с повышением температуры.
- малая зависимость ее плотности от температуры, существенно увеличивающаяся с ростом температуры.
- вода – хороший растворитель, и это свойство значительно усложняет водоподготовительные установки, которые должны очищать воду не только от взвешенных или коллоидных частиц, но и от растворенных.

– вода – весьма коррозионно-активное вещество. Коррозионные процессы, даже если они протекают с небольшими скоростями, загрязняют воду как растворенными, так и твердыми частицами, которые активируются в реакторе.

Технологическая схема АЭС зависит от типа реактора, вида теплоносителя и замедлителя, а также от ряда других факторов. Схема может быть одноконтурной (рис. а), двухконтурной (рис. б) и трехконтурной (рис. в).

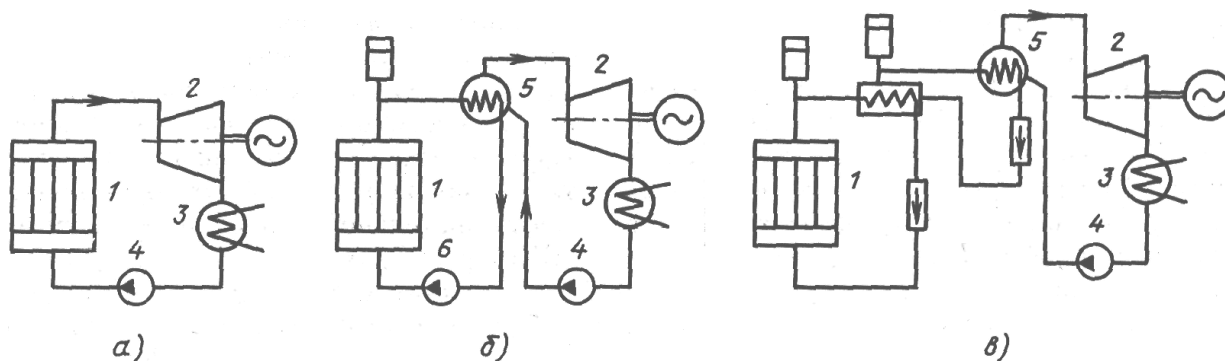


Рис. 1. Технологические схемы АЭС : а – одноконтурная; б – двухконтурная; в – трехконтурная; 1 – ядерный реактор; 2 – турбогенератор; 3 – конденсатор; 4 – питательный насос; 5 – парогенератор; 6 – циркуляционный насос

В одноконтурной технологической схеме АЭС (рис. 1а) кипящий реактор 1 типа РБМК-1000 (Реактор большой мощности канальный) и графитовым замедлителем является парогенератором. Реактор работает в блоке с двумя конденсационными турбинами 3 и двумя генераторами 2. Одноконтурная схема относительно проста, но радиоактивность распространяется на все элементы блока, что усложняет биологическую защиту.

Двухконтурная технологическая схема АЭС применяется в водоводяном реакторе типа ВВЭР (Водо-Водяной Энергетический Реактор). Теплота, выделяющаяся в активной зоне ядерного реактора 1, отбирается водой (теплоносителем) 1-го контура, которая прокачивается через реактор циркуляционным насосом 6. Энергия теплоносителя 1 контура используется в парогенераторе 5 для образования из воды 2 контура насыщенного пара, который поступает в турбину 2. Второй контур нерадиоактивен. Блок состоит из одной конденсационной турбины мощностью 1000 МВт или двух турбин мощностью по 500 МВт с соответствующими генераторами.

Трехконтурная технологическая схема АЭС применяется на АЭС с реакторами на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем типа БН-600. Чтобы исключить контакт радиоактивного натрия с водой, сооружают второй контур с нерадиоактивным натрием. Таким образом, схема получается трехконтурной. Реактор БН-600 работает в блоке с тремя конденсационными турбинами К-200-130 с начальным давлением пара 13 МПа и температурой 500°C.

При эксплуатации ТЭС и АЭС возникают **внутристанционные потери пара и конденсата:**

а) в котлах при непрерывной и периодической продувке, при открытии предохранительных клапанов, при обдувке водой или паром наружных по-

верхностей нагрева от золы и шлака, на распыливание жидкого топлива в форсунках, на привод вспомогательных механизмов;

б) в турбогенераторах через лабиринтные уплотнения и паровоздушные эжекторы;

в) в пробоотборных точках;

г) в баках, насосах, трубопроводах при переливе, испарении горячей воды, просачивании через сальники, фланцы и т. п.

Обычно внутростанционные потери пара и конденсата, восполняемые добавочной питательной водой, не превышают в различные периоды эксплуатации на АЭС 0,5 - 1 % их общей паропроизводительности.

2. Основные источники загрязнения и влияние примесей на безопасность и надежность работы теплогенерирующего оборудования и на окружающую среду.

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

– *примеси добавочной воды*, вводимой в цикл для покрытия внутренних и внешних потерь пара и конденсата;

– *присосы* в конденсат пара охлаждающей воды в конденсаторах или сетевой воды в теплообменниках;

– *примеси загрязненного конденсата*, возвращаемого от внешних потребителей пара на ТЭЦ;

– *примеси*, искусственно вводимые в пароводяной тракт для коррекции водного режима (фосфаты, гидразин, аммиак, другие разнообразные добавки);

– *продукты коррозии* конструкционных материалов, переходящие в теплоноситель.

– примеси, поступающие в тракт в виде продуктов ядерного топлива через негерметичные участки тепловыделяющих элементов и образовываться в активной зоне реактора за счет процессов радиолиза воды, а также протекания радиационных превращений и радиационно-химических реакций.

В зависимости от типа основного теплоэнергетического оборудования и условий работы вклад и влияния каждого из перечисленных источников (табл. 1.) в суммарное загрязнение водного теплоносителя ТЭС и АЭС могут значительно варьироваться.

Повышение температуры и давления в контурах АЭС значительно изменяет способность воды растворять содержащиеся в ней примеси. Это связано с перестройкой структуры воды. При высокой температуре растворяющей способностью обладает не только жидкая вода, но и водяной пар, сближение растворяющих свойств которых обусловлено уменьшением разности их плотностей. Способность пара растворять примеси и осложнение в связи с этим работы пароперегревателей котлов и паровых турбин за счет образования отложений и интенсификации коррозионно-эрозионных процессов вызывают необходимость поддерживать чистоту питательной воды энергетиче-

ских блоков за счет как приготовления подпиточной воды высокого качества, так и очистки питательной воды от растворенных и взвешенных примесей.

Таблица 1. Характеристика загрязнений трактов ТЭС и АЭС

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

Оборудование современных ТЭС и АЭС эксплуатируется при высоких тепловых нагрузках, что требует жесткого ограничения толщины отложений на поверхностях нагрева по условиям температурного режима их металла в течение рабочей кампании. Такие отложения образуются из примесей, поступающих в циклы электростанций, в том числе и с добавочной водой. Использование водного теплоносителя высокого качества (содержание примесей в пределах 0,0001 – 0,001 к/кг) упрощает также решение задач получения чистого пара, минимизации скоростей коррозии конструктивных материалов котлов, турбин и оборудования конденсатно-питательного тракта. Таким образом, качество обработки воды на ТЭС и АЭС тесным образом связано с надежностью и экономичностью эксплуатации современного высокоинтенсивного котлотурбинного оборудования, с безопасностью ядерных энергетических установок.

3. Нормирование водно-химического режима АЭС

На основе анализа опыта эксплуатации отечественных АЭС, норм ВХР ряда зарубежных стран и рекомендаций МАГАТЭ Госатомнадзор России при участии специалистов научных организаций Минатома России разработал руководство по безопасности, определяющее основные требования к установлению, организации и поддержанию ВХР, направленные на сохранение целостности защитных барьеров и обеспечение радиационной безопасности АЭС с реакторами различного типа. Руководство по безопасности РБ 002-16 устанавливает ряд основных требований к ВХР АЭС, в том числе:

ВХР АС разрабатывается и поддерживается таким образом, чтобы

- он способствовал обеспечению целостности физических барьеров (оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), границ контура теплоносителя реактора);

- коррозионная стойкость конструкционных материалов оборудования и трубопроводов систем, важных для безопасности, обеспечивалась в течение всего срока эксплуатации блока АС путем минимизации коррозионных и коррозионно-эрозионных процессов конструкционных материалов при всех режимах эксплуатации;

- обеспечивалось минимальное количество отложений на теплопередающих поверхностях ТВЭЛов, оборудования и в трубопроводах систем АС;

- учитывались меры по предотвращению накопления горючих газов в оборудовании и в трубопроводах систем АС во взрывоопасных концентрациях;

- он способствовал ограничению радиационного воздействия на персонал, вызванного активированными продуктами коррозии, образующими отложения на поверхностях оборудования и в трубопроводах систем АС, и реагентами для поддержания ВХР (5 из 8 рекомендаций).

За период эксплуатации АЭС в Российской Федерации установлена достаточно обширная нормативная база, регламентирующая ВХР АЭС. Конкретные методы и средства поддержания качества теплоносителя и других рабочих сред, а также нормы их качества для АЭС с реакторами различного типа установлены в стандартах и нормативных документах Минатома России и эксплуатирующей организации концерна «Росэнергоатом» [СТО 1.1.1.02.013.0715-2009, ГОСТ 26841-86 и др.].

Водно-химический режим первого контура АЭС с ВВЭР

В первом контуре при работе блока АЭС с ВВЭР на мощности применяется слабощелочной восстановительный аммиачно-калиевый ВХР с борной кислотой.

ВХР первого контура должен обеспечивать:

- подавление образования окислительных продуктов радиолиза теплоносителя при работе реактора на мощности;

- проектную коррозионную стойкость конструкционных материалов активной зоны реактора, оборудования и трубопроводов;

- минимальное количество отложений на поверхностях тепловыделяющих сборок активной зоны реактора и теплообменных поверхностях парогенераторов;

- минимизацию накопления активированных продуктов коррозии на поверхностях оборудования и трубопроводов первого контура.

Существенную роль для поддержания нормируемых показателей ВХР играют системы очистки теплоносителя. Проблемы поддержания ВХР первого контура АЭС с ВВЭР-440 (с реакторными установками В-230) обусловлены недостаточной оснащенностью блоков техническими средствами для химической коррекции теплоносителя и устаревшей нормативной документацией. Отсутствие пробоотбора подпиточной воды первого контура усложняет выполнение химического контроля. Наиболее характерным отклонением от норм ВХР для блоков АЭС с ВВЭР-440 (1, 2 блоки Кольской АЭС и 3, 4 блоки Ново-

воронежской АЭС) является снижение прозрачности воды в реакторе и в бассейне выдержки ядерного топлива до 70-86%, что затрудняет перегрузку ядерного топлива.

Водно-химический режим второго контура АЭС с ВВЭР

Для АЭС с ВВЭР в настоящее время предусматривается ВХР второго контура с коррекционной обработкой питательной воды и конденсата гидразин-гидратом и аммиаком. Нормы качества рабочей среды второго контура АЭС с ВВЭР устанавливают предельно допустимый уровень загрязнений, влияющих на безопасность, надежность и экономичность работы ПГ и оборудования второго контура при различных режимах эксплуатации АЭС.

ВХР второго контура должен обеспечивать:

- минимальное количество отложений на теплообменной поверхности ПГ, в проточной части турбин и в конденсатно-питательном тракте;
- предотвращение коррозионных и коррозионно-эрозионных повреждений конструкционных материалов ПГ, оборудования и трубопроводов второго контура;
- минимально достижимый объем сбросов с концентрацией содержащихся в них примесей, не превышающей предельно - допустимой концентрации для водоемов.

Для предотвращения коррозионного растрескивания конструкционных материалов ПГ и коррозионно-эрозионного износа оборудования второго контура с точки зрения технологии ведения ВХР должно быть обеспечено:

- снижение общего солесодержания котловой воды в ПГ и особенно содержания хлоридов и сульфатов;
- эквивалентность концентраций катионов и анионов для стабильного поддержания величины рН продувочной воды в слабощелочной области во всех режимах работы ПГ;
- низкое содержание кислорода в конденсате и питательной воде;
- стабильное поддержание величины рН питательной воды.

В связи с тем, что наиболее значимым с точки зрения безопасности является обеспечение надежной эксплуатации ПГ, основные нормируемые показатели ВХР второго контура установлены для продувочной воды ПГ.

В качестве превентивной меры для предупреждения коррозионного повреждения коллекторов ПГ на всех блоках ВВЭР-1000 предусмотрено периодическое дозирование в питательную воду гидроксида лития.

Разработанные и реализуемые в последние годы мероприятия по совершенствованию ВХР второго контура, такие как коррекционная обработка рабочей среды второго контура гидроокисью лития, морфалином, этаноламином, консервация пленкообразующими аминами, наряду с повышением плотности конденсаторов турбин и вакуумной части конденсатного тракта, внедрением автоматического химического контроля, могут существенно повлиять на процесс образования отложений на теплообменных поверхностях ПГ.

Сложность поддержания ВХР второго контура связана с применением для оборудования и трубопроводов второго контура различных конструкци-

онных материалов: аустенитные хромникелевые стали (08X18H10T), углеродистые стали (ст. 20, 16 ГС, 10ГН2МФА), медные сплавы (МНЖ 5-1, Л 68).

Водно-химический режим АЭС с РБМК -1000

Для блоков АЭС с РБМК-1000 поддерживается бескоррекционный ВХР. ВХР АЭС с РБМК должен решать следующие задачи:

- обеспечение проектной коррозионной стойкости используемых конструкционных материалов активной зоны реактора, контура многократной принудительной циркуляции (КМПЦ) и конденсатно-питательного тракта (КПТ);

- концентрации примесей в теплоносителе КМПЦ и КПТ должны поддерживаться на практически достижимом минимальном уровне.

Средствами поддержания ВХР основного технологического контура блока АЭС с РБМК-1000 являются:

- непрерывная очистка воды КМПЦ на установке байпасной очистки воды;

- 100%-ная очистка конденсата турбин и всех потоков теплоносителя, поступающих в конденсатор турбин, на конденсатоочистке;

- подготовка добавочной воды требуемого качества на установках спецводоочистки для заполнения и подпитки контура.

Совершенствование ведения ВХР позволит:

- повысить оперативность обнаружения и устранения присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин;

- повысить эффективность очистки установки очистки турбинного конденсата и байпасной очистки воды КМПЦ (за счет регулярного эксплуатационного контроля качества ионитов, их своевременной замены);

- предотвратить загрязнения теплоносителя органическими веществами (продуктами измельчения ионообменных смол, дезактивирующими растворами и т.д.).

Отклонения показателей качества воды КМПЦ от установившегося уровня, как правило, отмечаются в переходных режимах реакторной установки, при повышенных присосах охлаждающей воды в конденсаторах турбин, а также при недостаточных отмывках ионообменных смол конденсатоочистки после их регенерации.

При использовании бескоррекционного ВХР наблюдаются коррозионные повреждения опускных трубопроводов из аустенитных сталей Ду300 КМПЦ на всех энергоблоках РБМК-1000. Эти повреждения имеют межкристаллитный характер и развиваются по механизму межкристаллитного коррозионного растрескивания под напряжением (МКРПН) в зоне термического влияния (ЗТВ) сварного соединения с внутренней стороны при влиянии коррозионной водной среды КМПЦ.

Для предотвращения развития МКРПН рекомендуется использовать водородный ВХР взамен бескоррекционного ВХР. Основным результатом реализации водородного ВХР заключается в смещении коррозионного потенциала стали в пассивную область (менее 230 мВ) за счет дозирования водорода в питательную воду.

Одной из важных задач ведения ВХР является снижение накопления радиоактивных отложений на поверхностях оборудования. В условиях ведения нейтрального бескоррекционного ВХР АЭС с РБМК-1000 в результате коррозии основного технологического контура в реактор с питательной водой ежегодно поступает до 200 кг продуктов коррозии, где они активируются с образованием радионуклидов коррозионного происхождения. Сложная разветвленная технологическая схема циркуляционного контура охлаждения канального реактора РБМК-1000 с большим количеством запорно-регулирующей и контрольно-измерительной аппаратуры обуславливает значительный объем ремонтных работ в зоне воздействия ионизирующего излучения, что приводит к существенным коллективным дозам персонала и привлекаемых работников при ежегодных планово-предупредительных ремонтах и проведении реконструкций. Для снижения коллективных доз персонала осуществляются предремонтные дезактивации оборудования КМПП с использованием гидравлических и химических методов очистки.

Лекция 2. Классификация, показатели качества и методы очистки воды.

1. Коррекционная обработка теплоносителя АЭС.
2. Классификация и показатели качества вод на АЭС.

1. Коррекционная обработка теплоносителя АЭС.

По влиянию на выбор схемы водоподготовки природные воды подразделяют на следующие типы:

а) осветленные и не осветленные;

Осветленные воды (артезианские, ключевые, из питьевых водопроводов, воды из центральных фильтрационно-осветлительных установок производственных предприятий) не требуют коагуляции и осветления и могут непосредственно поступать на ионитные фильтры.

Неосветленные поверхностные воды, загрязненные взвешенными и коллоидными веществами (воды рек, озер, прудов и искусственных водохранилищ), должны обязательно подвергаться коагуляции до обработки их методами ионного обмена.

б) воды с малой и повышенной общей щелочностью;

Природные воды с малой общей щелочностью (менее 2 мг-экв/кг) для парогенераторов низких и средних давлений (до 40 атм) могут умягчаться путем Na-катионирования без снижения щелочности.

Природные воды с повышенной общей щелочностью (выше 2 мг-экв/кг) могут обрабатываться таким же способом для парогенераторов низких и средних давлений, если безвозвратные потери пара и конденсата, возмещаемые обработанной водой, невелики и способное выделиться в пар количество CO_2 не превысит 20 мг/кг.

в) воды с малой и повышенной относительной щелочностью;

Природные воды с повышенной относительной щелочностью (выше 20 %), как правило, подвергаются не только Na-катионированию, но и снижению щелочности путем известкования, H-катионирования или подкисления.

г) воды со щелочностью, превышающей и не превышающей общую жесткость воды;

Для снижения щелочности природных вод со щелочностью, превышающей общую жесткость, необходимо применять H-катионирование или подкисление, но не известкование, при использовании которого снижение щелочности подобных вод не достигается.

д) воды с малым, средним и высоким содержанием некарбонатных солей;

Природные воды с малым содержанием некарбонатных солей можно обессоливать и обескремнивать по упрощенной схеме (двухступенчатое H-катионирование – декарбонизация – сильноосновное анионирование).

Природные воды с повышенной некарбонатной жесткостью (от 2 до 8 мг-экв/кг) подвергаются глубокому химическому обессоливанию и обескремниванию по схеме двухступенчатого H-катионирования и анионирования с промежуточной декарбонизацией для приготовления добавочной питательной воды для парогенераторов сверхвысокого и сверхкритического давления и по схеме трехступенчатого H-катионирования и анионирования с промежуточной декарбонизацией – для прямоточных парогенераторов.

Природные воды с высоким содержанием некарбонатных солей, превышающим 8 мг-экв/кг, подвергаются термическому обессоливанию в испарителях или паропреобразователях.

е) воды, не содержащие и содержащие нитриты и нитраты;

Воды, содержащие нитриты и нитраты натрия, требуют добавления сульфита натрия или гидразина для предотвращения кислородной коррозии, а при высоких давлениях – полного химического обессоливания.

ж) воды с большим и малым содержанием кремниевой кислоты.

Природные воды, содержащие значительное количество кремниевой кислоты, для питания барабанных парогенераторов высокого и сверхвысокого давлений подвергаются магнизальному обескремниванию или обескремниванию методом анионного обмена в сильноосновных анионитных фильтрах в схемах полного химического обессоливания воды.

В зависимости от вида воды и присутствующих примесей обработка воды осуществляется следующими методами:

1. Предварительная очистка воды методами коагуляции и осаждения;

Процесс объединения коллоидных частиц в более крупные агрегаты называется *коагуляцией*.

Седиментация (осаждение) – оседание частиц дисперсной фазы в жидкости или газе под действием гравитационного поля или центробежных сил.

Скорость седиментации зависит от размеров и плотности частиц, от их заряда, вязкости раствора и т.п.

В качестве реагентов-коагулянтов для коагуляции используются кристаллогидраты сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, сернокислого закисного железа FeSO_4 , хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сернокислого оксидного железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, диоксида марганца MnO_2 , а также фосфаты натрия и калия Na_3PO_4 , KH_2PO_4 и др.

2. Осветление воды методами фильтрования;

Для очистки теплоносителя от дисперсных загрязнений радиоактивных продуктов коррозии размером 0,2-0,4 мкм проектом блоков АЭС с ВВЭР-1000 с реакторными установками В-320 предусмотрена высокотемпературная очистка теплоносителя на четырех фильтрах ВТФ (высокотемпературные фильтры) с фильтрующей загрузкой из губчатого титана с расходом 100 т/ч через каждый (0,5 % от общего расхода теплоносителя в первом контуре).

3. Химические методы (умягчение, обессоливание);

Полное или частичное удаление солей кальция и магния называют *водоумягчением*, а удаление или уменьшение содержания всех солей – *обессоливанием* или *опреснением*.

4. Термические методы (кипячение, получение дистиллята и вымораживание);

Дистилляция (лат. distillatio – стекание каплями) – перегонка, испарение жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров.

5. Обработка воды методами ионного обмена;

Ионный обмен – это обратимая химическая реакция, при которой происходит обмен ионами между твердым веществом (ионитом) и раствором электролита.

Низкотемпературные ионообменные фильтры установки СВО-1 и СВО-2 имеют достаточно высокую эффективность очистки теплоносителя по ионным примесям.

6. Мембранные технологии водообработки (обратный осмос электродиализ и др.)

Таким образом, ВХР АЭС является одним из инструментов управления сроком службы оборудования и безопасностью блока АЭС в целом АЭС.

2. Классификация и показатели качества воды на АЭС.

На АЭС воды подразделяются по назначению или источнику получения:

1. исходная природная сырая вода, используется в качестве исходного сырья для ВП-ных установок;

2. добавочная или подпиточная вода, направляемая в контур для восполнения утечек после обработки до необходимого качества (ТВ10, ТВ40);

3. турбинный конденсат;

4. питательная вода;

5. вода ПГ (котловая вода);

6. вода ЯР;

7. продувочная вода – вода, выводимая из ПГ или 1-го контура на очистку или в дренаж, для поддержания необходимого качества основной массы воды, находящейся в этой системе или элементах;

8. вода контуров – вода, которая находится в контуре;

9. охлаждающая или циркуляционная вода;

10. воды систем безопасности TQ11, TQ12, TQ13, TQ14;

11. вода бассейнов выдержки и перегрузки АЗ;

12. дезактивационные и обливочные воды;

13. воды спецпрачечных и душевых;

14. регенерационные или промывочные воды;

15. фильтрат и декантат из хранилищ жидких отходов.

Фильтрат – жидкость, полученная после фильтрации.

Декантат – жидкость, отделённая от осадка методом декантации.

Показатели качества воды:

1. Общее солесодержание (содержание в воде всех растворенных веществ, способных проводить электрический ток, т.е. диссоциирующих на ионы (соли, кислоты, щелочи, газы));

2. Удельная электропроводимость (используется для характеристики и контроля вод с малым содержанием);

3. Содержание грубодисперсных или взвешенных частиц (определяется путем фильтрования);

4. Сухой остаток или плотный остаток (характеризует содержание в воде всех веществ кроме газов);

5. Водородный показатель pH – (лат. p onduS Hydrogenii – «вес водорода») – мера активности (в сильно разбавленных растворах эквивалентна концентрации) ионов водорода в растворе кислотное содержание смеси;

6. Окислительно-восстановительный показатель воды (характеризует окислительно-восстановительное равновесие водном теплоносителе);

7. Объемная активность (характеризует содержание в воде радиоактивного изотопа);

8. Содержание ионов хлора (характеризует содержание в воде агрессивного вещества);

9. Содержание кислорода;

10. Содержание в воде железа и меди;

11. Жесткость воды (магний и кальций) – способствуют накипеобразованию;

12. Щелочность воды (натрий, калий, литий);

13. Прозрачность воды (характеризует наличие нерастворимых примесей);

14. Массовая концентрация различных примесей.

Лекция 3. Очистка воды методом коагуляции.

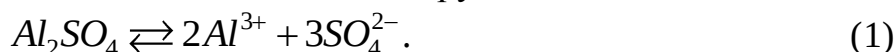
1. Физико-химические процессы, протекающие при коагуляции.
2. Качество воды после коагуляции воды сульфатом алюминия
3. Осветлители и схемы коагуляционных установок на АЭС.
4. Основы расчета коагуляционной установки

1. Физико-химические процессы, протекающие при коагуляции.

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

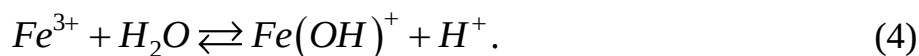
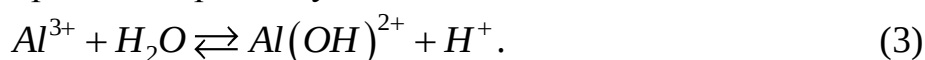
В качестве реагентов, называемых коагулянтами, обычно применяют сернокислые соли: $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ или $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$.

Эти соли в воде почти полностью диссоциируют:

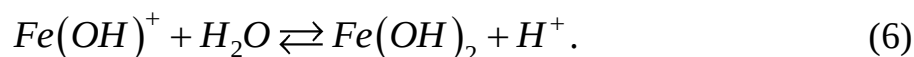
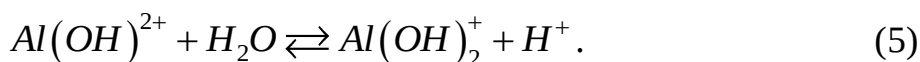


Легко подвергаются гидролизу:

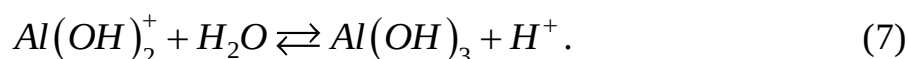
В нейтральной среде на первой ступени



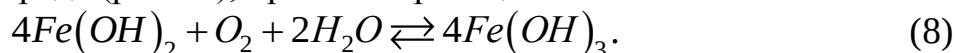
на второй ступени:



на третьей ступени :



В щелочной среде ($pH > 8$), протекает реакция:



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



Коллоидные частицы загрязнений (диаметр может составлять от 10^{-4} до 10^{-6} мм) обычно несут на себе отрицательный электрический заряд, а за счет присоединения положительно заряженных ионов из окружающей среды раствора окружены двойным электрическим слоем и, следовательно, отталкиваются друг от друга. Благодаря низкому удельному весу, они не оседают.

Коагулянт (как правило, положительно заряженный) вызывает сжатие двойного слоя и, таким образом, нейтрализует электростатический заряд поверхности частиц. Полученные дестабилизированные частицы окружаются коагулянтом (рис. 1).

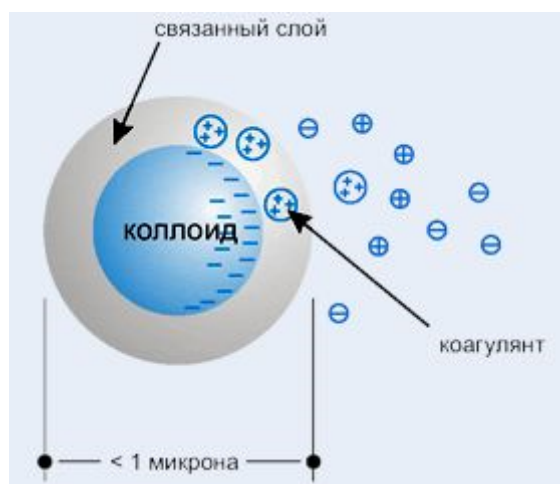


Рисунок 1. Механизм действия коагулянта

Процесс коагуляции имеет скрытую и явную стадии. На скрытой стадии происходит формирование коллоидных гидроксидов 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 (флоккулы) размером 1–3 мм (рис. 2), которые, обладая высокой сорбционной способностью, могут дополнительно извлекать примеси воды.

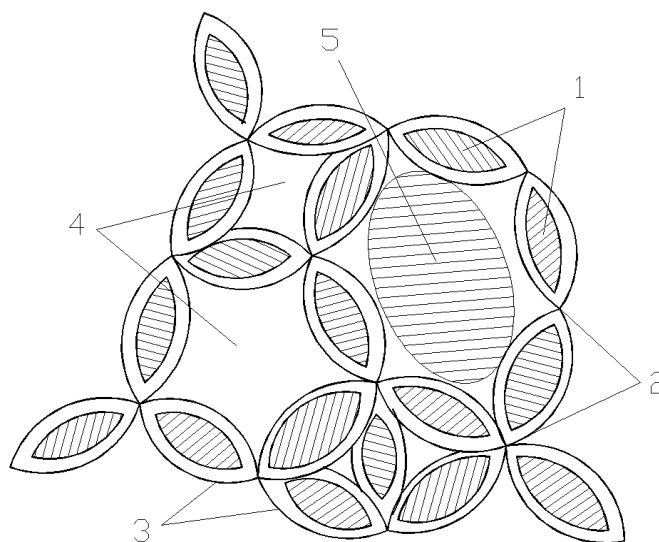


Рисунок 2. Схема коагуляционной структуры: 1 – частицы коллоидно-дисперсной фазы; 2 – дестабилизированные участки поверхности; 3 – участки поверхности, сохраняющие устойчивость; 4 – полости, заполненные водой; 5 – грубодисперсная примесь

Для получения однородной дисперсии химического вещества и увеличения возможности максимального контакта между частицами применяют быстрое перемешивание (несколько секунд). После длительного (несколько

минут) перемешивания, происходит коагулирование частиц в более крупные образования. Когда они уже увеличились в размере и весе, начинается осаждение на дно, благодаря действию сил тяжести.

На выходе чистая вода не должна содержать коагулянт, но этого не происходит т.к., в основном, вода содержит в достаточном количестве гидроксид кальция и карбонат натрия (жесткая вода) что приводит к осаждению алюминия в виде нерастворимого гидроксида (образуется бесцветный студенистый осадок гидроксида алюминия).

При организации процесса коагуляции с использованием гидролизующихся коагулянтов необходим учет основных факторов, определяющих оптимальное осуществление технологии. Оптимальная доза коагулянта, т.е. то его минимальное количество, которое обеспечивает максимальное снижение концентрации коллоидных и грубодисперсных примесей в обрабатываемой воде, определяется главным образом качественным и количественным составом коллоидных и растворенных примесей, их физическими и физико-химическими свойствами.

В настоящее время теоретические разработки не дают возможности точного расчетного выбора необходимой дозы коагулянта, что связано, с одной стороны, с отсутствием количественных характеристик различных по составу коллоидных примесей в водах различных типов, с другой – с необходимостью учитывать при расчетах сложность совокупного механизма формирования коагулированной взвеси, когда физические процессы гетерокоагуляции сопровождаются химическими, такими как хемосорбция, образование малорастворимых гидрокомплексов, их полимеризация и кристаллизация, усложняемыми влиянием кинетических факторов. Поэтому оптимальные дозы коагулянта устанавливаются опытным путем для каждого источника водоснабжения в характерные периоды года методом параллельного введения в термостатированные сосуды с определенным объемом воды различных количеств коагулянта с последующей оценкой интенсивности хлопьеобразования, скорости оседания хлопьев и определением остаточных концентраций органических веществ, железо- и кремнийсодержащих соединений, ионов алюминия.

Вспомогательные процессы и средства коагуляция обеспечивают интенсификацию и повышение технико-экономической эффективности процесса коагуляции. К их числу относят *флокуляцию* – процесс агрегации частиц в котором в дополнение к непосредственному контакту частиц происходит их адсорбционное взаимодействие с молекулами высокомолекулярных веществ, называемых *флокулянтами* (рис 3). При этом ускоряются процессы образования хлопьев и их осаждение, повышается плотность агрегатов, и осадков.

Флокулянты подразделяются на :

- неорганические (активная кремниевая кислота) и органические,
- природные и синтетические,
- на ионогенные и амфотерные.

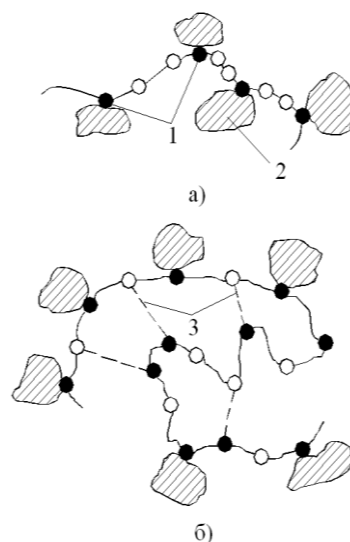


Рисунок 3. Адсорбция микрочастиц флокулянтами: а) вытянутая молекула; б) свёрнутая молекула; 1 – адсорбирующая группа; 2 – микрочастица; 3 – внутримолекулярная связь

Природными органическими флокулянтами являются крахмал, карбоксиметилцеллюлоза и др. Синтетические флокулянты получили более широкое применение из-за лучших флокуляционных свойств, среди них в основном используется в настоящее время универсальный флокулянт полиакриламид (ПАА) (рис. 4):

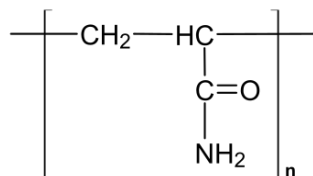


Рисунок. Элементарное звено ПАА

Полиакриламид выпускается промышленностью в виде 8-процентного геля, который растворяют в быстроходных мешалках на ВПУ до концентрации 0,1 %. Дозировка флокулянта составляет 0,5–1,5 мг на 100 мг взвешенных веществ в исходной воде. Раствор ПАА вводится через 0,5–2 мин после ввода коагулянта.

2. Качество воды после коагуляции сульфатом алюминия

Общая, карбонатная и некарбонатная виды жесткости воды (мг-экв/кг) определяются по следующим уравнениям:

$$\text{– общая } \mathcal{J}_o = \mathcal{J}_o^{исх}, \quad (10)$$

$$\text{– карбонатная } \mathcal{J}_к = \mathcal{J}_к^{исх} - K_{Al}, \quad (11)$$

$$\text{– некарбонатная } \mathcal{J}_{нк} = \mathcal{J}_{нк}^{исх} + K_{Al}, \quad (12)$$

где $\mathcal{J}_к^{исх}$, $\mathcal{J}_{нк}^{исх}$ и $\mathcal{J}_o^{исх}$ – карбонатная, некарбонатная и общая жесткость исходной воды;

K_{Al} – доза сульфата алюминия для коагуляции, мг-экв/кг.

Щелочность остаточная $\mathcal{Щ}_{ост}$ (мг-экв/кг) определяется по уравнению:

$$\mathcal{W}_{ocm} = \mathcal{W}_o^{ucx} - K_{Al}, \quad (13)$$

где $\mathcal{W}_o^{ucx}$ – щелочность исходной воды общая, мг-экв/кг.

Если $\mathcal{W}_o^{ucx} < K_{Al}$, то необходимо производить подщелачивание воды перед ее коагуляцией путем добавления щелочного реагента в количестве:

$$\Delta \mathcal{W} = K_{Al} + \mathcal{W}_{ocm} - \mathcal{W}_o^{ucx} \quad (14)$$

В этом случае принимается $\mathcal{W}_{ocm} = 0,7$ мг-экв/кг.

Концентрация сульфат ионов получается равной

$$C_{SO_4^{2-}} = C_{SO_4^{2-}}^{ucx} + 48,03 K_{Al}, \text{ мг/кг} \quad (15)$$

$$\text{или } C_{SO_4^{2-}} = C_{SO_4^{2-}}^{ucx} + \mathcal{D}_{Fe}, \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Концентрация хлорид ионов остается равной исходной. Концентрация ионов SiO_3^{2-} после коагуляции уменьшается и становится равной $0,75 C_{SiO_3^{2-}}^{ucx}$.

Содержание взвешенных веществ после коагуляции в осветлителе, работающем с зашламлением, не превышает 10 мг/кг, а после осветлительных фильтров взвешенные вещества отсутствуют.

3. Осветлители и схемы коагуляционных установок на АЭС.

На рис. 4 и 5 представлены схемы предпочистки и осветлителя.

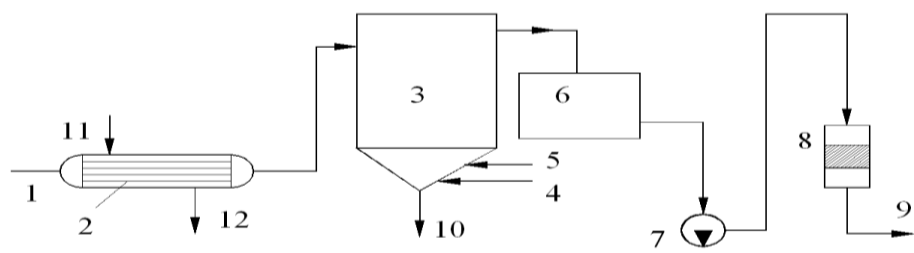


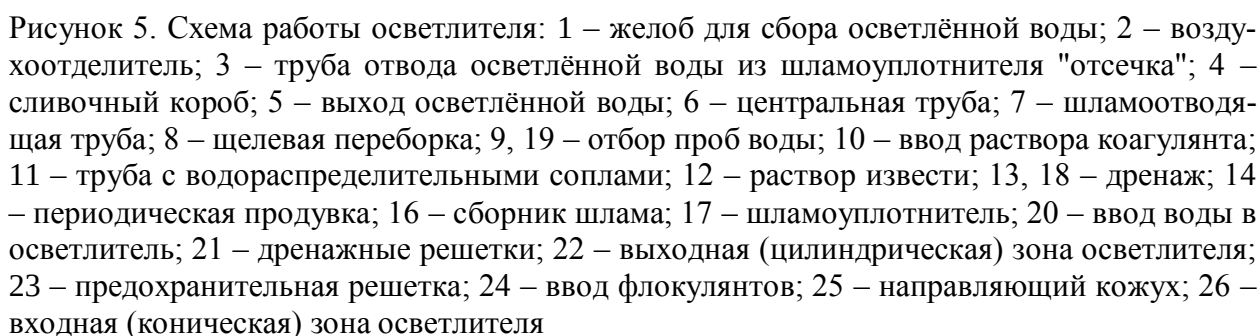
Рисунок 4. Схема процессов известкования и коагуляции: 1 – исходная вода; 2 – теплообменный подогреватель; 3 – осветлитель; 4 – ввод извести; 5 – ввод коагулянта; 6 – бак осветлённой воды; 7 – перекачивающий насос; 8 – осветлительный фильтр; 9 – на ионитные фильтры или потребление; 10 – сброс осадка с продувочной водой; 11 – греющий пар; 12 – конденсат греющего пара

4. Основы расчета коагуляционной установки

Коагуляционная установка состоит из гидравлической мешалки для приготовления раствора коагулянта, устройств для дозирования растворов реагентов и осветлителей.

При расчете процесса коагуляции природных вод максимальная доза сульфата алюминия для периода весеннего паводка принимается равной 1,0 мг-экв/кг, а доза сульфата железа 0,7 мг-экв/кг. Для северной полосы России дозы коагулянтов принимаются несколько меньшими, а для южной полосы России – несколько большими приведенных.

Для полноты протекания гидролиза коагулянта необходимо поддержание в растворе определенной концентрации катионов водорода, что достигается автоматически при высокой концентрации HCO_3^- в исходной воде.



Необходимость подщелачивания воды при коагуляции и доза щелочи определяются по уравнению (14), в котором остаточная щелочность коагулированной воды принимается в пределах $Щ_{ост} = 0,3-0,5$ мг-экв/кг.

$$V_k = \frac{Q \cdot K \cdot \mathfrak{I}_k \cdot 100}{1000 \cdot C_k \cdot \rho_k}. \quad (16)$$

где Q – производительность коагуляционной установки, $\text{м}^3/\text{ч}$; K – доза коагулянта, $\text{г-экв}/\text{м}^3$; $\Delta\text{Щ}$ – доза NaOH , $\text{г-экв}/\text{м}^3$; E_k – эквивалент безводного коагулянта, $\text{г}/\text{г-экв}$; E_{NaOH} – эквивалент безводного NaOH , $\text{г}/\text{г-экв}$; C_k и C_{NaOH} – концентрации растворов коагулянта и NaOH , %; ρ_k и ρ_{NaOH} – плотности растворов коагулянта и NaOH , $\text{кг}/\text{дм}^3$.

На каждый реагент устанавливаются по два расходных бака раствора реагента для дозирования с помощью плунжерных насосов-дозаторов. Каж-

дый из них должен иметь такую емкость, чтобы при крепости реагентного раствора в пределах 5-10 % перезарядка их осуществлялась 1 раз в течение суток или не чаще чем 1 раз за 8 ч.

Емкости баков кислоты (H_2SO_4), m^3 , и щелочи ($NaOH$), m^3 , определяются по уравнениям:

$$V_{\bar{o}}^{H_2SO_4} = \frac{V_{H_2SO_4} \cdot 24}{1000 \cdot m_{\bar{o}}} \quad (18)$$

$$V_{\bar{o}}^{NaOH} = \frac{V_{NaOH} \cdot 24}{1000 \cdot m_{\bar{o}}} \quad (19)$$

где $m_{\bar{o}}$ – число перезарядок баков в течение суток.

Гидравлические мешалки для приготовления и перекачивания растворов легкорастворимых и непрерывно дозируемых реагентов устанавливаются по одной на каждый реагент. Емкость их при всех системах дозаторов рассчитывается примерно на возможность одновременной зарядки двух указанных выше расходных баков.

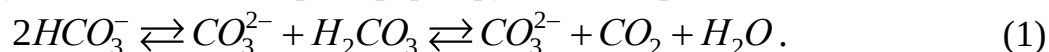
Плунжерные насосы-дозаторы выбираются по часовому расходу раствора реагентов, вычисленному по формулам (16) и (17). При значительных расхождениях часового расхода растворов и производительности насосов-дозаторов необходимо выбрать новую концентрацию раствора и уточнить расчет.

Лекция 4. Очистка воды методом известкования.

1. Физико-химические процессы, протекающие при известковании.
2. Физико-химические процессы, протекающие при содоизвестковании.
3. Качество воды после коагуляции воды сульфатом железа, известкования и магниезального обескремнивания воды

1. Физико-химические процессы, протекающие при известковании.

Известкование реализуется при обработке исходной воды в осветлителях суспензией гашеной извести $Ca(OH)_2$, называемой известковым молоком. Основное назначение известкования – снижение щелочности обрабатываемой воды; при этом происходит частичное снижение общей жесткости $Ж_о$, солесодержания, кремнийсодержания, концентрации соединений железа и одновременно из воды удаляются ГДП. Процесс известкования основан на том, что при вводе гашеной извести $Ca(OH)_2$ (основания), получаемой на ВПУ при взаимодействии CaO и H_2O , достигается повышение pH обрабатываемой воды до значений 9,5–10,3, при котором согласно реакции (1) ионы и равновесная уголекислота CO_2 трансформируются в карбонат-ионы.



С учетом присутствия в обрабатываемой воде Ca^{2+} и образовавшихся CO_3^{2-} произведение их активностей (концентраций) становится больше про-

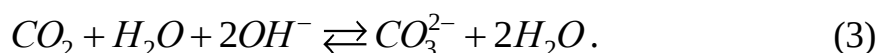
изведения растворимости CaCO_3 , поэтому из воды выделяется труднорастворимый карбонат кальция CaCO_3 .

В общем упрощенном виде процесс известкования состоит из нескольких стадий:

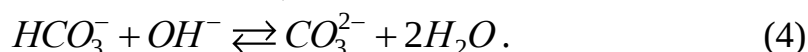
- 1) диссоциации гидроксида кальция, приводящей к повышению pH;



- 2) гидратации свободной углекислоты с последующей диссоциацией по схеме

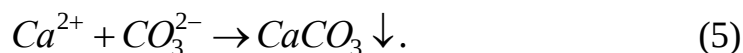


- 3) диссоциации гидрокарбонатных ионов (бикарбонатов), присутствующих в воде и определяющих ее щелочность,

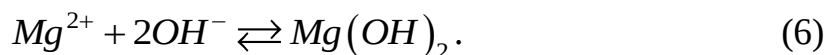


причем в эквивалентных единицах концентрация образовавшихся ионов будет в 2 раза больше концентрации разрушаемых ионов ;

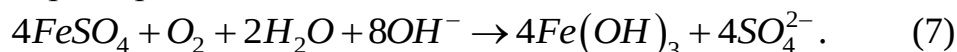
- 4) выделения в твердую фазу ионов Ca^{2+} (содержащихся в исходной воде и введенных с известью) и CO_3^{2-} при достижении произведения растворимости



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



При совмещении процессов известкования и коагуляции в качестве коагулянта используют обычно сульфат двухвалентного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в оптимальной дозировке. Образование гидроксида железа при известковании происходит по суммарной реакции



Это вызывает дополнительное расходование извести как источника гидроксильных ионов, что должно учитываться при расчете дозы извести. Оборудование для коагуляции (осветлители) целесообразно совмещать с установками для известкования поверхностных вод.

Приведенные химические реакции (2)–(7) позволяют определить требуемую дозу извести в процессе известкования при выделении главным образом CaCO_3 (*карбонатный режим* с $\text{pH} \approx 9,5$), а также увеличенную дозу извести с дополнительным осаждением Mg^{2+} в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (*гидратный режим* с $\text{pH} = 10,0\text{--}10,3$). В промышленных условиях вести строгий режим дозирования извести, обеспечивающий отсутствие гидратной щелочности, практически невозможно. Поэтому обычно процесс известкования проводят в гидратном режиме с остаточной гидратной щелочностью, равной $0,1\text{--}0,3$ мг-экв/дм³ и создаваемой избытком извести I_u .

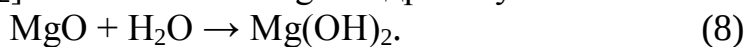
Преимущества гидратного режима известкования

– образующаяся твердая фаза, имеет однородную творожную структуру с крупными хорошо осаждающимися хлопьями. В отобранной пробе наблюдается четкая граница раздела между шламом и прозрачным слоем осветленной воды.

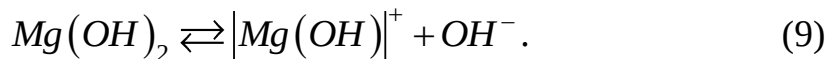
– присутствие гидроксида магния в осадке способствует снижению кремнийсодержания на 25–30 % за счет адсорбции ионов на свежесозданном гидроксида магния.

При карбонатном режиме шлам имеет структуру песка, быстро оседает, но столб жидкости над границей раздела осветляется плохо.

При необходимости снижения кремнийсодержания в воде за осветлителем до 1,5 мг/дм³ процессы известкования и коагуляции дополняют **магнезиальным обескремниванием**. При дозировке каустического магнезита [смесь MgO (85 %) с CaO и SiO₂] в осветлитель MgO гидролизуеться:



При диссоциации по схеме



поверхность твердой фазы приобретает положительный заряд и на ней происходит адсорбция анионов кремниевой кислоты. Расчетная доза MgO составляет около 12 мг на 1 мг. Из-за трудностей в обслуживании магнезитного реагентного хозяйства и развития технологии ионитного обескремнивания в новых проектах ВПУ для АЭС известкование с магнезиальным обескремниванием не используется.

При расчете дозы извести для конкретного типа вод необходимо учитывать их ионный состав. Для практического использования расчетная доза извести D_k , мг-экв/дм³, определяется для большинства типов вод, для которых

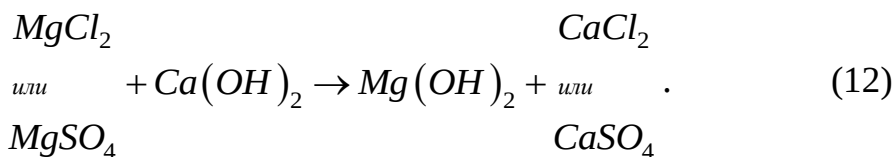
$$J_o + D_k \geq \text{Щ}_{\text{исх}} + \text{Щ}_{\text{обр}}, \quad (10)$$

как

$$D_u = C_{\text{CO}_2}^{\text{исх}} + \text{Щ}_{\text{исх}} + J_{\text{Mg}} + D_k + I_u, \quad (11)$$

принимая при оценочных расчетах щелочность обработанной воды $\text{Щ}_{\text{обр}} = 0$.

Конкретизация значения D_u проводится обычно при наладке работы осветлителя. Передозировка извести по отношению к доле выделенного Mg²⁺ при гидратном режиме известкования не сопровождается снижением жесткости и щелочности, а вызывает замену некарбонатной магниевой жесткости на кальциевую по реакции



К моменту прохождения всех стадий процесса известкования остаточная карбонатная щелочность (т.е. сумма CO_3^{2-} и HCO_3^{-}) обычно составляет 0,5–0,8 мг-экв/дм³ в зависимости от J_{Ca} известкованной воды (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость остаточной щелочности известкованной воды, мг-экв/дм³, от концентрации ионов кальция

Щелочность	Концентрация ионов $Ca_{изв}^{2+}$, мг-экв/дм		
	0,5–1	1–3	более 3
Гидратная	0,05–0,2	0,05–0,2	0,05–0,2
Карбонатная ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$)	0,7–0,8	0,6–0,7	0,5–0,6
Общая	0,75–1,0	0,65–0,9	0,55–0,8

Данные, приведенные в табл. 1, получены при работе осветлителей в производственных условиях. Они превышают равновесные (расчетные) концентрации для карбонатной щелочности на 0,2–0,4 мг-экв/дм³.

Таблица 2. Значения термодинамических констант

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

В эксплуатационных условиях результаты известкования обычно оцениваются по следующим показателям: остаточной щелочности, стабильности, содержанию взвешенных веществ, окисляемости, жесткости, содержанию железа, сухому остатку.

Остаточная щелочность составляет примерно 0,5–0,8 мг-экв/дм³, причем меньшие значения отвечают большей остаточной жесткости (3–5 мг-экв/дм³) и меньшей минерализации исходной воды, а большие – соответственно меньшим значениям $J_o^{ост}$. С увеличением солесодержания в соответствии с ростом равновесных концентраций и снижением скорости кристаллизации остаточная щелочности может достигать 1,0–1,5 мг-экв/дм³. Повышение значения остаточной щелочности наблюдается также и при известковании воды с высоким содержанием органических примесей, особенно техногенного происхождения.

Стабильность – близость воды, представляющей собой в процессе обработки пресыщенный раствор, к состоянию равновесия, определяющая

меньшую ее склонность к последующему образованию отложений на трубопроводах и на зернах фильтрующего материала осветлительных фильтров. Степень отклонения от стабильности на практике характеризуют так называемой *нестабильностью*, т.е. возможным последующим снижением щелочности и жесткости известкованной воды. На практике нестабильность определяют по разности щелочностей воды на выходе из осветлителя и фильтрата осветлительных фильтров, установленных после осветлителя.

Содержание взвешенных веществ при налаженном режиме работы осветлителя обычно составляет $C_{\text{взв}} = 2\text{--}5 \text{ мг/дм}^3$ при норме не более 10 мг/дм^3 . Вследствие трудоемкости процесса определения содержания взвешенных веществ этот показатель используют в качестве контрольного. Для оперативной оценки устойчивости работы осветлителя содержание взвешенных веществ заменяют на косвенный показатель – прозрачность. Прозрачность обычно определяют по шрифту или кольцу. При устойчивой работе осветлителя ($C_{\text{взв}} < 5 \text{ мг/дм}^3$) прозрачность составляет не менее 30 см.

Перманганатная окисляемость известкованной воды снижается до $3\text{--}4 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, если исходная вода содержит только природные примеси. При загрязнении природной воды промышленными стоками степень удаления органических примесей колеблется в широких пределах и составляет обычно 30–50 %, а окисляемость известкованной воды может достигать $7\text{--}10 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Следует помнить об условности перманганатной окисляемости, которая в наибольшей мере сказывается при загрязнении воды органическими примесями техногенного происхождения.

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

$$J_o^{\text{ост}} = J_o^{\text{исх}} - \text{Щ}_o^{\text{исх}} + \text{Щ}_o^{\text{ост}} + D_k, \quad (13)$$

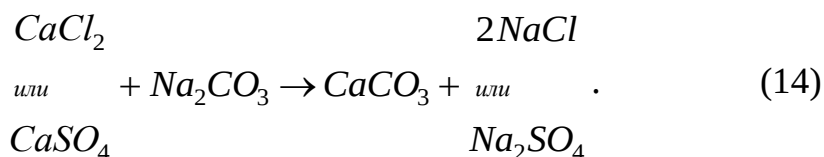
Снижение *содержания кремнекислых соединений* при известковании зависит от количества выделяемого гидроксида магния. Обычно остаточная концентрация SiO_2 составляет 40–60 % исходной, но, как правило, не меньше $2\text{--}5 \text{ мг/дм}^3$.

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

2. Физико-химические процессы, протекающие при содоизвестковании

При известковании воды, как отмечалось, J_{Ca} снижается на величину $\text{Щ}_o + \text{Щ}_o^{\text{изв}}$ – за счет образования труднорастворимого CaCO_3 , одновременно часть J_{Mg} снижается за счет образования труднорастворимого $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Значение $J_o^{\text{изв}}$ характеризуется недостаточно высоким эффектом осаждения.

Для повышения эффекта осаждения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} технология известкования дополняется обработкой воды кальцинированной содой Na_2CO_3 . При содоизвестковании ионы магния при замене на ионы кальция по реакции (14) удаляются практически полностью, а кальциевые соли некарбонатной жесткости осаждаются содой:



Расчетная (теоретическая) остаточная общая жесткость содоизвесткованной воды, мг-экв/дм³, определяется по уравнению

$$\mathcal{J}_o^{\text{ост}} = \mathcal{J}_{\text{Ca}}^{\text{ост}} - \mathcal{I}_{\text{Mg}}^{\text{ост}} = \frac{2 \cdot 10^6}{f_2} \left[\frac{2PP_{\text{CaCO}_3}}{C_{\text{CO}_3^-} \cdot f_2} + \frac{10^3 \cdot PP_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{(C_{\text{OH}}^{\text{ост}})^2 \cdot f_1^2} \right], \quad (15)$$

Остаточная общая щелочность содоизвесткованной воды

$$\mathcal{I}_o^{\text{ост}} = C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{ост}} + C_{\text{OH}^-}^{\text{ост}}, \quad (16)$$

Из (16) следует, что для получения минимальных остаточных концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} необходимы повышенные остаточные концентрации ионов CO_3^{2-} и гидроксида. Доза извести рассчитывается по (11) при одновременной подаче коагулянта, а доза соды по формуле

$$\mathcal{D}_c = \mathcal{J}^{\text{исх}} + \mathcal{I}^{\text{исх}} + \mathcal{D}_k + \mathcal{I}_u + \mathcal{I}_c, \quad (17)$$

где $\mathcal{I}_c$ – избыток соды. Значение фактически потребной дозы соды уточняют по желаемому значению $\mathcal{J}^{\text{ост}}$.

В настоящее время метод содоизвесткования используют в малосточных схемах умягчения в процессе предочистки с последующим катионированием, а также для восстановления и повторного использования сточных вод катионитных фильтров.

3. Качество воды после коагуляции воды сульфатом железа, известкования и магниального обескремнивания воды.

При подогревании обработанной таким способом воды до 40 °С качество ее характеризуется следующими показателями:

- жесткость воды, мг-экв/кг:
- карбонатная $\mathcal{J}_k = 0,7$,
- некарбонатная $\mathcal{J}_{\text{нк}} = \mathcal{J}_{\text{нк}}^{\text{исх}} + \mathcal{D}_{\text{Fe}}$,
- общая $\mathcal{J}_o = 0,7 + \mathcal{J}_{\text{нк}}^{\text{исх}} + \mathcal{D}_{\text{Fe}}$,

где $\mathcal{D}_{\text{Fe}}$ – доза сульфата железа для коагуляции, мг-экв/кг.

Концентрация сульфат ионов (мг/кг) составит:

$$\begin{aligned} C_{\text{SO}_4^{2-}} &= C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{исх}} + 48,03 \mathcal{D}_{\text{Fe}}, \text{ мг/кг} \\ \text{или } C_{\text{SO}_4^{2-}} &= C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{исх}} + \mathcal{D}_{\text{Fe}}, \text{ мг-экв/дм}^3. \end{aligned} \quad (18)$$

Концентрация хлорид ионов остается без изменений.

Концентрация ионов SiO_3^{2-} после известкования и коагуляции составляет $0,6 C_{\text{SiO}_3^{2-}}^{\text{исх}}$, а после магниального обескремнивания 1 мг/кг.

Лекция 5. Осветление воды фильтрованием.

1. Общие положения процесса фильтрования.
2. Классификация, конструкция и принцип работы осветлительных фильтров.
3. Расчет осветлительных фильтров.

1. Общие положения процесса фильтрования

После осветлителей остаточное содержание взвеси в осветленной воде составляет $\approx 10\div 20$ мг/кг. Вода с таким содержанием взвешенных веществ не может быть подана на ионообменные фильтры и требует более полного осветления. Это производится при помощи фильтрования воды в осветлительных фильтрах, загруженных пористым зернистым материалом.

Фильтрование воды через слой зернистой загрузки происходит под действием разности давлений на входе в зернистый слой и на выходе из него, которая называется перепадом давлений на слое (ΔP) и определяется следующими факторами:

$$\Delta P = f(v, \mu, d_{\text{экв}}, H_{\text{полн}}), \quad (1)$$

где v – скорость фильтрования; μ – вязкость воды; $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр фильтрующей загрузки; $H_{\text{полн}}$ – высота фильтрующего слоя.

В зернистом слое частицы материала чередуются с пустотами, называемыми порами, которые образуют поровые криволинейные каналы, по которым протекает очищаемая вода (рис. 1). Гидравлический режим течения жидкости и качество очистки зависят от формы, усредненных размеров и числа каналов в единице объема.

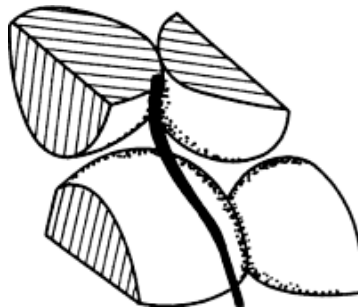


Рисунок 1. Образование порового канала слоя

Долю свободного объема в зернистом слое – пористость – рассчитывают:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{сл}}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{пор}}$, $V_{\text{сл}}$ – объем пор и суммарный объем пор и твердой фазы в зернистом слое материала.

Условный диаметр поры (d_{Π}) можно выразить через диаметр зерна загрузки (d_3) графическим методом (рис. 2), считая, что зерна представлены монодисперсными шарообразными частицами.

Опуская выкладки, отметим, что:

$$d_{\Pi} = \frac{d_3}{6,3}, \quad (3)$$

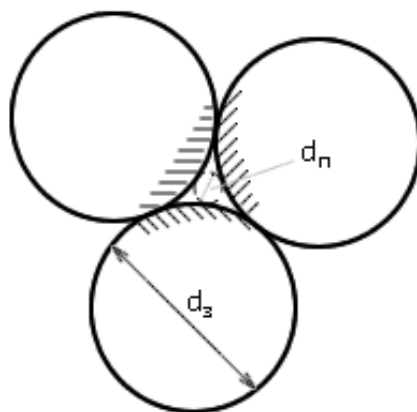


Рисунок 2. Иллюстрация соотношения диаметров поры и зерна загрузки

В зависимости от природы улавливаемых частиц и зернистого материала, соотношения размеров взвешенных частиц и эффективного диаметра фильтрующей загрузки, а также от гидродинамических факторов, задержание взвеси может происходить:

- *пленочное фильтрование* – на поверхности фильтрующего слоя, где образуется грязевая пленка, способная улавливать мельчайшие частицы взвеси.

Грязевая пленка оказывает дополнительное непрерывно возрастающее гидравлическое сопротивление, что вызывает необходимость в частой промывке фильтрующего материала для удаления задержанной взвеси. Грязеемкость фильтрующего материала при пленочном режиме невелика, но качество фильтрата высокое.

Грязеемкость фильтрующего материала выражают массой загрязнений, задержанных на единице поверхности материала за то время, когда перепад давления достигает максимально допустимого.

- *адгезионное фильтрование* – во всем объеме фильтрующей загрузки.

Характеризуется значительно большей грязеемкостью при сравнительно малом гидравлическом сопротивлении, но возможен проскок мелких взвесей. Оно характерно для крупнозернистой загрузки и высоких скоростей фильтрования.

- *смешанное фильтрование* – частично на поверхности фильтрующего слоя, а частично во всем объеме.

Реализуется в двух- или многослойных фильтрах. Наибольшее распространение получили двухслойные фильтры, в которых нижнюю часть занимает мелкий кварцевый песок, либо более тяжелый материал, а верхнюю –

более крупный, но легкий дробленый антрацит. Грязеемкость таких фильтров в 2÷2,5 раза больше, чем фильтров с однородной загрузкой.

Осветлительные фильтры с правильно подобранной и тщательно отмытой фильтрующей загрузкой обеспечивают остаточное содержание взвеси порядка 1,0÷1,5 мг/кг.

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

1) переноса частиц из потока воды на поверхность фильтрующего материала. Определяющими факторами в доставке частиц к зернам загрузки являются силы инерции и диффузии.

2) закрепления частиц на зернах и в щелях между ними. Закрепление частиц у поверхности фильтрующего материала происходит за счет действия межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса, определяющих прилипание (адгезию) взаимодействующих, разнородных по природе, зарядам и размерам фаз. Задержанные частицы взвеси при объемном фильтровании постепенно заполняют поры между зернами слоя (рис. 3), что приводит к уменьшению проходного сечения пор и увеличению гидравлического сопротивления слоя и потерь напора при постоянном расходе воды.

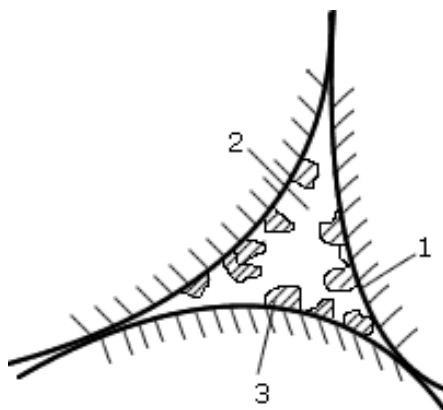


Рисунок 3. Изменение сечения поры: 1 – фрагменты зерен загрузки; 2 – начальная конфигурация порового сечения; 3 – прилипающие частицы

3) отрыв закрепленных частиц с переходом их обратно в поток воды.

Увеличение скорости движения воды в порах приводит к срыву уловленных частиц и перемещению их в глубину фильтрующего слоя. Таким образом, область интенсивного изменения концентрации взвеси в воде перемещается по высоте от верхней части слоя к нижней.

Затем наступает момент, когда весь слой загрузки фильтра оказывается насыщенным загрязнениями воды. Концентрация взвешенных примесей на выходе из фильтра начинает возрастать, либо скорость фильтрования падает ниже допустимого предела.

Время, в течение которого достигается осветление воды до заданной степени, называют *временем защитного действия* загрузки. При его достижении либо по достижении времени *предельной потери напора* осветлительный фильтр отключают на взрыхляющую промывку.

2. Классификация, конструкция и принцип работы осветлительных фильтров

Осветлительные фильтры предназначены для удаления из воды взвешенных примесей разной степени дисперсности и широко применяются в схемах водоподготовительных установок электростанций.

Осветлительные фильтры можно классифицировать по следующим признакам:

- по фракционному составу фильтрующего материала они бывают насыпные и намывные;
- по рабочему давлению – безнапорные открытые и напорные;
- по количеству фильтрующих слоев – одно- и многослойные;
- по числу параллельно работающих камер – одно-, двух- и трех камерные;
- по способу фильтрования – одно- и двух поточные.

Принципы работы фильтров различной конструкции

Насыпные фильтры

Технологический процесс осветления воды фильтрованием реализуется главным образом методом адгезионного объемного фильтрования в насыпных **вертикальных осветительных фильтрах** (рис. 5).

Фильтр состоит из цилиндрического корпуса, нижнего и верхнего распределительных устройств, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки.

Дренажно-распределительные устройства являются важнейшим элементом конструкции осветлительного фильтра. Верхнее дренажно-распределительное устройство предназначено для подвода в фильтр и равномерного распределения по площади поперечного сечения обрабатываемой воды, а также для удаления из фильтра взрыхляющей воды.

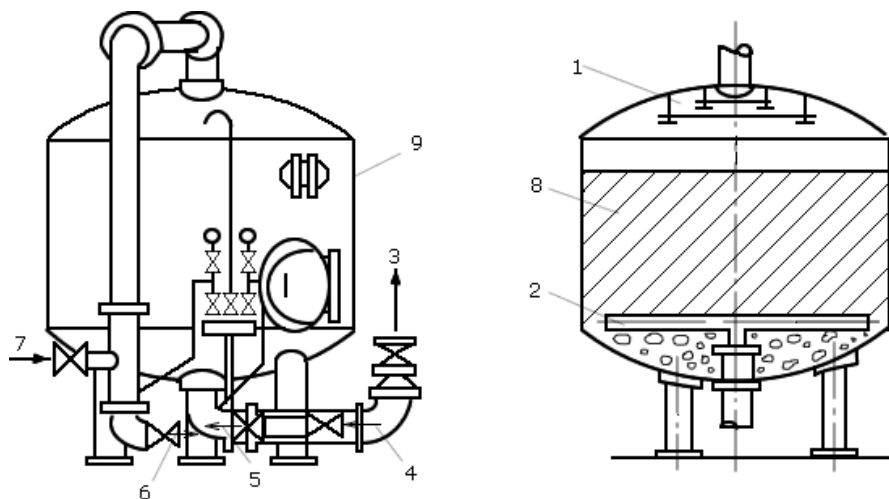


Рисунок 4. Фильтр осветлительный вертикальный однокамерный: 1 – верхнее распределительное устройство; 2 – нижнее дренажно-распределительное устройство; 3 - фильтрат; 4 - сжатый воздух, промывочная вода; 5 - спуск первых порций фильтрата; 6 - спуск промывочной воды; 7 - исходная вода; 8 - фильтрующий слой (загрузка); 9 - корпус фильтра.

Нижнее дренажно-распределительное устройство обеспечивает равномерный сброс осветленной воды и равномерное распределение по сечению фильтра промывочной воды и сжатого воздуха.

Трубопроводы и запорная арматура, расположенные по фронту фильтра, позволяют в процессе эксплуатации переключать потоки воды и сжатого воздуха.

Пробоотборные устройства предусмотрены для отбора проб исходной воды и фильтрата на анализ, здесь же расположены манометры для контроля за перепадом давления на слое фильтрующего материала.

На цилиндрической части корпуса располагаются верхний и нижний люки, предназначенные для монтажа и ремонта дренажно-распределительных устройств, для загрузки и выгрузки фильтрующего материала. Верхний смотровой люк служит также для наблюдения за поверхностью слоя фильтрующего материала.

Конструкции двух- и трех камерных осветлительных фильтров состоят из тех же основных элементов. Различие состоит в том, что корпуса этих фильтров по высоте разделены глухими плоскими перегородками и каждая камера имеет верхние и нижние дренажно-распределительные устройства (рис. 5).

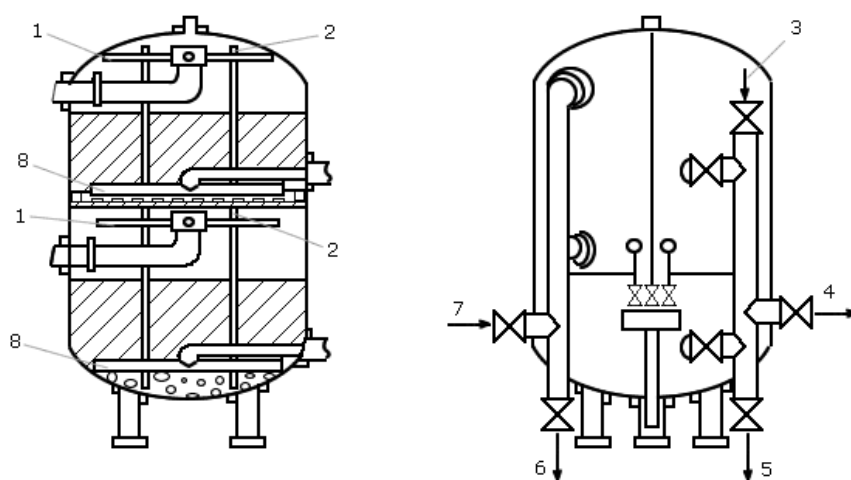


Рисунок 5. Двухкамерный осветлительный фильтр: 1 – верхнее распределительное устройство; 2 – анкерная труба для выравнивания давления между камерами; 3 – подвод промывочной воды; 4 – выход фильтрата; 5 – спуск первыхпорций фильтрата; 6 – выход промывочной воды; 7 – обрабатываемая вода; 8 – нижнее дренажно-распределительное устройство

Многокамерные фильтры позволяют существенно сократить расход металла и площадь, необходимую для установки фильтров.

Высота фильтрующего материала, загруженного в фильтр, составляет около одного метра. Часть полости фильтра остается свободной для возможности расширения слоя материала при его взрыхляющей промывке.

Фильтрующие материалы. В качестве фильтрующих материалов в насыпных осветлительных фильтрах применяют:

- дробленый антрацит,
- кварцевый песок,
- мраморную крошку.

– новые фильтрующие материалы, обладающие повышенной емкостью поглощения и эффективностью очистки воды. Например, гидроантрациты, обладающие способностью задерживать органические примеси, соединения железа, нефтепродукты.

Все применяемые материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

- обладать высокой механической прочностью,
- химической стойкостью,
- правильно подобранным фракционным составом. Фракция зерен антрацита должна составлять 0,6-1,4 мм для однослойного фильтрования.
- должны быть дешевы и легко доступны,
- не загрязнять воду посторонними примесями.

Прочность фильтрующего материала оценивают двумя показателями:

- истираемостью (процент износа материала вследствие трения друг о друга в процессе промывки) до 0,5 % в год;
- измельчаемостью (процент износа вследствие растрескивания зерен) до 4 % в год.

Полный цикл работы осветлительного фильтра

Полный цикл работы осветлительного фильтра складывается из

1. рабочего периода (полезная работа фильтра по осветлению воды);
2. взрыхляющая промывка фильтрующего материала (процесса восстановления фильтрующих свойств материала загрузки).
3. спуск первого фильтрата.

На рис. 6 представлена принципиальная схема работы осветлительного фильтра.

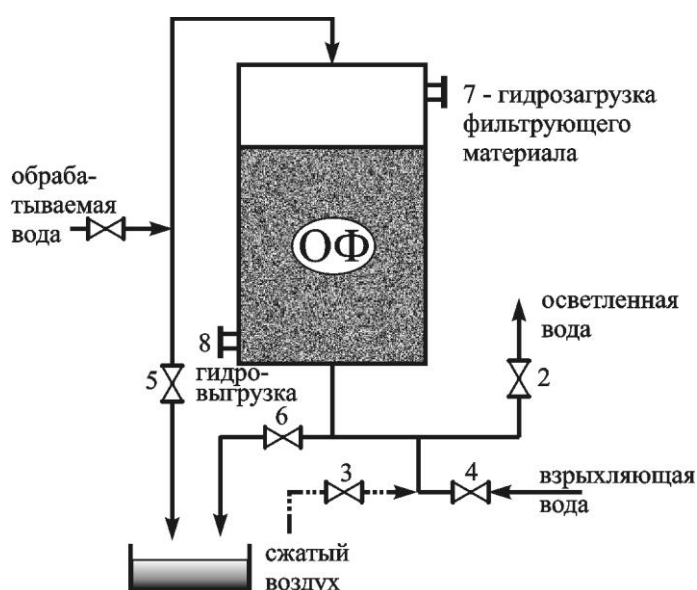


Рисунок 6. Принципиальная схема работы осветлительного фильтра

1) Рабочий период заключается в фильтровании обрабатываемой воды под напором 0,6 МПа через слой фильтрующей загрузки со скоростью 5÷10 м/ч. Накопление взвешенных примесей в фильтрующем слое приводит к росту перепада давлений и, следовательно, к снижению расхода воды через фильтр. Гидравлическое сопротивление отмытого слоя составляет порядка 0,01 МПа.

2) При достижении перепада давления воды равном 0,1÷0,12 МПа фильтр отключают от магистральных трубопроводов. Его место занимает чистый отмы-

тый фильтр. В среднем рабочий период осветлительных фильтров составляет $18 \div 24$ часа.

Отключение осветлительного фильтра на отмывку может проводиться по одному из показателей:

- по продолжительности работы;
- по пропуску заданного объема воды;
- по мутности фильтрата;
- по возрастанию перепада давления на фильтрующем слое.

В условиях эксплуатации предпочтение отдают последнему показателю.

Процесс восстановления фильтрующих свойств материала загрузки производится путем пропуска промывочной воды в направлении противоположном направлению обрабатываемой воды, т.е. снизу вверх в течение 20 минут.

При этом слой материала расширяется на $30 \div 50$ % и, вследствие трения зерен между собой, освобождается от удержанных примесей, которые вместе с потоком воды выносятся из фильтра. Для интенсификации процесса промывки под слой подают сжатый воздух, что позволяет ускорять процесс промывки и сокращать расход промывочной воды. Промывку проводят осветленной водой, поэтому емкость баков осветленной воды кроме часового запаса должна учитывать и объем воды на промывку одного фильтра.

3) После завершения промывки фильтр включают в работу, но первые порции фильтрата в течение $5 \div 15$ минут обычно сбрасывают в дренаж или бак промывочных вод. При эксплуатации многокамерных фильтров промывка каждой камеры производится отдельно, причем первой промывается нижняя камера.

Намывные фильтры

Пленочное фильтрование реализуется с использованием *намывных механических фильтров*, получивших свое название от способа загрузки в них фильтрующего материала методом намыва. Тонкодисперсный (порошкообразный) фильтрующий материал (пульпа) с размером частиц $10-50$ мкм намывают циркуляционными насосами тонким слоем ($4-6$ мм) на специальную фильтрующую перегородку. При подаче осветляемой воды на такой слой удержание ГДП происходит на поверхности фильтрующего слоя с образованием пленки, что определяется соотношением размера пор в намытом тонкодисперсном материале и размером фильтруемой твердой фазы (рис. 7). При достижении предельного перепада давления намытый слой вместе с отфильтрованной взвесью удаляется из такого фильтра гидравлически (операция "смыв").

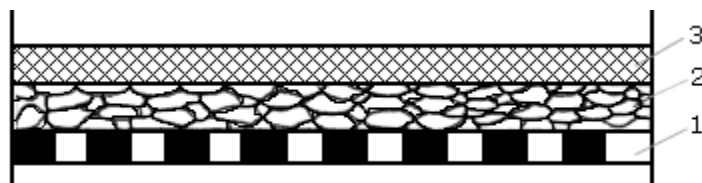
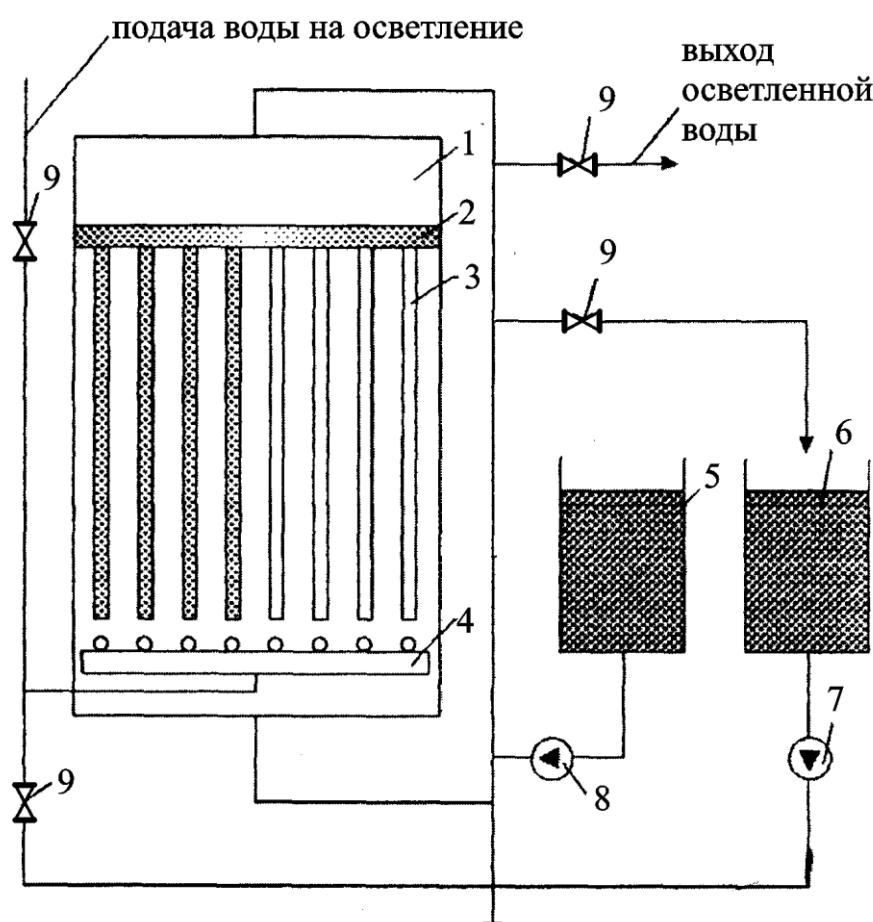


Рисунок 7. Схема пленочного фильтрования на намывном фильтре: 1 – поддерживающая рабочая перегородка намывного фильтра; 2 – частицы намытого слоя; 3 – пленка, состоящая из частиц, задержанных при очистке воды

Конструкции фильтрующих элементов весьма разнообразны, но во всех случаях они представляют собой трубу диаметром 30-50 мм с отверстиями, закрытыми чехлами из полимерной или металлической сетки с отверстиями диаметром порядка 100 мкм. Иногда на трубу, служащую каркасом, навивается нержавеющая проволока с расстоянием между витками 100-150 мкм.

[illegible]

Очистку воды или конденсата на намывных фильтрах производят при скорости фильтрования 5–10 м/ч. Во время работы контролируют перепад давления на фильтре Δp . Отключают на перезарядку при достижении перепада давления порядка 0,2 МПа или при снижении нагрузки примерно на 50 % по сравнению с нагрузкой на свеженамытом фильтре. Отработанный материал смывают и удаляют из фильтра в дренаж. На очищенную фильтрующую поверхность намывают свежий слой фильтрующего материала.

Намывные фильтры обеспечивают высокую степень осветления воды. За счет больших площадей фильтрования они высокопроизводительны и компактны, имеют низкие расходы воды на собственные нужды. Однако данные фильтры требуют дополнительных затрат, связанных с приготовлением и намывом пульпы, а также с тем, что пульпа используется однократно.

Намывные фильтры используются на АЭС при подготовке питательной воды, для очистки реакторных вод и конденсата от масел и продуктов коррозии теплоэнергетического оборудования, для «мягкого» регулирования борной кислоты при очистке теплоносителя I контура ВВЭР. Для данных фильтров допустимы более высокие температурные пределы, чем это возможно для конденсатоочистки с насыпными ФСД. Они могут размещаться в тепловой схеме дальше от конденсаторов и очищать не только турбинный конденсат, но и питательную воду, что расширяет возможности использования углеродистых сталей для конденсатно-питательного тракта АЭС. Намывные фильтры с использованием ионообменных смол обеспечивают хорошую очистку от коллоиднодисперстных примесей, а при обессоливании конденсатов с малым содержанием качество фильтрата на намывных ионообменных фильтрах выше, чем фильтрата ФСД с насыпным слоем.

Электромагнитные фильтры (ЭМФ)

Перспективным методом удаления железооксидных соединений из воды и высокотемпературного теплоносителя АЭС является электромагнитная сепарация. Она основана на магнитном взаимодействии намагниченных элементов наполнителя фильтра с нерастворимыми соединениями железа $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающими ферромагнитными свойствами.

Конструкция фильтра представлена на рис. 9.

Фильтр состоит из корпуса 6, окруженного обмоткой соленоида 5 и содержащего засыпку из стальных шариков 4 диаметром 6...7 мм. Под действием магнитного поля соленоида оксиды железа располагаются между шариками в виде концентрических сфер; притом электромагнитный фильтр частично работает и как механический фильтр. Соленоид 5 работает на постоянном токе напряжением до 500 В. Степень очистки воды или конденсатов от магнитных продуктов коррозии зависит в основном от «железоемкости» фильтра, т.е. от количества оксидов железа, приходящихся на 1 кг шариковой засыпки, и с ростом «железоемкости» снижается. Реальное значение «железоемкости» составляет 1,5 г/кг. Высота слоя шариковой засыпки колеблется в пределах 500–1000 мм.

Его эффективность определяется соотношением магнитных и электромагнитных форм соединений железа в фильтруемой среде, магнитных и гидродинамических сил, действующих на эти соединения.

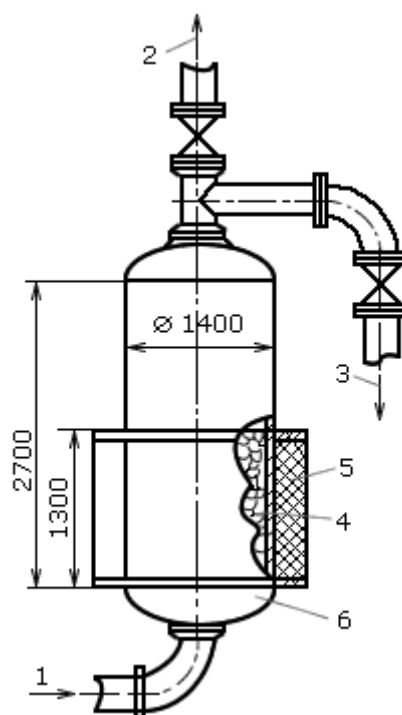


Рисунок 9. Электромагнитный фильтр: 1 - вход конденсата; 2 - выход конденсата; 3 - слив конденсата в дренаж при промывке фильтра; 4 - намагничивающиеся шарики из углеродистой стали; 5 - электрическая катушка для создания магнитного поля; 6 - корпус фильтра из немагнитной аустенитной стали

Электромагнитный фильтр более эффективен при фильтровании жидкости с повышенной концентрацией железа, в которой присутствуют относительно крупные его соединения, обладающие большой силой взаимодействия с намагниченными частицами наполнителя фильтра. В данной жидкости более вероятен процесс укрупнения соединений железа в условиях взаимодействия магнитного поля и образования агрегатов из этих соединений.

При эксплуатации электромагнитных фильтров большое значение имеют выбор места установки фильтра и оптимальная периодичность его включения в работу. Электромагнитные фильтры целесообразно устанавливать в местах конденсатопитательного тракта АЭС с возможно большей температурой воды, где наиболее вероятно преобладание ферромагнитных форм железooksидных соединений.

По окончании рабочего цикла ЭМФ отключается на промывку, которая происходит в следующем порядке (рис. 10):

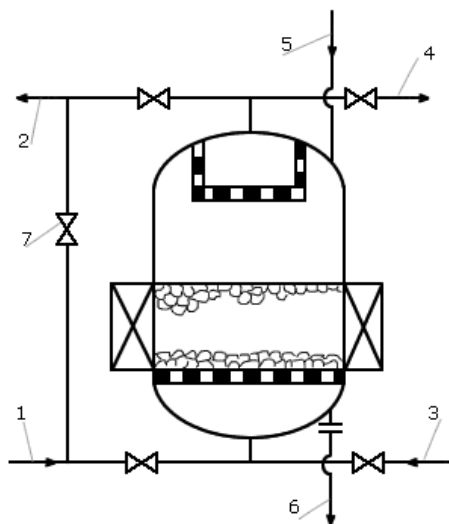


Рисунок 10. Схема трубопроводов электромагнитного фильтра: 1 - подвод исходного конденсата; 2 - отвод отработанного конденсата; 3 - подвод промывочной воды; 4 - отвод промывочной воды; 5 - загрузка шариков; 6 - выгрузка шариков; 7 – байпас

- открывают байпасную задвижку 7 и закрывают задвижки 1 и 2;
- с катушки снимают электрическое напряжение для размагничивания шариковой загрузки;
- открывают задвижки 3 и 4, и фильтр в течение двух минут промывается водой в направлении снизу вверх с расходом 800 - 1400 м³/ч;
- по окончании отмывки закрывают задвижки 3 и 4;
- на катушку подают электронапряжение;
- открывают задвижки 1 и 2 и закрывают байпасную задвижку 7, после чего ЭМФ считается введенным в работу.

Достоинствами электромагнитного фильтра являются его высокая производительность (скорость фильтрования может достигать 100 м/ч), малый расход воды на собственные нужды и возможность полной автоматизации процесса очистки. К недостаткам можно отнести его высокую стоимость и комплектующих его устройств.

3. Расчет осветлительных фильтров

Расчет выполняется, исходя из производительности, учитывающей расход осветленной воды на собственные нужды всех установленных фильтров.

Необходимая площадь фильтрования приблизительно определяется по уравнению:

$$F' = \frac{Q}{w}, \quad (4)$$

где F' – необходимая площадь фильтрования, м²;

Q – производительность фильтров по осветленной воде без учета расхода воды на их собственные нужды, м³/ч;

w – скорость фильтрования при нормальном режиме работы фильтров, м/ч, указанная в табл. 1.

Таблица 1. Расчетная скорость фильтрования в осветлительных фильтрах

Фильтрующий материал	Диаметр зерна, мм	Скорость фильтрования, м/ч	
		нормальная	максимальная
Антрацит	0,5-1,2	6,0	7,5
Антрацит	0,8-1,8	10,0	12,0
Кварц	0,5-1,2	10,0	12,0

Исходя из соображений эксплуатационной надежности, число одновременно работающих фильтров одинакового диаметра принимается не менее трех.

Необходимая площадь фильтрования каждого фильтра определяется по уравнению:

$$f' = \frac{F}{n}, \quad (5)$$

где f' – необходимая площадь фильтрования каждого фильтра, м²;

n – количество фильтров.

Площадь серийно выпускаемых заводами фильтров с округлением полученного по уравнению (4) значения в сторону увеличения подбирается по табл. 2.

Таблица 2. Основные размеры стандартных осветлительных фильтров

Наименование параметра	Фильтр	Диаметр фильтра, мм					
		1000	1600	2000	2600	3000	3400
Площадь фильтрования, м ²	Однокамерный	0,79	1,77	3,14	5,30	7,10	9,10
	Двухкамерный	1,58	3,54	6,28	10,6	14,2	18,2
Высота слоя, м	Однокамерный	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	Двухкамерный	900	900	900	900	900	900

Расход воды на взрыхляющую промывку каждого фильтра определяется по уравнению:

$$q_{взр} = \frac{f \cdot i \cdot t_{взр} \cdot 60}{1000}, \quad (6)$$

где $q_{взр}$ – расход воды на взрыхляющую промывку каждого фильтра, м³/ч;

f – площадь фильтрования каждого фильтра, м²;

i – интенсивность взрыхления фильтра, которая принимается для фильтров, загруженных антрацитом, в пределах 10-12 л/(с·м²), а для двухслойных фильтров, загруженных кварцевым песком и антрацитом, – в пределах 13-15 л/(с·м²);

$t_{взр}$ – продолжительность взрыхляющей промывки фильтра, которая принимается для фильтров, загруженных антрацитом, в пределах 5-6 мин, а для двухслойных фильтров, загруженных кварцевым песком и антрацитом, – в пределах 6-7 мин.

Расход воды на отмывку осветлительных фильтров путем спуска в дренаж первого мутного фильтрата со скоростью 4 м/ч в течение 10 мин определяется по уравнению:

$$q_{отм} = \frac{f \cdot w \cdot t_{взр}}{60}, \quad (7)$$

где $q_{отм}$ – расход воды на отмывку осветлительных фильтров, м³/ч;

w – скорость фильтрования, м/ч;

$t_{отм}$ – продолжительность отмывки фильтра, мин.

Часовой расход воды на собственные нужды всех фильтров определяется по формуле:

$$q_u = \frac{(q_{взр} + q_{отм}) \cdot m \cdot n}{24}, \quad (8)$$

где q_u – часовой расход воды на собственные нужды всех фильтров, м³/ч;

m – количество отмывок каждого фильтра в сутки, принимается равным 1-3.

Производительность осветлительных фильтров брутто с учетом расхода воды на их собственные нужды, $Q_{бp}$, м³/ч, определяется по формуле:

$$Q_{бp} = Q + q_u. \quad (9)$$

Действительная скорость фильтрования, w_n , м/ч, при работе всех фильтров равна:

$$w_n = \frac{Q_{бp}}{n \cdot f}, \quad (10)$$

а во время выключения на промывку одного из фильтров

$$w_{n-1} = \frac{Q_{бp}}{(n-1) \cdot f}, \quad (11)$$

Если скорость w_{n-1} больше максимально допустимой для рассчитываемой группы фильтров, то необходимо уменьшить принятое расчетное значение скорости фильтрования при нормальном режиме и уточнить расчет.

Кроме одновременно работающих осветлительных фильтров, на каждую их группу, равную или менее 12 фильтров, устанавливается один дополнительный фильтр такого же диаметра без загрузки его фильтрующим материалом, который используется для гидроперегрузки во время ревизии или ремонта одного из фильтров.

Высота фильтрующего слоя принимается по табл. 2 для стандартных осветлительных фильтров.

Продолжительность времени между двумя промывками, т.е. время полезной работы определяется по формуле:

$$T = \frac{\Gamma_p \cdot S \cdot H}{v \cdot C_{исх}}, \quad (12)$$

где G_p – грязеемкость ($G_p \approx 1,5 \div 2$ кг/м³); S – площадь фильтрования, м²; H – высота слоя, м; v – скорость фильтрования, м/ч, $C_{исх}$ – концентрация взвеси в исходной воде, г/м³.

Продолжительность полезной работы фильтра T между промывками определяется из уравнения:

$$G \cdot f \cdot h = \frac{C_e \cdot Q_{бр}}{1000 \cdot n} \cdot (T + t), \quad (13)$$

где G – удельная грязеемкость фильтрующего материала, кг/м³ (табл. 3);

C_e – концентрация взвешенных веществ в воде, поступающей на осветлительные фильтры, г/м³; $C_e = 10$ г/м³ для схем ВПУ с осветлителями, а для схем водоподготовки без осветлителей

$$C_e = B + D_{Al} \cdot \mathcal{E}_k \cdot (K' + K''). \quad (14)$$

B – концентрация взвешенных веществ в исходной воде, г/м³;

D_{Al} – доза коагулянта, г-экв/м³ ($D_{Al} = 1$ г-экв/м³);

$\mathcal{E}_k$ – эквивалентная масса коагулянта;

K' – коэффициент, учитывающий количество нерастворимых примесей в коагулянте, равный 0,01;

K'' – переводный коэффициент для пересчета $Al_2(SO_4)_3$ в $Al(OH)_3$, равный 0,46;

T – продолжительность полезной работы фильтра, ч.

Таблица 3. Удельная грязеемкость фильтрующих материалов, кг/м³

Фильтрующие материалы	Коагуляция без осветлителя	Коагуляция с осветлителем	Без коагуляции
Антрацит	1,75	1,5	1,0
Кварц или мрамор	1,5	1,25	0,75

Суточное количество циклов каждого фильтра определяется по уравнению:

$$m = \frac{24}{T + t}, \quad (15)$$

где t – продолжительность операций, связанных с промывкой фильтра, равная 0,5 ч.

Если полученное по уравнению (13) значение отличается от принятого в начале расчета, то необходимо перезадаваться им и откорректировать расчет.

Лекция 6. Обработка воды методом ионного обмена. Общие сведения об ионитах и закономерностях ионообменных процессов.

1. Общие сведения об ионитах и закономерностях ионообменных процессов

Заключительная стадия подготовки воды, связанная с изменением ее ионного состава, вплоть до полного удаления растворенных примесей, реализуется с помощью ионообменной технологии, а также мембранными или термическими методами.

Сущность ионного обмена заключается в способности специальных материалов (ионитов) изменять в желаемом направлении ионный состав обрабатываемой воды. Иониты представляют собой нерастворимые высокомолекулярные вещества, которые благодаря наличию в них специальных функциональных групп способны к реакциям ионного обмена. Другими словами, иониты способны поглощать из раствора положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентные количества других ионов, содержащихся в ионите, имеющих заряд того же знака. По знаку заряда обменивающихся ионов иониты разделяются на катиониты, аниониты и амфолиты. Способность ионитов к обмену ионами с раствором определяется их строением. Иониты состоят из нерастворимой твердой основы (матрицы).

Способы получения ионитов:

1. путем сополимеризации исходных продуктов: стирола $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$ и дивинилбензола $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$, добавляемого в количестве около 8 % для поперечной сшивки линейного полистирола. Полученная в форме зерен пространственная сетка углеводородных цепей – матрица (рис. 1) при помещении ее в воду способна увеличивать свой объем в 1,1-2,0 раза за счет взаимодействия с полярными молекулами H_2O , что дает возможность взаимной диффузии обменивающихся ионов после завершения синтеза и превращения матрицы в ионит.

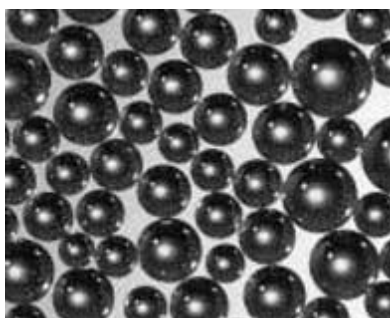


Рис. 1. Зерна сополимера – матрицы ионита

2. методом поликонденсации, в процессе которой ионит образуется вначале в форме монолита, затем его измельчают механически, в результате чего зерна ионита имеют неправильную форму, пронизаны микротрещинами и обладают меньшей механической прочностью (анионит марки АН-31).

Полученную матрицу обрабатывают химическими реагентами, прививая к ней специальные функциональные группы, замещающие в бензольных кольцах ионы водорода и способные к диссоциации в растворах (рис. 2).

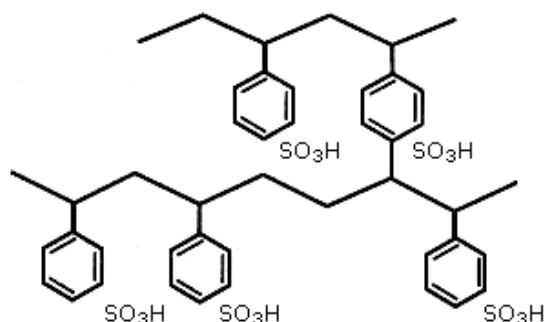


Рис. 2. Структура матрицы ионита с привитыми функциональными сульфогруппами на бензольные кольца

Фиксированный на матрице ион (часть функциональной группы) определяет возникновение заряда и носит название потенциалообразующего. Заряд каркаса компенсируется зарядом ионов противоположного знака, называемых противоионами (рис. 3).

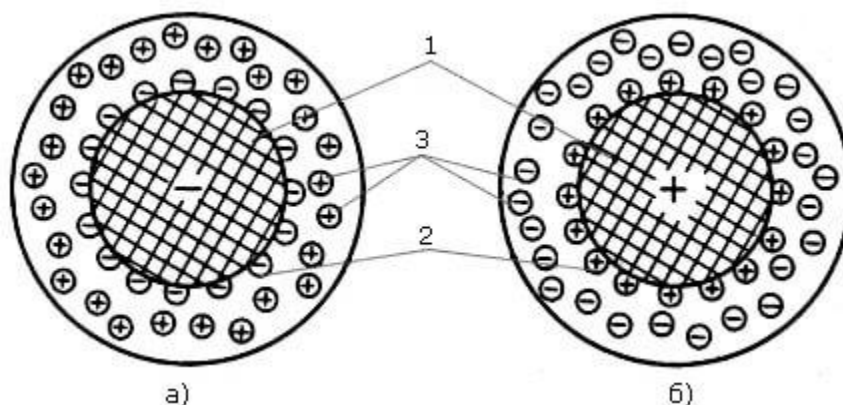
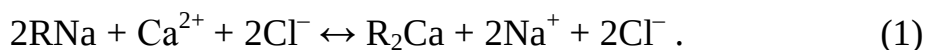


Рис. 3. Структуры элементов объема ионитов: а – катионит; б – анионит; 1 – матрица; 2 – потенциалообразующие фиксированные ионы; 3 – ионы диффузного слоя

Противоионы образуют диффузный слой, они подвижны вокруг матрицы и могут быть заменены другими ионами с зарядом того же знака. Появление потенциалообразующих ионов и противоионов может происходить не только за счет диссоциации функциональных групп (например, $-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{H}^+$), но и за счет адсорбции функциональными группами из раствора ионов с каким-либо знаком заряда (например, $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$). Обычно матрицу с фиксированными ионами обозначают символом R, а противоион – химическим символом, например, RNa – катионит с обменным ионом (противоионом) натрия, а ROH – анионит с обменной гидроксильной группой. С использованием таких символов типичная реакция катионного обмена записывается как



Реакция (1) осуществляется, например, при умягчении воды с помощью катионита в исходной натриевой форме. Катионит поглощает из раствора ионы-накипеобразователи кальция в обмен на ионы Na^+ .

Аналогично можно записать реакцию обмена анионами на анионите, например



Таким образом, ионит можно представить как твердый электролит, неподвижный каркас которого представляет одну его часть, а подвижные противоионы – другую. Следовательно, реакция ионного обмена подчиняется правилам, действующим для реакций обычных электролитов, а именно, *правилам эквивалентности* обмена ионов и *обратимости* этого процесса. Кроме того, в ионообменной технологии большую роль играют способность к преимущественной адсорбции одних ионов по сравнению с другими, получившая название *селективности (избирательности)*, и скорость установления ионообменного равновесия (кинетика ионного обмена).

Эквивалентность обмена ионов состоит в том, что понижение концентрации какого-либо иона в растворе в результате его удержания ионитом сопровождается эквивалентным повышением концентрации другого иона, поступающего в раствор из ионита, что является следствием закона электронейтральности. Использование этой закономерности позволяет рассчитывать массовые концентрации примесей в системе ионит – раствор.

Обратимость процессов обмена ионов позволяет многократно использовать дорогостоящие иониты в технологии обработки воды, что можно показать на примере катионообменной реакции (1).

После замены катионов Na^+ в катионите ионами Ca^{2+} (прямая реакция) обычно осуществляют обратный процесс – регенерацию, приводящую к восстановлению способности катионита извлекать из обрабатываемой воды ионы Ca^{2+} .

При обработке многокомпонентного раствора, каким является природная вода, большое значение имеет преимущественная адсорбция ионитами одних ионов по сравнению с другими. Причиной, вызывающей селективность ионного обмена, является различие энергий притяжения различных ионов твердой фазой, обусловленной значениями радиусов адсорбируемых ионов и их зарядов. Последнее вытекает из закона Кулона, если принять, что адсорбируемый ион непосредственно взаимодействует с противоположно заряженными потенциалобразующими ионами, фиксированными на матрице. С уменьшением радиуса должна возрастать энергия притяжения, но при этом необходимо учитывать, что ионы, взаимодействующие с ионитами, находятся в растворе в гидратированном состоянии, т.е. окружены прочно связанной с ними оболочкой из дипольных молекул воды, диаметр которых равен 0,276 нм.

Известно, что в пределах каждой основной подгруппы периодической системы элементов радиусы ионов возрастают с увеличением атомной массы элемента. С изменением радиуса ионов изменяется и степень их гидратации, уменьшаясь с его возрастанием, что можно, например, видеть из табл. 1.

Таблица 1. Радиусы и гидратация ионов щелочноземельных металлов

Показатель	Ион			
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Радиус иона, 10 ¹⁰ м	0,78	1,06	1,27	1,43
Число молекул H ₂ O, гидратирующих ион (по Реми)	14	10–12	8	4

Из табл. 1 следует, что минимальный радиус в гидратированном состоянии имеет ион Ba²⁺. Фактически наблюдаемая селективность ионообменной адсорбции этих ионов полностью отвечает соотношению радиусов [наибольшая селективность адсорбции у ионов Ba²⁺, наименьшая (из щелочноземельных металлов) – у ионов Mg²⁺].

При увеличении заряда иона (т.е. при повышении его валентности) увеличивается энергия притяжения его по закону Кулона противоположно заряженной твердой фазой. Поэтому с повышением валентности ионов селективность адсорбции их ионитами возрастает. Соответственно этому двухвалентные ионы адсорбируются преимущественно перед одновалентными, трехвалентные – преимущественно перед двухвалентными.

Ряд селективности (преимущественной адсорбции на ионитах) наиболее важных в практике водоподготовки катионов имеет следующий вид:



Для сильно диссоциирующих катионитов ион H⁺ помещается между Li⁺ и Na⁺, смещаясь в глубину ряда для слабокислотных катионитов.

Основные катионы природных вод могут быть выделены в следующий ряд селективности: Na⁺ < Mg²⁺ < Ca²⁺.

Анионы при обмене на сильно диссоциирующих анионитах образуют ряд в виде:



Основные анионы природных вод характеризуются следующим рядом селективности: HSiO₃[–] < HCO₃[–] < Cl[–] < SO₄[–], т.е. анионы слабых кислот сорбируются анионитами слабее, чем анионы сильных кислот.

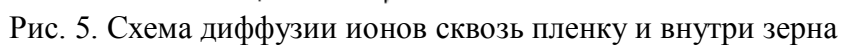
Количественно селективность может быть выражена через коэффициент селективности T_{A/B}:

$$T_{A/B} = \frac{q_A / q_B}{C_A / C_B} = \frac{q_A \cdot C_B}{q_B \cdot C_A}, \quad (3)$$

где q и C – эквивалентные концентрации обменивающихся ионов А и В в ионите и в растворе.

Коэффициент селективности зависит от свойств ионитов, концентрации и природы адсорбируемых ионов, температуры. Его обычно определяют на основании экспериментальных изотерм адсорбции, при этом по оси абсцисс откладывают относительную концентрацию ионов А и В в растворе (С), по оси ординат – относительное содержание этих ионов в ионите (q). Например, для какой-то точки М (рис. 4), лежащей на изотерме адсорбции, абсцисса ВМ соответствует С_А, абсцисса МN – С_В, ордината MD – q_А, ордината

Уравнение (3) применимо только к равновесному состоянию системы ионит – раствор. В производственных условиях, когда раствор фильтруется через слой ионита, равновесия не достигают из-за влияния кинетических факторов, т.е. скорости ионного обмена. Понятия, связанные со скоростью обменных процессов, можно проиллюстрировать с помощью рис. 5, на котором показана схема взаимодействия на зерне ионита в Н-форме при обмене в динамических условиях с ионами натрия. Зерно РН окружает статический слой раствора, известный как пленка Нернста толщиной от 10^{-2} до 10^{-3} см, в котором перемещение ионов происходит только при диффузии. Диффузия сквозь пленку и внутри зерна ионита происходит при разных скоростях, поэтому определить скорость обмена могут эти два процесса.



движной пленке Нернста, скорость ионного обмена определяется внешнедиффузионной кинетикой. Скорость ионного обмена (скорость истощения) при исчерпании 50 % обменной емкости обычно составляет несколько десятков секунд.

Протекая через ионит, первоначально насыщенный ионами А (рис. 6), обрабатываемый раствор, содержащий ионы В, будет постоянно контактировать с новыми слоями свежего (неиспользованного) ионита. Со временем верхние слои ионита отдадут все ионы А и потеряют свою ионообменную способность, они как бы истощатся (зона а). Вследствие этого переходная зона, в которой происходит ионный обмен (зона b), будет все дальше и дальше перемещаться вниз по слою. При определенных условиях эта зона достигает стационарной ширины. Распределение концентраций обменивающихся ионов в этой зоне носит название *фронта фильтрования*. В нижних слоях (зона с) ионит еще полностью насыщен ионами А. Когда нижняя граница переходной зоны достигнет конца слоя ионита, наступит проскок иона В в фильтрат, что служит обычно сигналом для отключения фильтра на регенерацию.

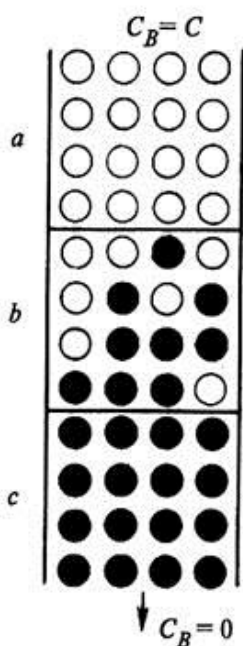


Рис. 6. Схема ионообменного процесса в ионитном фильтре: ● — ионит, насыщенный ионами А; ○ — то же ионами В

В зависимости от коэффициента селективности обменивающихся ионов может сформироваться острый фронт фильтрования, который переносится параллельно, или размытый (диффузный), расширяющийся при движении по высоте слоя ионита.

Кривая, показывающая зависимость концентрации примесей в фильтрате от времени работы фильтра (или объема пропущенного через фильтр раствора), носит название выходной кривой. Примеры выходных кривых при остром и диффузном фронтах фильтрования приведены на рис. 7. От вида кривой фронта фильтрования зависит степень использования обменной ем-

кости при работе фильтра, поэтому при обосновании ионообменной технологии иониты подбирают так, чтобы сорбция наиболее важных ионов в водоподготовке происходила при остром фронте фильтрования.

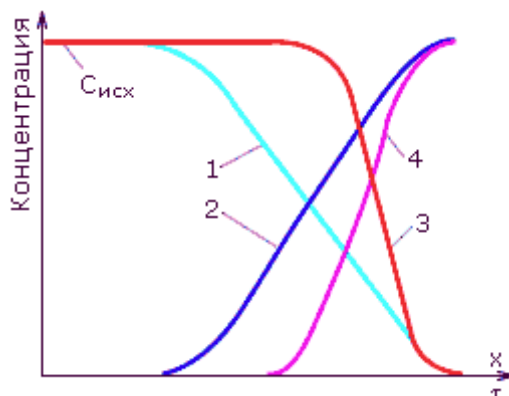


Рис. 7. Фронты фильтрования и выходные кривые в ионитных фильтрах: 1 – диффузный фронт фильтрования; 2 – выходная кривая при диффузном фронте; 3 – острый фронт фильтрования; 4 – выходная кривая при остром фронте; x – высота слоя ионита; τ – время работы фильтра

На формирование фронта фильтрования влияют также гидродинамические процессы, определяемые скоростью фильтрования, структурой зернистого слоя, конструкцией дренажных устройств и рядом других факторов.

Лекция 7. Обработка воды методом ионного обмена. Технологические характеристики ионитов

Качество ионитов характеризуется рядом физических и химических свойств, которые определяют эффективность и экономичность ионообменных технологий. К основным физическим свойствам ионитов относятся: гранулометрический состав (размер зерен), насыпная масса, механическая прочность и осмотическая стабильность, структура ионита и степень набухания в водных растворах.

К химическим свойствам относятся в первую очередь химическая стойкость, кислотность (для катионитов) или основность (для анионитов), обменная емкость, удельный расход реагентов и отмывочной воды при заданной глубине удаления из воды поглощаемых ионов, термическая и радиационная стойкости.

Основные физические свойства ионитов

1) Крупность зерен промышленных ионитов находится в пределах 0,3–1,5 мм, при этом по данным ситового анализа до 80 % объема ионитов представлено зернами диаметром 0,5–1,0 мм. Их гранулометрический состав определяется:

– необходимостью отсутствия выноса мелких фракций при взрыхляющей промывке слоя до начала движения более крупнозернистых нижних слоев материала;

– их использованием в фильтрах насыпного типа с учетом скорости ионного обмена и потерь давления в слое.

Кроме полидисперсных ионитов в настоящее время на ВПУ используются монодисперсные иониты различных типов, у которых 90 % зерен не выходят за пределы интервала ± 10 % среднего размера. Узкий интервал распределения зерен по размерам способствует улучшению технологических и гидравлических характеристик таких ионообменных материалов.

2) Насыпная масса ионита, т/м^3 или кг/дм^3 , характеризуется массой единицы его объема. Различают насыпную массу ионита в воздушно-сухом γ_c , а также во влажном γ_v состояниях, понимая под этим массу воздушно-сухого ионита в единице объема и массу влажного набухшего материала в единице объема. Значение γ_c используется при определении размера склада ионитов, значение γ_v – для расчета загрузки фильтра.

3) Степень (коэффициент) набухания k_n определяется следующим отношением:

$$k_n = \gamma_c / \gamma_v, \quad (4)$$

где k_n и γ_v не являются постоянными величинами для конкретного ионита, так как зависят от его ионной формы, рН, состава примесей воды и других факторов, принимая значения от 1,1 до 1,6–1,9.

4) Механическая прочность и осмотическая стабильность зерен ионита влияют на потери материала в течение нескольких лет его эксплуатации. Под *механической прочностью* подразумевают истираемость ионитов. *Осмотическая стабильность* связана с периодическим набуханием и сжатием зерен ионитов в процессе их эксплуатации под воздействием осмотического давления воды, в результате которого зерна ионитов испытывают знакопеременные нагрузки, приводящие к образованию микротрещин и в пределе к раскалыванию зерна ионита. Механическую прочность и осмотическую стабильность ионитов оценивают экспериментально. Годовой износ отечественных ионитов, используемых в различных установках для очистки природных вод и конденсатов, колеблется от 10 до 35 %, что требует досыпки материалов в фильтры и замены ионитов после определенного срока их эксплуатации.

Различают иониты с натуральной пористостью (гелевые) (рис. 8) с диаметром пор составляет около 1 нм, и макропористые иониты полимеризационного типа, в которых при синтезе для повышения прочности специальными приемами внутри матрицы создаются макропористые каналы с упорядоченной структурой с диаметром пор около 100 нм. Макропористые иониты имеют высокие механическую прочность и осмотическую стабильность.

Химические свойства

1) **Химическая стойкость** матрицы ионитов определяется степенью межмолекулярных связей, достаточной для обеспечения ее нерастворимости. Новый ионит при эксплуатации может кратковременно выделять небольшое количество полимера с короткими цепями или другими растворимыми веществами, окрашивающими первые порции фильтрата. Присутствие окислителей в обрабатываемой воде может приводить к разрушению межмолекулярных связей и возникновению растворимой фазы. В этих условиях целесооб-

разно использовать макропористые иониты. При нормальных условиях срок службы ионитов может достигать 10 лет и более без ухудшения их химических свойств.

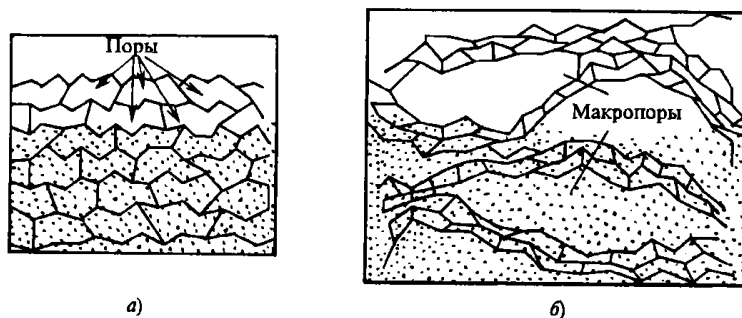


Рис. 8. Схемы матриц ионитов гелевой (а) и макропористой (б) структур

2) **Обменная емкость** – важнейшая технологическая характеристика ионитов, определяемая наличием в ионитах функциональных групп, которые у катионитов носят кислотный характер: $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфогруппа), $-\text{COOH}$ (карбоксильная группа), у анионитов – основной.

Монофункциональные катиониты, содержащие сульфогруппы, являются сильнокислотными (сильно диссоциирующими), а содержащие карбоксильные группы, – слабокислотными (слабо диссоциирующими). Сильнокислотные катиониты (например, КУ-2-8) обмениваются ионами практически при любых значениях pH среды, так как их функциональные группы диссоциируют, как и сильные кислоты, при любых значениях pH. Слабокислотные функциональные группы в кислой среде практически остаются в недиссоциированном состоянии, что резко уменьшает способность карбоксильных катионитов (типа КБ) к ионному обмену в таких условиях, поэтому их рекомендуется применять при обработке растворов с $\text{pH} \geq 7$. Отечественный катионит сульфоуголь содержит оба типа функциональных групп, поэтому его относят к среднекислотным катионитам.

Функциональными группами анионитов являются различные амины ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$), расположенные в порядке возрастания их основности, а также четвертичные аммониевые основания ($-\text{NR}_3\text{OH}$). При присоединении первых трех групп образуются слабоосновные аниониты, а группа $-\text{NR}_3\text{OH}$ придает аниониту сильноосновной характер. Аминогруппы способны присоединять ион водорода с образованием комплексов $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ (потенциалобразующих ионов) с последующим получением диффузного слоя противоионов. Из-за низкой основности функциональных аминогрупп слабоосновные аниониты работоспособны лишь в кислых средах и могут осуществлять ионный обмен только с анионами сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-).

Сильноосновные (сильно диссоциирующие) аниониты с группой $-\text{NR}_3\text{OH}$ вступают в обменные реакции с анионами как сильных, так и слабых кислот (например, HCO_3^- , HSiO_3^-) в широкой области значений pH. Среди сильноосновных анионитов различают аниониты типа 1 с функциональной группой $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ и типа 2 с группой $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})\text{OH}$. Их различия состоят в том, что анионит типа 2 хуже поглощает анион HSiO_3^- , но

имеет более высокую обменную емкость и лучшую регенерируемость по сравнению с анионитом типа 1.

Различают полную и рабочую обменные емкости.

Полная обменная емкость ионита, выраженная в эквивалентах на единицу объема смолы, определяется числом привитых к матрице функциональных групп.

ОЕ, определенную в статических условиях, называют статической обменной емкостью (СОЕ), в динамических – динамической обменной емкостью (ДОЕ).

Расчет СОЕ проводят по формуле

$$COE = \frac{(C_o - C_{равн}) \cdot V}{m}, \text{ ммоль/г}, \quad (5)$$

где C_o – исходная концентрация противоиона в растворе, ммоль/дм³;

$C_{равн}$ – равновесная концентрация иона в растворе, ммоль/дм³;

V – объем раствора, дм³;

m – масса воздушно-сухого ионообменника, г.

Емкость ионообменников, определенную в динамических условиях, динамическую обменную емкость устанавливают по выходным кривым сорбции. Различают динамическую обменную емкость до проскока (ДОЕ) и полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ). ДОЕ представляет собой емкость ионообменника, определяемую до появления данного иона в вытекающем из колонки растворе. ПДОЕ определяется по полному прекращению извлечения данного иона из раствора.

Динамическую обменную емкость до точки проскока рассчитывают по формуле (6).

$$ДОЕ = \frac{C_o \cdot V_{np}}{m}, \quad (6)$$

где V_{np} – объем раствора, пропущенный через ионообменник до появления ионов в фильтрате, т.е. до проскока, дм³.

$$V_{np} = v \cdot \tau, \quad (7)$$

v – скорость пропускания раствора, дм³/мин;

τ – время пропускания, мин.

ДОЕ зависит от концентрации и природы сорбируемых противоионов, рН среды, размера зерен ионообменника, скорости фильтрования раствора и других факторов.

Полную динамическую обменную емкость вычисляют по формуле (8).

$$ПДОЕ = \frac{(V_\phi \cdot C_o - \sum V_n \cdot C_n)}{m}, \quad (8)$$

где V_ϕ – общий объем фильтрата, пропущенный через ионообменник до уравнивания концентраций в фильтрате и рабочем растворе, дм³;

V_n – объем порции фильтрата после появления противоионов рабочего раствора (проскока), дм³;

C_n – концентрация раствора в порции фильтрата после появления противоионов (проскока), моль/дм³.

Примерные значения полных обменных емкостей ПДОЕ для ионитов различных типов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Типичные полные обменные емкости катионитов и анионитов различных типов

Тип ионита Е	ПДОЕ, г-экв/м ³
Сильнокислотный катионит, содержащий 8 % ДВБ, гелевого типа	1800
Слабокислотный катионит гелевого типа	3500
Сульфуголь	500
Сильноосновный анионит:	
типа 1	1000
типа 2	1300
Слабоосновный анионит	2600

Как видно из табл. 2, слабо диссоциирующие катиониты и аниониты характеризуются более высокой полной обменной емкостью по сравнению с сильно диссоциирующими ионитами, что определяет их использование в схемах ВПУ.

Графически ДОЕ определяется как площадь прямоугольника, основанием которого является объем раствора, прошедшего через колонку до наступления проскока противоиона, а высотой – исходная концентрация извлекаемого противоиона (рис. 9а). ПДОЕ выражается площадью $aNDM$ над выходной кривой сорбции (рис. 9б).

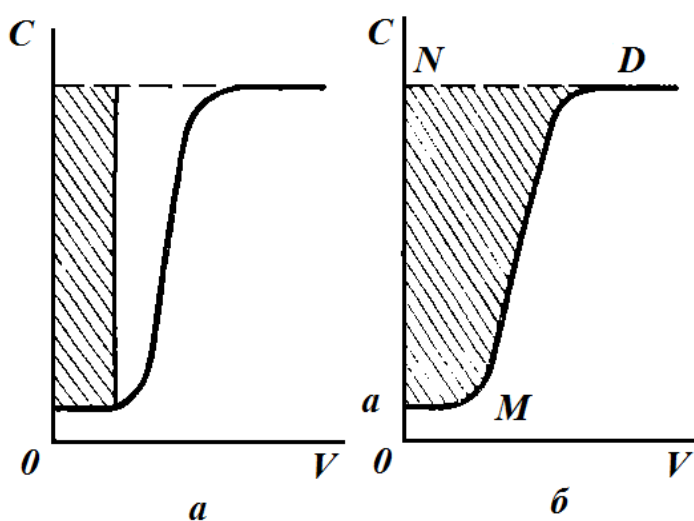


Рис. 9. Графическое определение ДОЕ (а) и ПДОЕ (б)

ДОЕ всегда меньше, чем ПДОЕ, и зависит от ряда факторов: типа ионообменника и размера его зерен, состава раствора и скорости его протекания.

При работе ионитных фильтров фильтрование прекращается обычно в момент, когда концентрация поглощаемого иона в обработанном растворе достигнет заданного малого значения, надежно определяемого аналитически. В этом случае обменная емкость ионита определяется как рабочая $ДОЕ_p$. Если фильтрование заканчивается в момент проскока поглощаемого иона при его концентрации, немного отличающейся от средней за фильтроцикл, то такая обменная емкость ионита будет называться емкостью «до проскока». На практике значения рабочей и «до проскока» обменных емкостей ионитов достаточно близки и их можно принимать равными друг другу.

Соотношения между полной, рабочей и «до проскока» обменными емкостями можно продемонстрировать с помощью выходной кривой ионитного фильтра, построенной при динамических условиях (рис. 9). На этом рисунке полное количество поглощенных фильтром ионов характеризуется моментом выравнивания концентраций поглощаемого иона, т.е. площадью фигуры 1235; количество поглощенных ионов «до проскока» – площадью прямоугольника 1237, количество поглощенных ионов в рабочем цикле – площадью фигуры 1246.

По выходной кривой можно рассчитать значение рабочей обменной емкости ионита $ДОЕ_p$, г-экв/м³, загруженного в фильтр, по известным характеристикам фильтра (f – площадь сечения, м²; h – высота слоя ионита, м), исходной концентрации $C_{исх}$, концентрации фильтрата C_ϕ , г-экв/м³, и количеству обработанной воды за фильтроцикл V , м³:

$$ДОЕ_p = \frac{(C_o - C_\phi) \cdot V}{f \cdot h}, \quad (9)$$

Значения рабочей обменной емкости некоторых ионитов, используемых в схемах ВПУ, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Примерные значения рабочей обменной емкости некоторых ионитов.

Ионит	Страна-изготовитель	При Н-катионировании	При На-катионировании	При ОН-катионировании	
				по Cl^-	по SiO_3^{2-}
Катиониты:					
сульфоуголь	Россия	250	400	—	—
КУ-2-8	Россия	800	800	—	—
КБ-4	Россия	1300	1500	—	—
амберлайт IR-120	США	800	800	—	—
Леватит 5100	ФРГ	800	850	—	—
Аниониты:					
АН-31	Россия	—	—	1050	—
АВ-17	Россия	—	—	700	420
амберлайт IRA-400	США	—	—	800	400
леватит М-600	ФРГ	—	—	750	400

Значение рабочей обменной емкости ионита не является постоянным, так как оно зависит от концентрации и вида улавливаемых из воды ионов, соотношения солевых компонентов в обрабатываемой воде, значения pH, момента отключения ионитного фильтра на регенерацию, высоты слоя ионита, скорости фильтрования, удельного расхода регенерирующего реагента и других факторов.

3) **Термическая и радиационная устойчивости ионитов.** При воздействием каждого из этих факторов на матрицу и функциональные группы может происходить разрушение матрицы ионита (деструкция цепей сополимера) или отщепление функциональных групп от каркаса ионита (деградация ионита). Оба этих процесса приводят к потере обменной емкости и загрязнению фильтрата продуктами разложения ионитов. Поэтому для каждого типа ионита существуют температурный предел длительного использования (например, для катионита КУ-2-8 он равен 100 °С, для анионита АВ-17 – 40 °С) и предельная доза облучения, поглощенного ионообменным материалом при очистке радиоактивно загрязненных вод.

4) **Органопоглощение.** Загрязнение поверхностных вод органическими веществами природного происхождения (гуминовыми и фульвовыми кислотами и их солями) и органическими соединениями, поступающими в водоемы с неочищенными бытовыми, производственными и сельскохозяйственными стоками, приводят к возникновению ряда проблем:

1. органические вещества обычно не полностью удаляются в системах водоподготовки и поступают с добавочной водой в пароводяной тракт, где их присутствие вызывает коррозионное повреждение оборудования ТЭС.

2. аниониты подвергаются постепенному необратимому загрязнению органикой с большой молекулярной массой, что приводит к снижению $ДОЕ_p$ (рабочей обменной емкости анионитов), увеличению расходов реагентов и воды на собственные нужды, повышению солесодержания обессоленной воды.

Поглощение органических веществ анионитами определяется действием двух различных сил:

1) электростатическим взаимодействием положительно заряженной матрицы анионита с отрицательно заряженным анионом органической кислоты (силы Кулона), что аналогично типичным ионообменным процессам;

2) межмолекулярным притяжением (силы Ван-дер-Ваальса) между ароматическими циклами, входящими в состав структуры анионита и молекулы органических загрязнений.

Значение сил Ван-дер-Ваальса зависит от химической природы матрицы анионита. Аниониты на полистирольной основе характеризуются гидрофобностью матрицы, поэтому силы притяжения для них имеют большое значение. При синтезе специальных анионитов на полиакриловой основе с гидрофильными свойствами матрицы (типов Амберлайт IRA-67 и Пьюролайт А-860) молекулярные силы притяжения в рассматриваемой системе из-за прослойки воды получаются существенно меньшими, чем для полистирольных анионитов. Это облегчает удаление поглощенных органических загрязнений из акриловых анионитов и дает возможность большего накопления органики в анионите за межрегенерационный период.

Исследования анионитов типов Амберлайт и Пьюролайт позволили определить предельную органопоглощающую способность анионитов, восстанавливающуюся при традиционной регенерации, в зависимости от состава и структуры матрицы. Так, предельная органическая нагрузка на сильноосновный полистирольный анионит гелевого типа не должна превышать $0,25 \text{ гО}_2/\text{дм}^3$ по перманганатной окисляемости, на сильноосновный анионит макропористой структуры – $1,0 \text{ гО}_2/\text{дм}^3$ и на слабоосновный анионит гелевого типа на акриловой основе – $6,0 \text{ гО}_2/\text{дм}^3$. Приведенные данные позволяют определить длительность фильтроцикла анионитного фильтра, служащего для удаления органических загрязнений.

Лекция 8. Обработка воды методом ионного обмена. Расчет ионитных фильтров

Необходимая площадь фильтрования Na- и H-катионитных фильтров определяется по уравнению:

$$F' = \frac{Q}{w}, \quad (10)$$

где F' – необходимая площадь фильтрования Na- и H-катионитных фильтров, м^2 ;

Q – производительность фильтров по осветленной воде без учета расхода воды на их собственные нужды, $\text{м}^3/\text{ч}$;

w – скорость фильтрования, $\text{м}/\text{ч}$, указанная в табл. 4.

Таблица 4. Скорость фильтрования в катионитных фильтрах I ступени

Жесткость умягчаемой воды, мг-экв/кг	Скорость фильтрования, м/ч
5	25-35
6-10	15-25
10-20	10-20

Расчетная скорость в катионитных фильтрах второй ступени принимается в пределах 40-50 м/ч. Число одновременно работающих фильтров одинакового диаметра принимается не менее трех, исходя из соображений эксплуатационной надежности.

Необходимая площадь фильтрования каждого фильтра, f' , м^2 , определяется по уравнению:

$$f' = \frac{F}{n}, \quad (11)$$

где n – количество одновременно работающих фильтров.

Площадь серийно выпускаемых заводами катионитных фильтров с округлением полученного по уравнению (11) значения f' в сторону увеличения подбирается по табл. 5.

Таблица 5. Основные размеры серийно выпускаемых катионитных фильтров

Наименование параметра	Диаметр фильтра, мм					
	1000	1500	2000	2600	3000	3400
Площадь фильтрования, м ²	0,79	1,77	3,14	5,30	7,10	9,10
Высота слоя в фильтрах I ступени, м	2000	2000	2500	2500	2500	2500
Высота слоя в фильтрах II ступени, м	1500	1500	1500	1500	1500	1500

Продолжительность фильтроцикла Na- и H-катионитных фильтров I ступени, работающих по схемам умягчения и частичного обессоливания воды с проскоком через фильтр всех катионов натрия, т.е. до начала повышения жесткости фильтрата, определяется по уравнению:

$$T + t = \frac{f \cdot h \cdot e_{расч} \cdot n}{Ж_o \cdot Q}, \quad (12)$$

где T – полезная продолжительность фильтроцикла от начала работы фильтра до начала его регенерации (для непрерывно работающих установок при ручном управлении задвижками величину принимается равной 22,5 ч, а при автоматизированном управлении фильтрами – 10,5 ч);

t – продолжительность операций, связанных с регенерацией фильтров, равная 1,5 ч;

f – площадь фильтрования каждого фильтра, м²;

h – высота слоя катионита, м (табл. 5);

$e_{расч}$ – расчетная обменная емкость катионита, г-экв/м³, которая принимается по табл. 6;

$Ж_o$ – общая жесткость воды, поступающей на катионитные фильтры, г-экв/м³;

Q – производительность рассчитываемой группы фильтров без учета расхода воды на собственные их нужды, м³/ч.

Если продолжительность фильтроцикла, полученная по уравнению (12), значительно отличается от рекомендуемых значений, то необходимо выбрать новое значение количества фильтров n и откорректировать расчет.

Продолжительность фильтроцикла барьерных Na-катионитных фильтров определяется по уравнению:

$$T + t = \frac{f \cdot h \cdot e_{расч}^{Na_2} \cdot n}{0,1 \cdot Q}, \quad (13)$$

где $e_{расч}^{Na_2}$ – расчетная обменная емкость катионита, г-экв/м³, которая принимается по табл. 6;

0,1 – общая жесткость воды, поступающей на барьерные фильтры, г-экв/м³.

Величина T , полученная по уравнению (13), составляет не менее 100 ч, т.к. на барьерные фильтры поступает сравнительно мало катионов кальция и магния, а величина t обычно равна 3 ч вследствие более продолжительной отмывки по сравнению с катионитными фильтрами I ступени.

Продолжительность фильтроцикла Н-катионитного фильтра I ступени, работающего по схеме полного химического обессоливания воды до проскока натрий, определяется по уравнению:

$$T + t = \frac{f \cdot h \cdot e_{расч}^{H_1} \cdot n}{\left[Ж_o + 2,15 \frac{C_{Na^+}}{23} \right] \cdot Q}, \quad (14)$$

где $e_{расч}^{H_1}$ – расчетная обменная емкость Н-катионита, определяемая по табл. 6;

C_{Na^+} – концентрация ионов натрий в воде, поступающей на Н-катионитные фильтры, мг/кг;

2,15 – кратность снижения обменной емкости сульфогля по натрий ионам в сравнении с обменной емкостью по кальций и магний ионам.

t – общая продолжительность регенерации фильтра, равная 2,5 ч;

T – полезная продолжительность фильтроцикла.

Продолжительность фильтроцикла Н-катионитных фильтров II и III ступеней, работающего по схеме полного химического обессоливания воды до проскока натрий, определяется по уравнению:

$$T + t = \frac{f \cdot h \cdot e_{расч}^{H_2} \cdot n}{K \cdot Q}, \quad (15)$$

где $e_{расч}^{H_2}$ – расчетная обменная емкость Н-катионита, загруженного в фильтры второй ступени;

K – средняя концентрация катионов в воде, поступающей на фильтры II ступени, $K = 0,2$ г-экв/м³;

t – продолжительность регенерации фильтра, равная 3 ч.

При выборе катионитов рекомендуется:

1) для схем с одноступенчатым и двухступенчатым Na-катионированием применять сульфуголь;

2) для схем с Н-катионированием при содержании в обрабатываемой воде натрий ионов не выше 0,5 мг-экв/кг и при суммарной концентрации анионов сильных кислот не выше 0,7 мг-экв/кг применять одноступенчатое Н-катионирование, а при суммарной концентрации анионов сильных кислот 0,7-2,0 мг-экв/кг – ступенчато-противоточное Н- катионирование с применением в качестве катионита сульфогля;

3) при содержании натрий ионов в воде выше 1,0 мг-экв/кг и суммарной концентрации анионов сильных кислот от 2 до 5 мг-экв/кг применять схемы ступенчато-противоточного Н-катионирования с использованием в

качестве катионита в фильтрах первой ступени сульфогля, а в фильтрах второй ступени – катионита КУ-2;

4) если суммарная концентрация анионов сильных кислот в обрабатываемой воде превышает 5 мг-экв/кг, то независимо от содержания в ней натрий ионов, применять ступенчато-противоточное Н-катионирование с использованием катионита КУ-2 в фильтрах первой и второй ступеней.

Продолжительность фильтроцикла слабоосновных анионитных фильтров, загруженных анионитом АН-31, при полном химическом обессоливании воды до проскока натрия, определяется по уравнению:

$$T + t = \frac{f \cdot h \cdot e_{расч}^{A_1}}{A_1 \cdot Q}, \quad (16)$$

где $e_{расч}^{H_2}$ – расчетная обменная емкость анионита АН-31, определяемая графически (Карелин);

$A_1 = C_{SO_4^{2-}} + C_{Cl^-} + C_{NO_3^-}$ – концентрация анионов сильных кислот в воде, поступающей на фильтры слабоосновные фильтры, г-экв/м³.

Продолжительность фильтроцикла сильноосновных анионитных фильтров с применением анионита АВ-17-8, при поглощении анионов всех кислот, определяется по уравнению:

$$T + t = \frac{f \cdot h \cdot e_{расч}^{A_2}}{A_2 \cdot Q}, \quad (17)$$

где $e_{расч}^{H_2}$ – обменная емкость анионита АВ-17-8, определяемая графически (Карелин);

$A_2 = C_{SO_4^{2-}} + C_{Cl^-} + C_{NO_3^-} + C_{HSiO_3^-} + C_{HCO_3^-}$ – концентрация анионов всех кислот в воде, поступающей на сильноосновные фильтры, г-экв/м³.

Продолжительность фильтроцикла сильноосновных анионитных фильтров с применением анионита АВ-17-8 только для обескремнивания, определяется по уравнению:

$$T + t = \frac{f \cdot h \cdot e_{расч}^{HSiO_3^-}}{\left[C_{HSiO_3^-} + C_{HCO_3^-} \right] \cdot Q}, \quad (18)$$

где $e_{расч}^{HSiO_3^-}$ – обменная емкость анионита АВ-17-8 по $HSiO_3^-$ -иону для A_2 при обескремнивании воды, определяемая графически (Карелин);

$C_{HSiO_3^-} + C_{HCO_3^-}$ – концентрация анионов $HSiO_3^-$ и HCO_3^- в поступающей на фильтр декарбонизированной воде, г-экв/м³.

Продолжительность фильтроцикла ФСД, загруженных на 50% катионитом КУ-2 и на 50% анионитом АВ-17-8, условно принимают с учетом, что ФСД регенерируются после пропускания 10000 м³ воды через 1 м³ смеси ионитов определяется по уравнению:

$$T + t = \frac{1000 \cdot f \cdot h \cdot n}{Q}, \quad (19)$$

Лекции 9, 10, 11. Мембранные технологии водоподготовки.

1. Общие положения
2. Технология баромембранных процессов (обратного осмоса и ультрафильтрации).
3. Технология электромембранных процессов (электродиализа и электродеионизации).
4. Расчет электродиализной установки.

1. Общие положения

Ужесточение требований к сбросным водам ВПУ определило смену традиционных методов очистки и обессоливания воды, основой которых является реагентная обработка, ионный обмен и термодистилляция, на современные экономичные процессы разделения растворов (*безреагентные методы очистки воды*) на мембранах.

Термин “мембрана” в переводе с латинского означает “кожица, перепонка, оболочка”. Идея мембраны и мембранного разделения заимствована у природы.

Первый мембранный процесс разделения водно-спиртовых смесей был реализован аббатом Нолле в 1798 году.

По движущей силе процесса разделения примесей и воды мембранные процессы разделяют на :

- баромембранные (обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация) и
- электромембранные (электродиализ, электродеионизация).

В основе всех мембранных технологий лежит перенос примесей или растворителя (воды) через мембраны. Природа сил, вызывающих такой перенос, и строение мембран в названных процессах различны. При использовании сил давления при баромембранных процессах мембраны должны пропускать молекулы воды, задерживая в максимальной степени ионы и молекулы примесей. При использовании электрических сил в электродиализном методе мембраны должны быть проницаемы для ионов и не должны пропускать молекулы воды.

Основные преимущества мембранных методов:

- непрерывность работы (если не считать технологию очистки мембран);
- экологичность;
- отсутствие реагентного хозяйства или минимальное использование добавок химических реагентов;
- не требуется специальный подогрев воды обрабатываемой воды;

- отсутствие фазовых переходов при отделении примесей от раствора позволяет свести к минимуму расход энергии на его реализацию;
- расход электроэнергии, необходимой для осуществления мембранных процессов, обычно не превышает 4–6,5 кВт·ч на 1 м³ обрабатываемой воды;
- полная автоматизация процесса;
- аппараты для реализации мембранных процессов относительно просты в конструктивном исполнении и не имеют движущихся частей;
- накоплен значительный опыт реализации мембранных технологий.

Мембранные технологии находят все более широкое применение при очистке воды для теплоэнергетических нужд.

Область применения мембранных технологий в энергетике постоянно расширяется. Это объясняется их технологическими преимуществами, экономическими причинами и, в немалой степени, соображениями экологической безопасности.

2. Технология баромембранных процессов (обратного осмоса и ультрафильтрации).

Движущей силой баромембранных процессов является давление, приложенное к обрабатываемой воде. При этом мембраны пропускают молекулы воды, задерживая примеси. Такие мембраны называют полупроницаемыми. Мембраны в различных баромембранных процессах отличаются размером пор, а, следовательно, и характером задерживаемых примесей. В табл. 1 приведена классификация баромембранных методов очистки воды.

Таблица 1. Классификация баромембранных методов очистки воды

Метод очистки воды	Рабочее давление, МПа	Размер пор, мкм	Виды загрязнений	Молекулярная масса загрязнений
Микрофильтрация	0,01-0,2	0,1-1	Бактерии, коллоиды, взвеси	>500 000
Ультрафильтрация	0,2-1,0	0,002-0,1	Коллоиды, бактерии, вирусы, молекулы больших соединений	10 000-500 000
Нанофильтрация	0,5-8,0	0,002-0,001	Многочargedные ионы, молекулы, вирусы	300-10 000
Обратный осмос, осмос	0,5-8,0	<0,0001	Ионы	<300

Метод обратного осмоса позволяет очищать воду от органических и неорганических загрязнений и комплексно решать проблемы водоснабжения, водоочистки и утилизации ценных отходов.

Нанофильтрация применяется для очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей на стадиях, предшествующих окончательной очистке воды ионным обменом, обратным осмосом или электродиализом, и считается весьма перспективным процессом для снижения цветности, окисляемости и жесткости воды.

Ультрафильтрация и микрофильтрация позволяют очистить водные растворы от ВМС, коллоидных частиц, бактерий и вирусов, для которых их мембрана непроницаема.

2.1 Обратный осмос

Явление осмоса лежит в основе обмена веществ всех живых организмов. Благодаря ему в каждую живую клетку поступают питательные вещества и, наоборот, выводятся шлаки.

Метод обратного осмоса возник в 1953 году в США, когда были открыты полупроницаемые свойства ацетицеллюлозных мембран.

Осмоз – процесс самопроизвольного перехода молекул воды через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации (от греч. *osmos* – толчок давление).

Если ячейку (рис. 1) разделить мембраной и залить левую часть чистой водой, а правую раствором, то будет наблюдаться самопроизвольный переход молекул воды из левой камеры в правую (осмос).

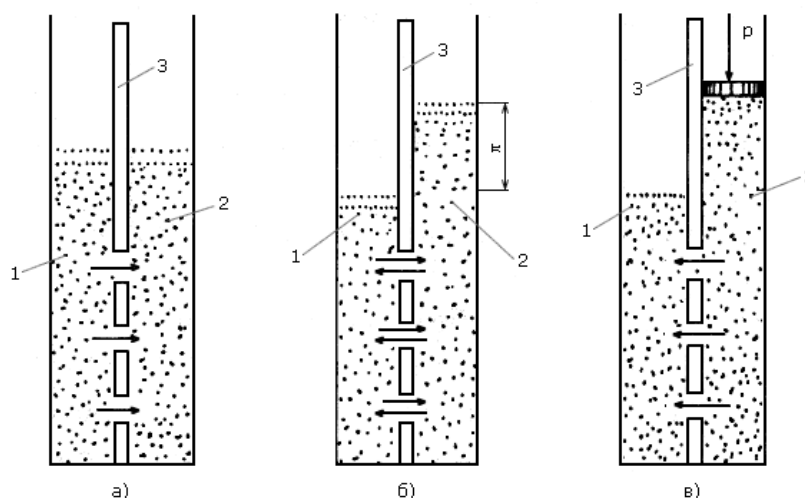


Рисунок 1. Принципиальная схема прямого и обратного осмоса: а – начало осмотического переноса; б – равновесное состояние; в – обратный осмос; 1 – пресная вода; 2 – соленая вода; 3 – мембрана; π – осмотическое давление раствора.

Объем раствора при этом будет постепенно увеличиваться, а сам раствор разбавляется. Движущей силой процесса осмоса при этом является разность концентраций примесей воды в левой и правой частях ячейки. Со временем уровень воды в левой части ячейки понизится, а в правой повысится. Вследствие возникновения гидравлического напора за счет разности уровней воды Δh возникает равновесное состояние при котором молекулы воды будут переходить через мембрану в обе стороны, т. е. количество молекул воды будет равным.

Гидростатическое давление, соответствующее такому состоянию называется *осмотическим давлением*.

Осмотическое давление раствора π определяется согласно закону Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{i \cdot R \cdot T \cdot C}{M}, \quad (1)$$

где i – коэффициент Вант-Гоффа; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль $\cdot$ К); T – температура раствора, К; C – концентра-

ция растворенного вещества, г/дм³; М – масса 1 моль растворенного вещества, г.

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

$$i = 1 + (v - 1)\alpha, \quad (2)$$

где v – общее число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы;

α – степень диссоциации растворенного вещества.

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

Если со стороны раствора приложить внешнее давление P , превышающее осмотическое, то скорость перехода молекул воды через мембрану из раствора будет большей, чем воды в раствор. Таким образом, принцип действия метода обратного осмоса для очистки воды заключается в том, что под давлением, превышающим осмотическое, происходит направленное движение молекул воды через полупроницаемые мембраны со стороны более концентрированного раствора (исходной воды) в сторону разбавленного раствора.

Осмотическое давление растворов, близких по составам к природным водам, даже при небольшой степени минерализации достаточно велико. Обычно рабочее давление аппаратов обратного осмоса поддерживается в интервале (5–8 МПа), что существенно удорожает установки обратного осмоса.

В настоящее время разработаны и успешно эксплуатируются низконапорные обратноосмотические установки для обессоливания солоноватых вод с рабочим давлением 0,5–1,5 МПа, что позволило существенно их упростить и удешевить.

Обратноосмотические мембраны имеют асимметричную структуру и состоят из двух слоев (рис. 2): верхнего активного толщиной до 0,3 мкм, представляющего собой собственно разделяющую часть мембраны, и нижнего крупнозернистого толщиной 100–200 мкм, который является подложкой и обеспечивает механическую прочность мембраны.

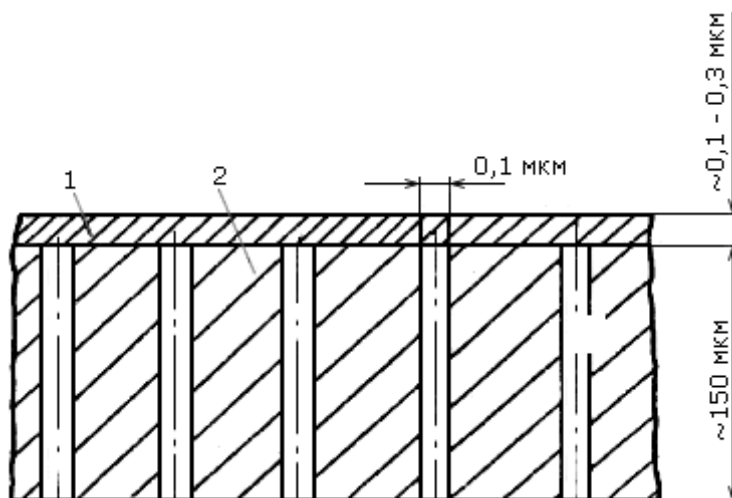


Рис. 2. Строение полупроницаемой мембраны: 1 – активный слой; 2 – поддерживающий слой

Среди важнейших технологических показателей полупроницаемых мембран используются следующие: проницаемость (удельная производительность) и селективность. Условия работы обратноосмотических установок определяются коэффициентом выхода фильтрата.

Проницаемость мембран G , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ – количество фильтрата V_ϕ , получаемого с единицы поверхности мембраны F в единицу времени τ :

$$G = \frac{V_\phi}{F_\tau}. \quad (3)$$

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

Селективность мембран ϕ , %, в процессе разделения определяется выражением

$$\phi = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

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

Увеличение селективности мембран как типа МГА на основе ацетилцеллюлозы, так и типа МГП на основе ароматических полиамидов неизбежно приводит к снижению их проницаемости (табл. 3), поэтому при практическом их использовании учитываются эти альтернативные свойства.

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

$$k_{в.ф.} = \frac{Q_\phi}{Q_{исх}} \cdot 100. \quad (5)$$

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

$$C_k = \frac{100 \cdot C_1}{100 - k_{в.ф}}. \quad (6)$$

Поэтому, если $k_{в.ф} = 75 \%$, то $C_k = 4C_1$. Оптимальное значение $k_{в.ф}$ может быть определено на основе химического анализа исходной воды, выбора метода ее предочистки, характеристик и технологии очистки собственно мембран.

Эффективность процесса обратного осмоса в значительной мере определяется свойствами мембраны, которые должны отвечать следующим требованиям:

– обладать высокой разделяющей способностью (селективностью), высокой удельной проницаемостью, устойчивостью к действию рабочей среды, неизменностью характеристик в процессе эксплуатации, достаточной механической прочностью, иметь низкую стоимость.

Селективность и удельная проницаемость мембраны зависят от их состава и структуры, концентрации примесей в исходной воде, температуры, давления, гидродинамической нагрузки.

В зависимости от разделяющих сред, предъявляемых требований к качеству разделения, технологических условий эксплуатации используются различные по форме, структуре, материалам и технике изготовления мембраны:

– **по форме** (плоские, трубчатые с наружным диаметром от 0,5 до 25 мм и полые волокна с наружным диаметром 0,08–0,2 мм и внутренним диаметром 0,04–0,1 мм);

– **по структуре** (непористые – диффузионные; пористые-изотропные, анизотропные, изопористые; уплотняющиеся; жесткоструктурные; комбинированные);

– **по технике изготовления** (сухое или мокрое формование, термическая же-латинизация и т.д.);

– **по материалам** (стекло, керамика, металлическая фольга, полимеры, ацетаты целлюлозы, полиамиды, поливинилы и т. д.).

В теплоэнергетике для обессоливания воды наибольшее распространение получили мембраны из ацетатцеллюлозы, полиамидов и композитные, представляющие собой один или несколько ультратонких слоев полиамидов на полисульфоновой или другой основе.

Все эти мембраны имеют анизотропную структуру, т. е. пронизаны порами с размерами, изменяющимися по толщине мембраны.

2.2 Наночистка

Перспективен и активно развивается относительно новый мембранный процесс – наночистка.

Наночисточные мембраны имеют такой размер пор, который позволяет задерживать многовалентные ионы и органические вещества. Это делает наночистку перспективным методом для снижения цветности, окисляемости, жесткости. Метод наночистки может быть использован как самостоятельный метод подготовки воды для подпитки тепловых сетей.

Преимущества наночистки при очистке вод :

наночисточные аппараты (в отличие от обратного осмоса) мало подвержены загрязнению осадками малорастворимых солей, не требуют частых химических промывок.

2.3 Ультрачистка и микрочистка

Порядка 74% всех мембранных методов приходится на ультрачистку. Ультрачисточная технология широко используется в мировой практике для очистки воды из различных поверхностных водоемов

(реки, водохранилища, озера), в городском водоснабжении. Технология постоянно совершенствуется и становится все более конкурентноспособной по сравнению с традиционными методами очистки воды.

Как все баромембранные технологии, процесс ультрафильтрации состоит в пропускании исходной воды через мембрану под давлением. Однако давление необходимое для ультрафильтрации значительно ниже давления необходимого для нанофильтрации и обратного осмоса. Ультрафильтрационная мембрана задерживает коллоидные частицы, бактерии, вирусы и высокомолекулярные органические соединения, но, в отличие от нанофильтрации и обратного осмоса, пропускает молекулы всех растворенных солей.

Добавление флокулянта перед ультрафильтрацией позволяет укрупнить трудноудаляемые небольшие органические молекулы (танины, гуминовые, фульвокислоты), придающие воде желтоватый оттенок. В составе комплексов с флокулянтами эти соединения успешно задерживаются ультрафильтрационной мембраной.

Фильтрация через капиллярные мембраны с размером пор 0,1-1 мкм (микрофильтрация) позволяет задерживать взвешенные вещества, бактерии, частично коллоидные вещества и вирусы, а при размере пор 0,01-0,1 мкм (ультрафильтрация) удаляет их полностью.

В процессе фильтрации поры мембраны загрязняются отложениями сконцентрированных примесей. Поэтому требуется регулярная промывка мембран обратным током – потоком очищенной воды. При обратной промывке обычно требуется давление, превышающее рабочее давление.

Учитывая экономико-экологические требования, а также постоянно нарастающее загрязнение природных водоемов специфическими органическими веществами, которые не могут быть удалены традиционными методами, хорошей альтернативой традиционно применяемым на предочистке методам осаждения с последующей фильтрацией на осветлительных фильтрах могут стать мембранные технологии: микро- и ультрафильтрация.

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

В качестве мембранных материалов используются поливинилиденфторид (ПВДФ), полисульфоны, полипропилен, полиэтилен, ацетатцеллюлоза, полиэфирсульфоны (ПЭС) и полиакрилонитрил (ПАА).

Для АЭС мембранные технологии могут найти применение в схемах очистки всех видов конденсатов, сточных вод и т.п. Наряду с капиллярными для микрофильтрации и ультрафильтрации могут применяться рулонные мембранные модули, в которых плоские мембраны в виде пакетов обернуты вокруг перфорированных пермеатотводящих трубок и образуют щелевые каналы. В большинстве таких модулей используются полисульфоновые мембраны в напорных корпусах из стеклопластика. В отличие от капиллярных, рулонные модули не могут быть промыты обратным потоком из-за их конструкции (наличие клеевых швов, высокое сопротивление дренажного материала).

Для промывки установок с рулонными модулями применяют процедуру безразборной химической мойки. Ее можно проводить с частотой от 1 раза в неделю до 1 раза в несколько месяцев.

3. Технология электромембранных процессов (электродиализа и электродеионизации)

3.1. Электродиализ

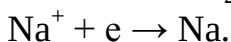
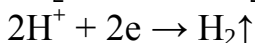
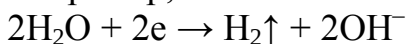
Электродиализ – процесс удаления из растворов ионов растворенных веществ путем избирательного переноса их через мембраны, селективные к этим ионам, в поле постоянного тока.

Область применения электродиализа ограничивается солесодержанием 0,5...10 г/л, так как при меньших концентрациях падает проводимость раствора и уменьшается эффективность использования электроэнергии, а при больших - процесс становится невыгоден вследствие существенного роста энергозатрат, так как затраченная электроэнергия пропорциональна количеству удаляемых ионов. Электродиализ получил применение для опреснения морских вод и в схемах очистки сточных вод.

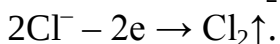
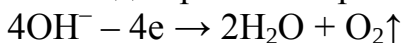
Обычный электродиализный аппарат способен обессолить воду до нескольких десятков мг/л и получить концентрат с содержанием солей до 35 г/л.

При наложении постоянного электрического тока на раствор возникает направленное движение ионов растворенных солей и ионов H^+ , OH^- . В соответствии со знаком заряда катионы движутся к катоду, а анионы – к аноду.

При этом на катоде происходит восстановление катионов и молекул воды, например,



На аноде протекают реакции окисления анионов, например,



Принципиальная схема процесса электродиализного опреснения представлена на рис. 3.

Для получения воды с меньшим солесодержанием, чем исходная, катодное и анодное пространство отделяют специальными разделительными мембранами. В качестве разделительных мембран используют ионоселективные, способные пропускать только катионы – катионопроницаемые, или только анионы – анионопроницаемые.

Можно сказать, что электродиализ является своеобразным вариантом ионного обмена с той разницей, что слой ионита в нем заменен мембраной, а движущей силой является электрический ток.

Каждая камера ограничена с одной стороны анионообменной, а с другой – катионообменной мембранами, разделенными рамками из диэлектрика. При направленном движении ионов к соответствующим электродам катионы, встречающие на своем пути катионопроницаемую мембрану **К**, свободно проникают через нее. Для анионов эти мембраны являются практически

непроницаемыми. Аналогично происходит движение анионов через анионо-проницаемую мембрану А, которая является препятствием переносу катионов. Спустя некоторое время камеры начинают чередоваться: опресненная вода – концентрат. Количество электроэнергии на опреснение воды зависит как от концентрации и природы солей в исходной воде и фильтрате, так и от характеристик мембран.

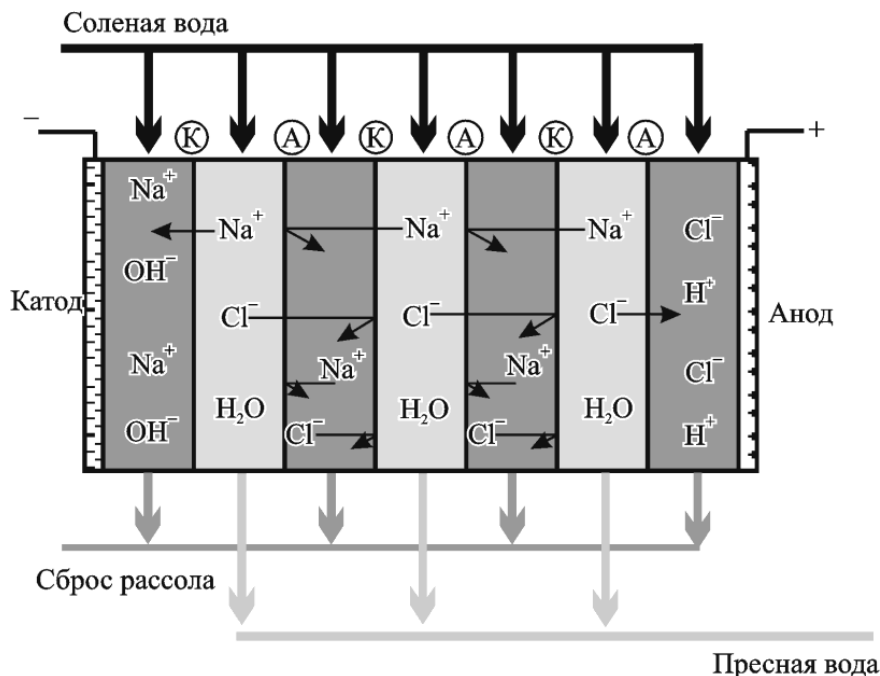


Рисунок 3. Принципиальная схема процесса электродиализного опреснения

Теоретический расход электроэнергии на опреснение 1 м³ воды можно оценить в соответствии с законом Фарадея по формуле:

$$Q_9^{теор} = 96491 \cdot (C_{исх} - C_{ост}), \text{ Кл} \quad (7)$$

или

$$Q_9^{теор} = 26,8 \cdot (C_{исх} - C_{ост}), \text{ А} \cdot \text{ч} \quad (8)$$

где 96491 и 26,8 – расход электричества в (Кл) или (А ч) соответственно, на перенос 1 г-экв солей;

$C_{исх}$, $C_{ост}$ – соответственно, концентрация солей в исходной и обработанной воде, г-экв/м³.

Реальный расход электроэнергии в связи с переносом ионов H^+ и OH^- , поляризационных явлений и недостаточной селективностью мембран будет несколько выше.

Наиболее дорогостоящими, сложными и ответственными элементами электродиализных установок (ЭДУ) являются мембраны. Они должны отвечать следующим требованиям: обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, химической стойкостью.

Электродиализные мембраны классифицируют:

– по знаку заряда матрицы ионита и исходного вещества на катионитные и анионитные;

– по структуре и методу изготовления – на гетерогенные, гомогенные и пропиточные.

Гетерогенные мембраны представляют собой тонкодисперстный ионит, равномерно распределенный в пленке инертного связующего материала.

Существует несколько способов изготовления таких мембран:

- тонкодисперсный ионит и связующее вещество в порошкообразной форме смешивают и спрессовывают в листы при определенной температуре и давлении;
- порошкообразный ионит растворяют в растворителе и данную смесь наносят на нейлоновую сетку.

Для обеспечения хорошего обмена ионов содержание ионита в мембране должно быть $> 65\%$.

Гомогенные мембраны целиком состоят из ионитного материала. Они обладают хорошими электрохимическими свойствами, но их механическая прочность меньше, чем у гетерогенных.

Пропиточные мембраны получают путем пропитки пористых листовых материалов веществами, способными проявлять ионообменные свойства.

В настоящее время для обессоливания воды используются многокамерные плоскорамные аппараты. Они представляют собой мембранный пакет, зажатый между пластинами, которые являются анодом и катодом, соответственно. Опресняемая вода поступает в четные камеры и параллельными потоками движется через них. С другой стороны из этих камер выводится опресненная вода. Через нечетные камеры циркулирует рассол извлеченных солей. У анода и катода происходит разрядка анионов и гидроксил ионов, катионов и водородных ионов, соответственно, с образованием кислотного анолита и щелочного католита.

Вода используемая в электродиализных установках, требует тщательной предочистки. При эксплуатации ЭДУ необходимо учитывать:

– Исходная вода не должна содержать взвешенных частиц, которые могут оседать в камерах и вызвать повышенную поляризацию мембран. Для удаления взвешенных частиц на установках используют фильтры тонкой очистки.

– Накопление шлама из частиц твердой фазы типа CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на мембранах и электродах вызывает увеличение сопротивления установки. Для устранения данного явления в зависимости от качества исходной воды можно подкислять воду, либо периодически менять полярность электродов в аппарате.

– Возможность образования твердой фазы вследствие электрокоагуляции коллоидных частиц. Осадок коллоидных частиц удаляют быстрым изменением скорости воды в установке.

Таким образом, для обеспечения надежной и эффективной работы ЭДУ воду на стадии предочистки необходимо подвергать коагуляции, подкислению, осветлению на фильтрах тонкой очистки.

3.2. Электродеионизация

Метод электродеионизации (ЭДИ) основан на сочетании комбинации слоев ионообменных смол и ионоселективных мембран в поле постоянного электрического тока.

Данный метод нашел применение для окончательного обессоливания воды, если исходной водой является пермеат обратного осмоса или подобная по качеству вода с низким солесодержанием. Удельное электрическое сопротивление такой воды очень велико, и для проведения окончательного обессоливания потребовался бы значительный расход электроэнергии. Чтобы уменьшить электрическое сопротивление межмембранных каналов, образованных анионо- и катионообменными мембранами, их заполняют смешанным слоем катионита и анионита (как в фильтрах смешанного действия – ФСД) (рис. 4).

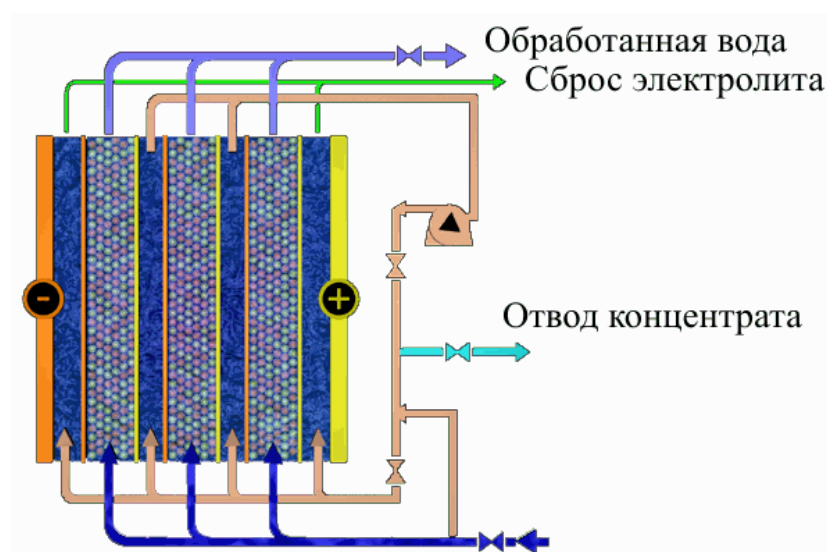


Рисунок 4. Схема установки электродеионизатора

Благодаря высокой ионной проводимости смолы существенно снижается электрическое сопротивление (а следовательно снижается и расход электроэнергии) и осуществляется глубокое обессоливание воды. Уменьшение электрического сопротивления обрабатываемого потока воды интенсифицирует перемещение ионов и способствует удалению даже таких слабоионизирующих примесей, как кремнекислота, CO_2 .

Перенос ионов из исходной воды в концентрат в процессе ЭДИ состоит из двух стадий:

1. перенос ионов к зернам смеси ионообменных смол вследствие диффузии
2. ионы проходят по ионообменной смоле и далее через соответствующие ионоселективные мембраны за счет постоянного тока.

Еще одно важное функциональное значение смолы состоит в том, что она помогает разложению молекул воды на OH^- и H^+ в поле постоянного тока, значительно увеличивая количество расщепленной воды. Образующиеся ионы OH^- и H^+ активно участвуют в процессе постоянного восстановления (регенерации) обменных свойств катионита и анионита, что делает процесс

электродеонизации непрерывным и безреагентным. ЭДИ используется для получения ультрачистой (глубокообессоленной) воды. Может быть получена вода с удельным электрическим сопротивлением до 16 МОм·см.

Чтобы предотвратить концентрацию ионов в контуре циркуляции до предела растворимости, небольшое количество воды непрерывно отводится из контура. Объем стоков небольшой и содержит только те примеси, которые поступили в ЭДИ с исходной водой, но в большей концентрации.

Для обеспечения безопасной и надежной работы атомных станций большое значение имеют системы спецочисток. На данный момент мембранные технологии являются наиболее перспективным направлением развития очистных сооружений АЭС.

Лекция 11, 12. Очистка воды от растворенных газов.

1. Общие сведения о растворенных газах.
2. Технология удаления CO_2 в декарбонизаторе.
3. Расчет декарбонизатора.
4. Термическая деаэрация.
5. Химическое обескислороживание и связывание CO_2 .

1. Общие сведения о растворенных газах

Вода, используемая на АЭС, содержит различные растворенные газы, находящиеся в природной воде в виде примесей (см. гл. 1), образующиеся в процессе водоподготовки (см. гл. 2 и 4) или термического воздействия, а также поступающие в систему с присосами воздуха.

Растворенные в водных носителях газы можно разделить на :

- химически взаимодействующие с водой (CO_2 , NH_3 , Cl_2) и не взаимодействующие (N_2 , O_2 , H_2).
- коррозионно-активные (O_2 , CO_2 , Cl_2) и инертные (N_2 , H_2).

Основной целью удаления из воды растворенных в ней газов является предотвращение коррозии оборудования.

На ВПУ удаление растворенного CO_2 и летучих органических примесей также производится для снижения коррозионной активности обработанной воды и оптимизации эксплуатации фильтров, загруженных сильноосновным ионитом.

Кислород O_2 , азот N_2 и диоксид углерода CO_2 попадают в воду вследствие контакта ее с воздухом. Кроме того, высокие концентрации CO_2 возникают в результате обработки воды Н-катионированием или путем подкисления. Водород обычно является продуктом коррозии металла оборудования.

Все известные способы удаления из воды растворенных газов основаны на двух принципах: десорбции и химическом связывании с превращением газов в иные безвредные вещества.

1) Процессы выделения газов из воды (десорбция) и растворения газов в воде (абсорбция) подчиняются общим законам массопередачи в системе

жидкость – газ и протекают до достижения состояния равновесия, зависящего от температуры, давления и концентраций газов в обеих фазах.

В условиях равновесия процессы десорбции и абсорбции подчиняются **закону Генри**: при данной температуре концентрация растворенного в жидкости газа пропорциональна давлению этого газа над жидкостью:

$$C_r = k_r \cdot p_r, \quad (1)$$

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

Из уравнения (1) следует, что для осуществления массообмена между водой и газом парциальное давление в газовой фазе должно либо уменьшаться, либо увеличиваться в зависимости от требуемого направления массообмена. Если газ взаимодействует с водой (CO_2 , NH_3), то физически растворенная часть газа должна подчиняться закону Генри и быть связана с той частью газа, которая образует ионные формы согласно закону действующих масс.

На практике вода обычно находится в контакте не с одним каким-либо газом, а с их смесью, например с воздухом. Парциальное давление газа в смеси определяется **законом Дальтона**: полное давление газовой смеси p_0 равно сумме парциальных давлений составляющих смесь газов p_1 , p_2 , p_3 , ..., т.е. каждый газ в смеси ведет себя так, как если бы он один заполнял весь объем:

$$p_0 = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n. \quad (2)$$

Из формул (1), (2) видно, что полного удаления газов ($C_r = 0$) можно достичь при $p_r = 0$ или, что то же самое, при $p_0 = 0$ или $p_0 = p_{\text{H}_2\text{O}}$. Это достигается созданием над поверхностью воды либо вакуума, либо атмосферы, не содержащей удаляемого газа, в частности, путем нагрева воды до кипения, когда парциальное давление паров воды становится равным общему давлению ($p_0 = p_{\text{H}_2\text{O}}$), что равносильно снижению парциального давления удаляемого газа до нуля.

Содержание газа в жидкости соответствует закону Генри лишь в равновесных условиях, поэтому из законов Генри и Рауля нельзя определить скорость удаления газов (кинетику процесса), а от скорости десорбции зависит конечный эффект дегазации, т.е. степень приближения системы к равновесному состоянию. В общем виде скорость десорбции газа определяется по уравнению

$$-\frac{dC_r}{dt} = (C_r - C_r^{\text{равн}}) \cdot k \cdot F, \text{ ммоль/г}, \quad (3)$$

где C_r – концентрация газа в воде в данный момент времени; $C_r^{\text{равн}}$ – равновесная концентрация газа в воде, соответствующая его парциальному давлению над водой; F – удельная площадь поверхности раздела фаз; k – коэффициент пропорциональности.

Подставив в это уравнение $C_{\Gamma}^{равн} = 0$ ($p_{\Gamma} = 0$), разделив переменные и проинтегрировав для концентрации газа в пределах от C_{Γ} до 0, а для времени от 0 до t , получим

$$\ln \frac{C_{\Gamma}}{0} = k \cdot F \cdot t; \text{ или } kFT = \infty. \quad (4)$$

Так как kF — величина конечная и положительная, то только t может равняться бесконечности, поэтому получить $C_{\Gamma} = 0$ невозможно за конечный промежуток времени даже при условии, что $p_{\Gamma} = 0$.

Конечную концентрацию C_{κ} газа можно получить из уравнения (4), при интегрировании в определенных пределах значения площади поверхности раздела фаз и времени τ_{κ} :

$$\ln \frac{C_{\Gamma}}{C_{\kappa}} = k \cdot F \cdot t_{\kappa} \quad \text{или} \quad C_{\kappa} = C_{\Gamma} \cdot e^{-k \cdot F \cdot t_{\kappa}}. \quad (5)$$

В соответствии с (5) эффект дегазации можно повысить увеличением удельной площади поверхности раздела фаз, что приводит к сокращению путей диффузии удаляемого газа из капли или пленки жидкости, а при прочих равных условиях к увеличению времени контакта воды с газовой фазой, свободной от удаляемого из воды газа. На эффективность дегазации также существенно влияет повышение температуры очищаемой газосодержащей воды. Это обусловлено тем, что с повышением температуры уменьшается коэффициент абсорбции газа водой.

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

$$G = Q(C_{\text{н}} - C_{\kappa}) = k_{\text{м}} \cdot F \cdot \Delta C_{\text{ср}}, \quad (6)$$

где Q — расход воды, м³/ч; $C_{\text{н}}$, C_{κ} — начальная и конечная концентрации газа в воде, кг/м³; $k_{\text{м}}$ — коэффициент массопередачи, м/ч; F — площадь поверхности раздела фаз, м²; $\Delta C_{\text{ср}}$ — средняя движущая сила процесса десорбции, кг/м³.

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

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

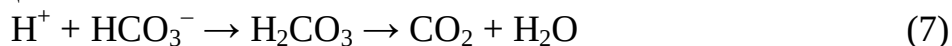
Эффективность таких методов дегазации определяется законами химической кинетики, а полнота связывания растворенных газов зависит от природы и избытка добавляемого реагента, температуры, состава примесей обрабатываемой воды и продолжительности взаимодействия газа и реагента.

2. Технология удаления CO_2 в декарбонизаторе.

Способ удаления из воды свободного диоксида углерода CO_2 в декарбонизаторах методом аэрации широко применяется на ВПУ. В декарбонизаторах можно не только десорбировать из воды одновременно все газы, рас-

творенные в ней, но также осуществлять избирательную десорбцию какого-либо газа. Это достигается согласно закону Генри снижением парциального давления данного газа над водой без снижения общего давления и подогрева воды для уменьшения энергетических потерь. Практически это реализуется продувкой воды газом (или смесью газов), в составе которого десорбируемый газ или отсутствует, или, что чаще, его концентрация чрезвычайно низка.

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



при Н-катионировании или подкислении, его необходимо удалять из воды. Осуществляется это в специальных аппаратах – декарбонизаторах – путем продувки воды воздухом, подаваемым вентилятором.

Декарбонизатор (рис. 1) представляет собой колонну, заполненную насадкой (деревянная, керамические кольца Рашига и др.) для дробления потока воды, подаваемой сверху на стекающие пленки, что увеличивает поверхность контакта воды и воздуха. Воздух, нагнетаемый вентилятором, движется в насадке навстречу потоку воды и затем вместе с выделившимся CO_2 выводится через верхний патрубок. Расход воздуха принимается равным 20 м^3 на 1 м^3 воды.

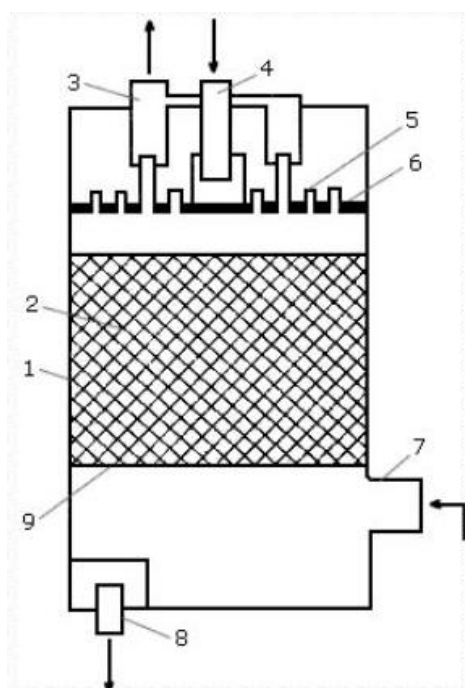


Рис. 1. Схема конструкции декарбонизатора с насадкой и вентилятором: 1 – цилиндрический корпус; 2 – насадка; 3 – отвод газовой смеси; 4 – подвод воды; 5 – распределительные трубки для подачи воды на насадку; 6 – верхний щит; 7 – подвод воздуха; 8 – отвод декарбонизированной воды; 9 – нижний поддерживающий насадку щит.

Теоретически количество растворенного CO_2 в воде при 40°C при контакте с атмосферным воздухом, парциальное давление CO_2 в котором равно 30 Па (при содержании 0,03 % по объему), составляет $0,4 \text{ мг/дм}^3$. Практически

содержание CO_2 в декарбонизированной воде значительно выше (в среднем 4–5 мг/дм³). Это объясняется в первую очередь значительным отклонением процесса десорбции от равновесия.

На эффективность процесса декарбонизации оказывает влияние значение pH, которое регулирует соотношение форм угольной кислоты в воде ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). С уменьшением pH доля CO_2 возрастает и увеличивается эффективность декарбонизации воды. При $\text{pH} > 8,5$ CO_2 полностью переходит в ионные формы, поэтому в декарбонизаторе не удаляется.

3. Расчет декарбонизатора.

Расчет декарбонизатора состоит в определении геометрических размеров поверхности насадки и необходимого напора, создаваемого вентилятором. Площадь поперечного сечения декарбонизатора f_d определяется по плотности орошения насадки, т.е. по расходу воды, приходящемуся на единицу площади поперечного сечения декарбонизатора. Для насадки из колец Рашига плотность орошения принимают равной 60 м³/(м²·ч), откуда

$$f_d = Q_d / 60, \quad (8)$$

где Q_d – производительность декарбонизатора, м³/ч.

Диаметр декарбонизатора, м, определяют по формуле:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot f_d}{3,14}}, \text{ ммоль/г}, \quad (9)$$

Размеры колец Рашига, используемых при создании насадки в декарбонизаторах любой производительности, составляют 25×25×3 мм, удельная площадь поверхности – 204 м²/м³, удельная масса – 532 кг/м³, свободный объем 1 м³ насадки – 0,74 м³/м³.

Требуемую площадь поверхности насадки F_n , м², определяют по уравнению

$$F_n = \frac{G}{k_m \cdot \Delta C_{cp}}, \text{ ммоль/г}, \quad (10)$$

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

$$G = Q(C_n - C_k) = k_m F \Delta C_{cp}, \quad (11)$$

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

Значение C_k обычно принимают в пределах 4–5 мг/дм³. Значения C_n , мг/дм³, рассчитывают исходя из технологических схем ВПУ и ее предпочистки:

1) для схем предпочистки с коагуляцией без известкования

$$C_n = 0,268(\text{Щ}_{\text{исх}})^3 + 44\text{Щ}_{\text{коаг}}, \quad (12)$$

где $\text{Щ}_{\text{исх}}$, $\text{Щ}_{\text{коаг}}$ – щелочности соответственно исходной и коагулированной воды, мг-экв/дм³;

2) для схем предочистки с $pH \approx 10,2$ определяют с учетом связывания CO_2 исходной воды при известковании и остаточных бикарбонатной и карбонатной щелочностей:

$$C_H = 44(\text{Щ}_{\text{бк}}^{\text{ик}}) + 22 \text{Щ}_{\text{к}}^{\text{ик}}, \quad (13)$$

где $\text{Щ}_{\text{бк}}^{\text{ик}}$, $\text{Щ}_{\text{к}}^{\text{ик}}$ – щелочности соответственно бикарбонатная и карбонатная известково-коагулированной воды.

Высота слоя, м, насадки из колец Рашига определяется в виде

$$h_H = V_H / f_d, \quad (14)$$

где V_H – объем, m^3 , занимаемый кольцами Рашига,

$$V_H = F_H / 204. \quad (15)$$

При выборе вентилятора, нагнетаемого воздух к декарбонизатору, определяют:

1) расход воздуха на декарбонизацию воды, $m^3/ч$,

$$Q_{\text{возд}} = 40Q_d; \quad (16)$$

2) аэродинамическое сопротивление декарбонизатора, Па,

$$H_d = 300h_H + 400. \quad (17)$$

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Водоподготовка для АЭС. Проектирование и расчет водоподготовительной установки: учебное пособие / В.А. Карелин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 98 с.

2. Водоподготовка в энергетике [Электронный ресурс] : учебное пособие для вузов / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков – М.: Издательский дом МЭИ, 2016. – 310 с.

3. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.

Учебное издание

Кривенко Надежда Николаевна

**КУРС ЛЕКЦИЙ
по дисциплине
«ОБРАБОТКА ВОДЫ НА АЭС»**

Учебное пособие

В авторской редакции

Компьютерный набор Кривенко Н. Н.

Подписано в печать __.__.20__ г. Формат 60×84/16.

Бумага для множительных аппаратов.

Усл. печ. л. 8,6. Тираж ____ экз.

Заказ № ____.

Международный институт компьютерных технологий
394026, Воронеж, ул. Солнечная, 29 б