

# ХИМВОДОПОДГОТОВКА

Толина Ирина Николаевна

# ВОДА В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

## назначение

1. как теплоноситель
2. для получения пара
3. для конденсации отработанного пара
4. для охлаждения оборудования

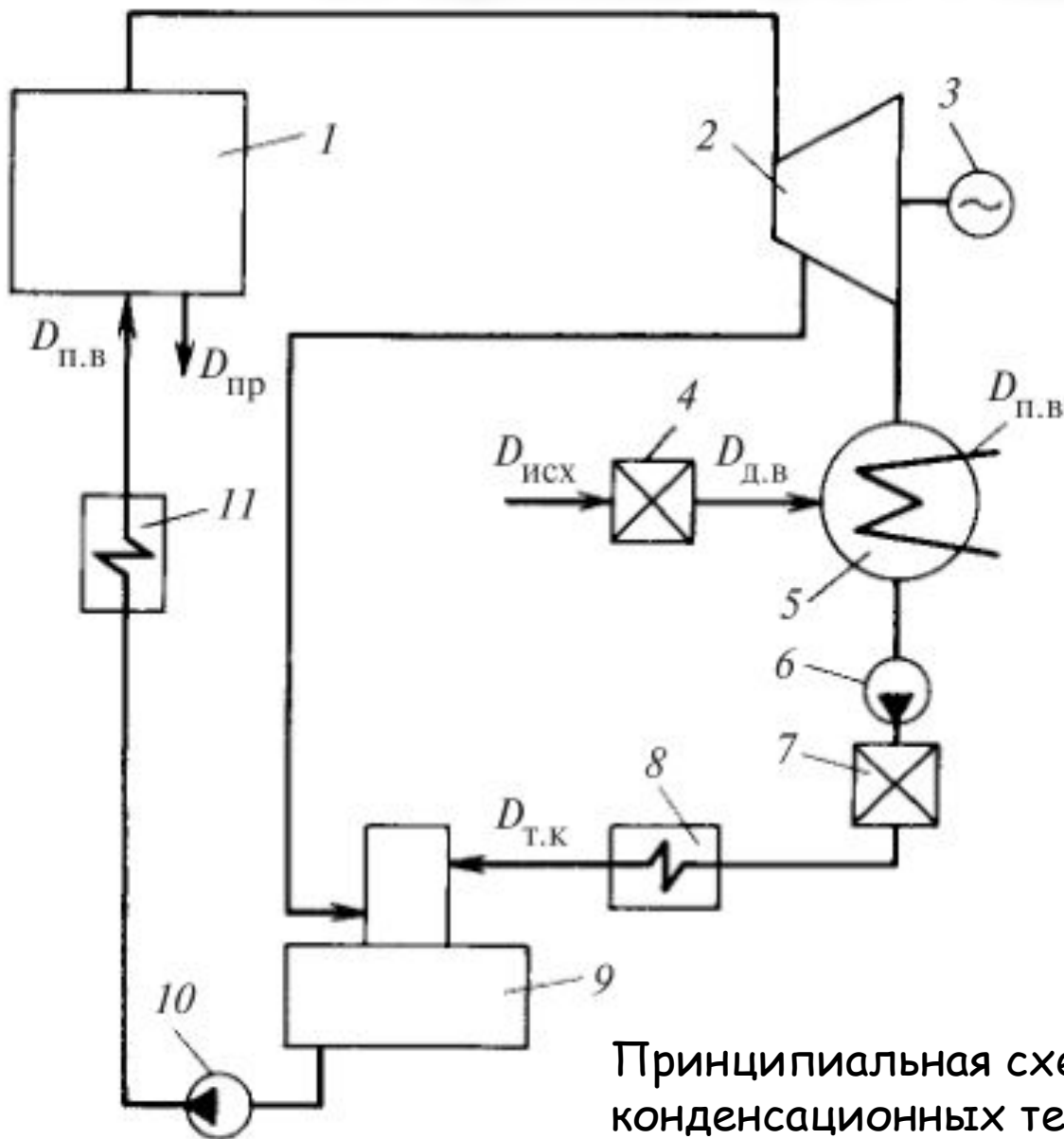
## требования к воде

1. мин коррозии
2. снижение накипи

## выбор метода

1. состав воды
2. параметры технологии
3. параметры оборудования

# СХЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ ВОДЫ



- 1- котел, реактор кипящего типа, парогенератор
- 2- конденсационная турбина
- 3 - электрогенератор
- 4 - водоподготовительная установка (ВПУ)
- 5 - конденсатор турбины
- 6 - конденсатный насос
- 7-блочная обессоливающая установка (БОУ)
- 8 - ПНД
- 9 - деаэратор
- 10 - питательный насос
- 11 - ПВД

Принципиальная схема обращения воды в тракте конденсационных тепловых электростанций (КЭС)



# СХЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ ВОДЫ

D  
исх

Природная (техническая) вода - сырье на ВПУ

D  
д.в.

Добавочная вода - восполнение потерь пара и конденсата после обработки

D  
т.к.

Турбинный конденсат - основная составляющая часть питательной воды, содержит незначительное количество растворенных и взвешенных примесей

D  
в.к.

Возвратный конденсат - составная часть питательной воды, поступает от внешних потребителей пара и используется после очистки от внесенных загрязнений

# СХЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ ВОДЫ

$D_{п.в.}$

**Питательная вода** подается для замещения испарившейся воды в котле и др., это смесь турбинного и возвратного конденсата, добавочной воды, а также конденсата регенеративных подогревателей

$$D_{Т.К.} + D_{В.К.} + D_{Д.В.}$$

$D_{к.в.}$

**Котловая вода** - вода, находящаяся в котле

$D_{пр.}$

**Продувочная вода** выводимая из котла, парогенератора или реактора вода на очистку или в дренаж для поддержания в испаряемой (котловой) воде заданной концентрации примесей. Состав и концентрация примесей в котловой и продувочной водах одинаковы.

# СХЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ ВОДЫ

D<sub>о.в.</sub>

**Охлаждающая вода** используется в конденсаторах паровых турбин для конденсации отработавшего пара

D<sub>в.п.</sub>

**Подпиточная вода** подается в тепловые сети для восполнения потерь циркулирующей в них воды

D<sub>пр.</sub>

**Продувочная вода** выводимая из котла, парогенератора или реактора вода на очистку или в дренаж для поддержания в испаряемой (котловой) воде заданной концентрации примесей. Состав и концентрация примесей в котловой и продувочной водах одинаковы.

# ВЛИЯНИЕ НА ОС

## МЕТОДЫ ВОДОПОДГОТОВКИ

1. реагентные (химические)
2. безреагентные (физические)



образование сточных  
вод 5-20 %  
расхода  
воды

В составе:  
шлам ( $\text{CaCO}_3$ , Mg,  
гидроксид магния,  
железа, алюминия,  
органические  
вещества, песок,  
соли серной и  
соляной кислот



# ВЛИЯНИЕ НА ОС

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

# КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

## по степени минерализации

1. пресная (до 1 г/л)
2. солоноватая (1-25 г/л)
3. морской солености (26-50 г/л)
4. рассолы (> 50 г/л)

Пр.: черное море 19 г/л  
океан 35 г/л

## по преобладающему аниону

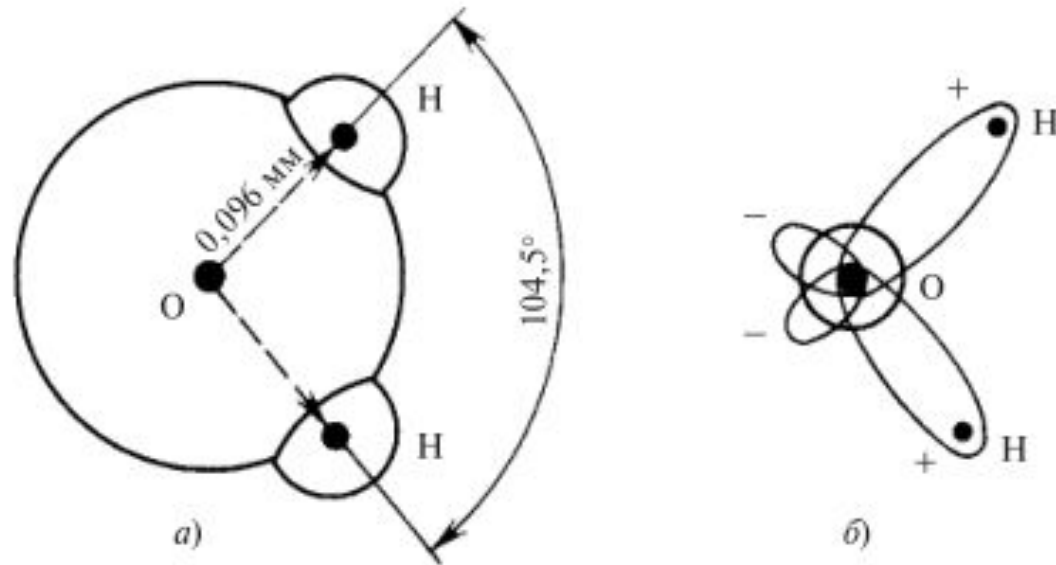
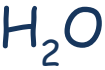
1. карбонатные
2. хлоридные
3. сульфатные

Пр.: пресные воды относят  
к гидрокарбонатам  
(гидрокарбонаты Mg и Ca - 60-70 %)  
черное море - 81 % хлоридов

## по показателю жесткости

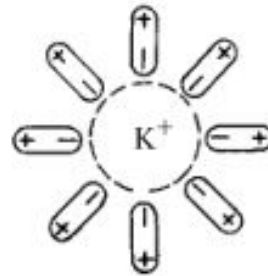
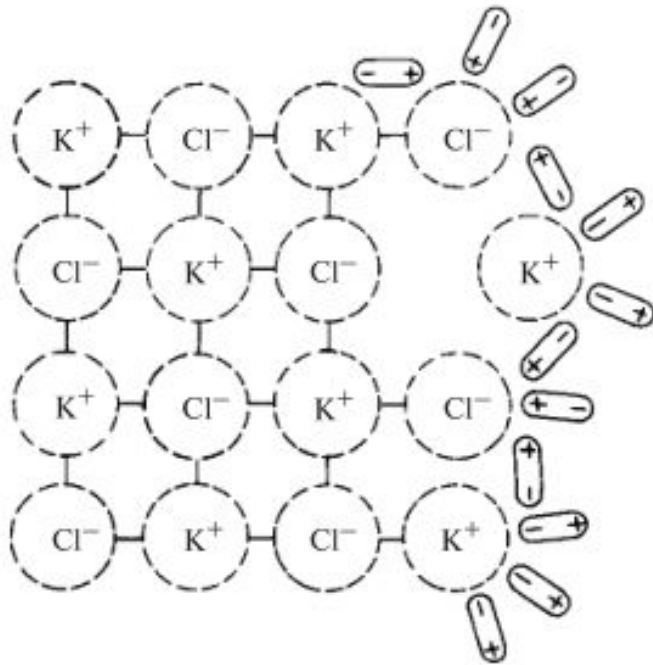
1. мягкие (<3 мг·эquiv/л)
2. жесткие (> 6 мг·эquiv/л)

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

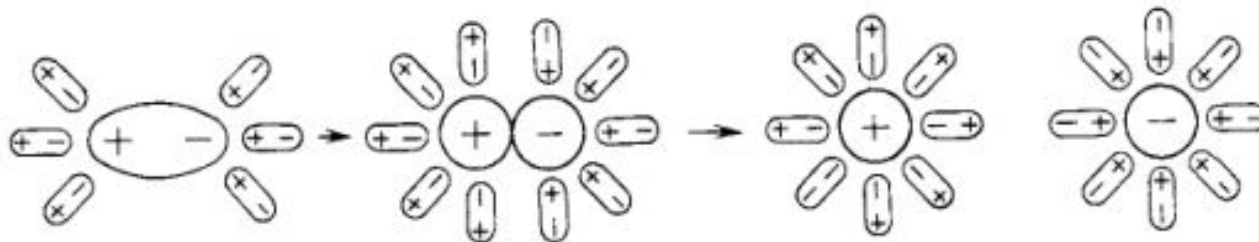
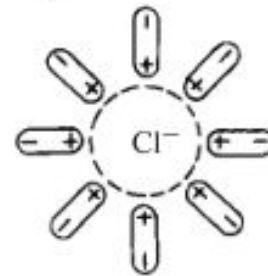


молекула воды полярна (диполь) - образуются водородные связи

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ



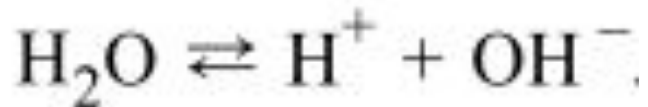
растворение соли



растворение  $HCl$

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Чистая вода является слабым электролитом.  
Диссоциация ее молекул описывается уравнением



Константа диссоциации воды в соответствии с законом действующих масс при 25 °С

$$K = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} / a_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

эффективная концентрация в растворе, которая в результате взаимодействия ионов (электростатического притяжения и отталкивания) имеет меньшее значение, чем фактическая

**АКТИВНОСТЬ**

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Активность ионов данного вида  $a_i$  связана с их фактической концентрацией  $C_i$

$$a_i = f_i C_i$$

**коэффициент активности** ионов данного вида, который зависит от концентраций и валентностей всех ионов, находящихся в растворе, и для разбавленных растворов (до 0,1 моль/дм<sup>3</sup>) определяется по формуле Дебая—Гюккеля

$$\lg f_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$A = 1,823 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$ ;  $\mu$  — ионная сила;  $z_i$  — валентность ионов данного вида;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость;  $T$  — температура, К

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Ионная сила  $\mu$  характеризует меру интенсивности электрического поля, возникающего в растворе из-за наличия в нем ионов

$$\mu = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

В разбавленных растворах ионная сила и активность зависят от температуры, концентрации и заряда

В бесконечно разбавленных растворах  $f=1$  ( $a_i=C_i$ )

Для недиссоциированных молекул  $f=1$  ( $a_{\text{H}_2\text{O}}=C_{\text{H}_2\text{O}}$ )

Если пренебречь незначительной долей диссоциированных молекул воды, концентрацию недиссоциированных молекул можно принять равной  $1000/18 = 55,55$  моль/дм<sup>3</sup> (где 18 — молекулярная масса H<sub>2</sub>O)

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 55,55 \cdot 10^{-16} = K_w,$$

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Зависимость ионного произведения воды от температуры

$$\lg K_w = -6013,79/T - 23,6521 \lg T - 64,1013.$$

В любом водном растворе всегда присутствуют оба вида ионов

Характер среды (кислая, щелочная, нейтральная) определяется их концентрациями, причем для выражения характера среды достаточно знать какую-либо одну из них

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

Для чистой воды при 22 °C  $a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7}$  pH = 7 (также pOH = 7)

Значения pH природной воды полностью определяются характером и концентрацией примесей



# ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ ВОД

## по степени дисперсности

1. истинно-растворенные
2. коллоидно-дисперсные ( $d$  1-100 нм)
3. грубодисперсные ( $d > 100$  нм)

Пр.: производные кремниевой кислоты и железа органические вещества

## по химическому составу

1. минеральные
2. органические

Пр.: газы  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ , газы сточных вод, соли, кислоты, основания

Пр.: гумусовые вещества из почв, органические вещества, поступающие с с/х стоками

# ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ

## ОСНОВНЫЕ ИОНЫ

Группа	Катион	Анион	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>
I	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$	От нескольких единиц до десятков тысяч
II	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$	$\text{HSiO}_3^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$	От десятых долей до единиц
III	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$	$\text{HS}^-$ , $\text{J}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	Менее десятых долей

# ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ

Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup>

1. Устойчивые примеси (не образуют трудно-растворимые соли, не гидролизуются)
2. Концентрация меняется в результате испарения или разбавления

Ca<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup>

1. Их наличие ограничивает использование воды
2. Образуют трудно-растворимые примеси
3. Может происходить выделение трудно-растворимых солей кальция и магния на теплопередающих поверхностях в виде твердой фазы

# ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ



1. Не образуют трудно-растворимых солей
2. В малой степени гидролизуются
3. При повышенных концентрациях растворенного  $O_2$  (приповерхностные слои воды) ионы  $Fe^{2+}$  окисляются до ионов  $Fe^{3+}$  (легко гидролизуются с образованием трудно-растворимого  $Fe(OH)_3$ )
4. в поверхностных водах железо находится в коллоидной форме, а в глубинных — в истинно растворенном состоянии, обычно в виде гидрокарбоната двухвалентного железа  $Fe(HCO_3)_2$
5. В поверхностных водах железо также входит в состав органических соединений

# ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ



1. Устойчивые примеси (не образуют трудно-растворимые соли, не гидролизуются)
2. В присутствии большого количества органических примесей (сброс сточных вод) и при дефиците кислорода в результате протекания биохимических процессов ионы могут легко восстанавливаться до  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{S}$

# ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ

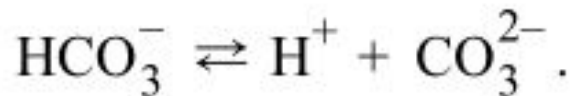
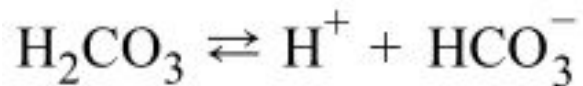
## кремниевая кислота

1. Находится в природной воде в недиссоциированном состоянии
2. Ангидрид кремниевой кислоты  $\text{SiO}_2$  образует с водой ряд кислот с общей формулой  $x\text{SiO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$
3. Содержание в воде существенно зависит от ионного состава воды
4. Присутствие в воде ионов кальция и магния приводит к образованию малорастворимых силикатов, что снижает концентрацию кремниевой кислоты
5. Практически нерастворимы в природной воде и образуют в ней коллоидные растворы
6. При  $\text{pH} > 8$  часть кремниевых кислот существует в воде в истинно растворенном состоянии, причем с повышением  $\text{pH}$  степень их диссоциации возрастает

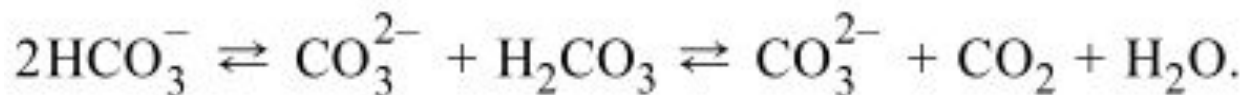
# ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ



1. Важнейшие анионы, определяющие поведение различных примесей в них, а также в технологических процессах очистки воды
2. В природных водах содержится одновременно несколько форм угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$
3. Угольная кислота диссоциирует по двум ступеням с образованием гидрокарбонатных и карбонатных ионов:



между различными формами угольной кислоты равновесие суммарно выражается уравнением



# ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ

## стабильная

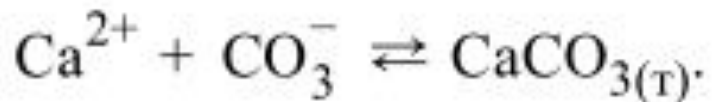
Если содержание  $CO_2$  соответствует расчетному

## агрессивная

Если  $CO_2$  больше равновесного, избыток его способен вызывать растворение  $CaCO_3$  при контакте воды, например, с бетонными сооружениями, доломитовыми и известняковыми породами

## нестабильная

при недостатке  $CO_2$  по сравнению с равновесной концентрацией будет наблюдаться распад части гидрокарбонатных ионов с образованием дополнительного количества карбонатных ионов и выделением из системы твердой фазы карбоната кальция





# ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ

индекс стабильности

$$I_c = \text{pH}^{\text{факт}} - \text{pH}^{\text{равн.}}$$

- 0 - стабильная
- < 0 - агрессивная
- > 0 - нестабильная

контактирование пробы воды с карбонатом кальция в течение 1–2 ч и измерения значения pH до ( $\text{pH}_1$ ) и после ( $\text{pH}_2$ ) контактирования

$$\overline{\text{pH}_1 / \text{pH}_2}$$

- 1 - стабильная
- < 1 - агрессивная
- > 1 - нестабильная

эксперимент

# ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

1. концентрация грубодисперсных примесей (ГДП)
2. концентрация истинно-растворенных примесей (ионный состав)
3. концентрация коррозионно-активных газов
4. концентрация ионов водорода
5. технологические показатели, в которые входят сухой и прокаленный остаток, окисляемость, жесткость, щелочность, кремнийсодержание, удельная электропроводимость и др.

# ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

## Концентрация грубодисперсных примесей

1. определяется фильтрованием воды через бумажный фильтр с последующим его высушиванием при температуре 105-110 °С
2. по прозрачности или мутности воды (при повышенных концентрациях)  
стеклянная трубка, залитая водой, на дне стандартный шрифт с шириной линий 1 мм.  
Высота столба воды, при которой определяется хорошая видимость шрифта - количественная оценка прозрачности  
норма прозрачности питьевой воды «по шрифту» 30 см)
3. нефелометрический метод - сравнение мутности воды с эталоном по интенсивности светового потока
4. по разности масс плотного и сухого остатков, полученных при упаривании 1 дм<sup>3</sup> соответственно нефильтрованной и фильтрованной воды и высушивании их при 110 °С

# ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

## Концентрация отдельных ионов

определяется методами химического анализа

должен выполняться закон электронейтральности

$$\Sigma A_n = \Sigma K_m,$$

$$x = \frac{\sum_{K_m=1}^n C_{K_m} - \sum_{A_n=1}^n C_{A_n}}{\sum_{K_m=1}^n C_{K_m} + \sum_{A_n=1}^n C_{A_n}} \cdot 100$$

погрешность 1 %

Суммарная концентрация всех катионов и анионов в воде определяет ее солесодержание без учета анионов кремниевой кислоты из-за неопределенности сведений об их концентрации в ионной форме

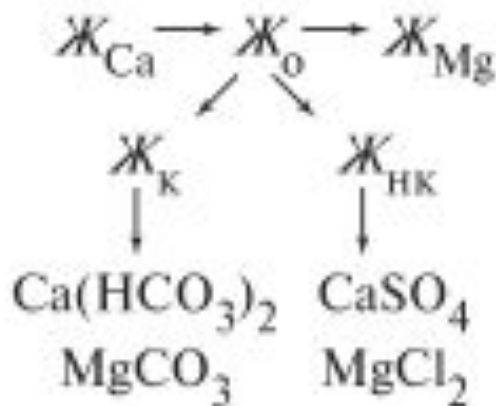
# ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

## ЖЕСТКОСТЬ

показатель, ограничивающий использование воды в теплоэнергетике

Общая жесткость  $J_0$

суммарная концентрация ионов кальция и магния, мг-экв/дм<sup>3</sup>



при  $C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}} > C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}} \Rightarrow J_0 = J_K$ , а  $J_{\text{HK}} = 0$ .

жесткие воды образуют плотные отложения на теплопередающих поверхностях

# ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

## щелочность

суммарная концентрация всех анионов слабых кислот и ионов гидроксила за вычетом концентрации  $H^+$

Общая щелочность  $Щ_0$

$$Щ_0 = \sum C_{An}^{сл.к} + C_{OH^-} - C_{H^+}$$

ВИДЫ

1. Гидратная ( $OH^-$ )
2. Гидрокарбонатная ( $HCO_3^-$ )
3. Карбонатная ( $CO_3^{2-}$ )
4. Силикатная ( $HSiO_3^-$ ,  $SiO_3^{2-}$ )
5. Фосфатная ( $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ )

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

учет гидратной щелочности проводят лишь при  $pH > 9$

щелочность определяют титрованием в присутствии индикатора

# ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

удельная электропроводность

численное выражение способности воды проводить электрический ток

зависит от концентрации ионов в воде  $\text{См/м}$

В чистой воде удельная электропроводность зависит только от  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  (при  $20^\circ\text{C}$   $0,04 \text{ мкСм/см}$ )

Определяется приложением переменного тока к двум электродам, погруженным в раствор и измерением напряжения (определяют сопротивление воды и проводимость)

удельную электропроводимость водных растворов различных солей с концентрацией до  $500 \text{ мг/дм}^3$  в условном пересчете на  $\text{NaCl}$  оценивают по соотношению

$$1 \text{ мкСм/см} \approx 0,6 \text{ мг/дм}^3.$$

# ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

## Концентрация растворенных газов

Зависит от

1. Природы газа
2. Температуры воды
3. Степени минерализации
4. Парциального давления пара над водой
5. pH воды
6. и т.д.

ОСНОВНЫЕ ГАЗЫ  
 $O_2$  и  $CO_2$