

ХИМВОДОПОДГОТОВКА

Полина Ирина Николаевна

ВОДА В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

назначение

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

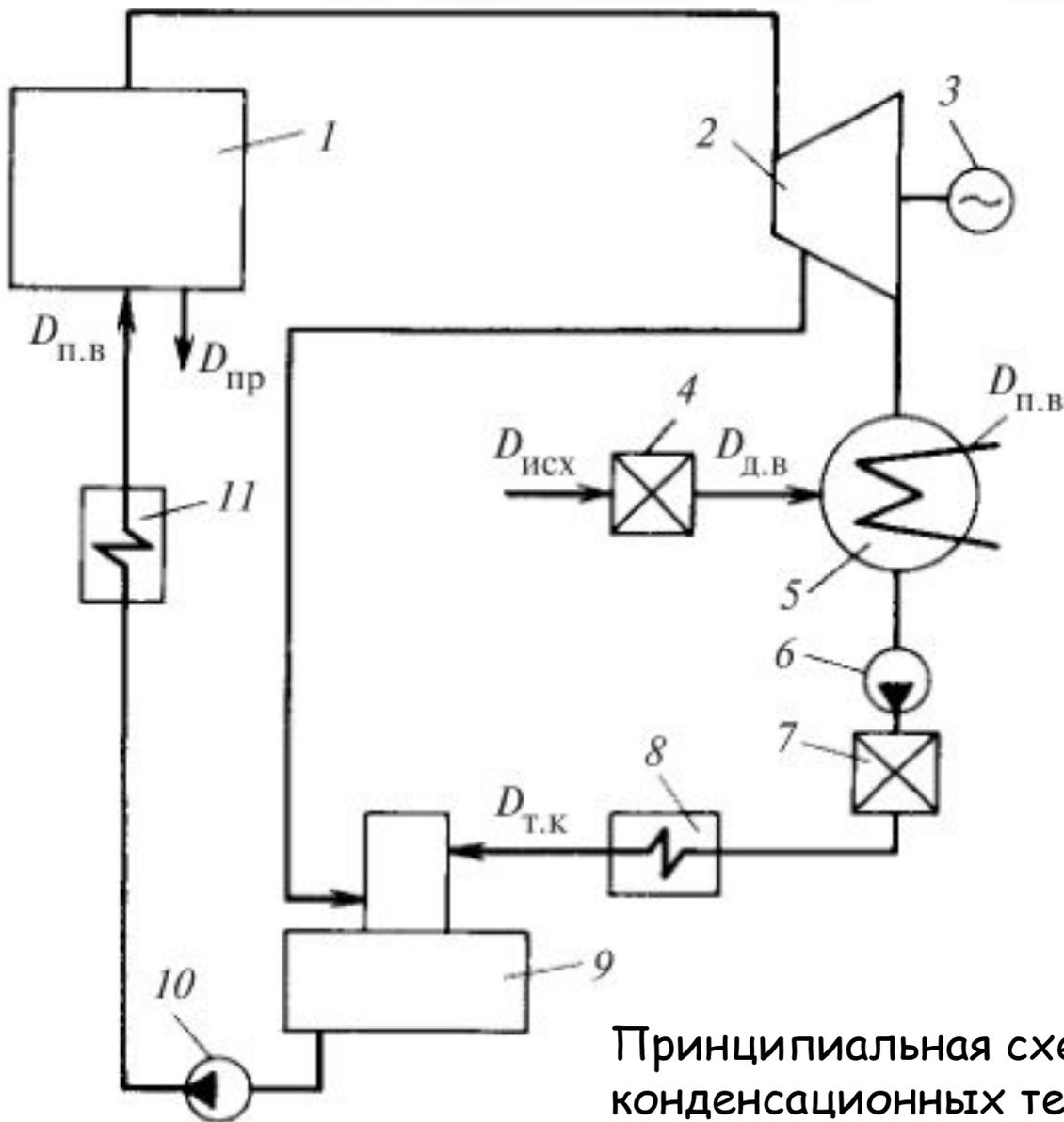
требования к воде

1. мин коррозии
2. снижение накипи

выбор метода

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

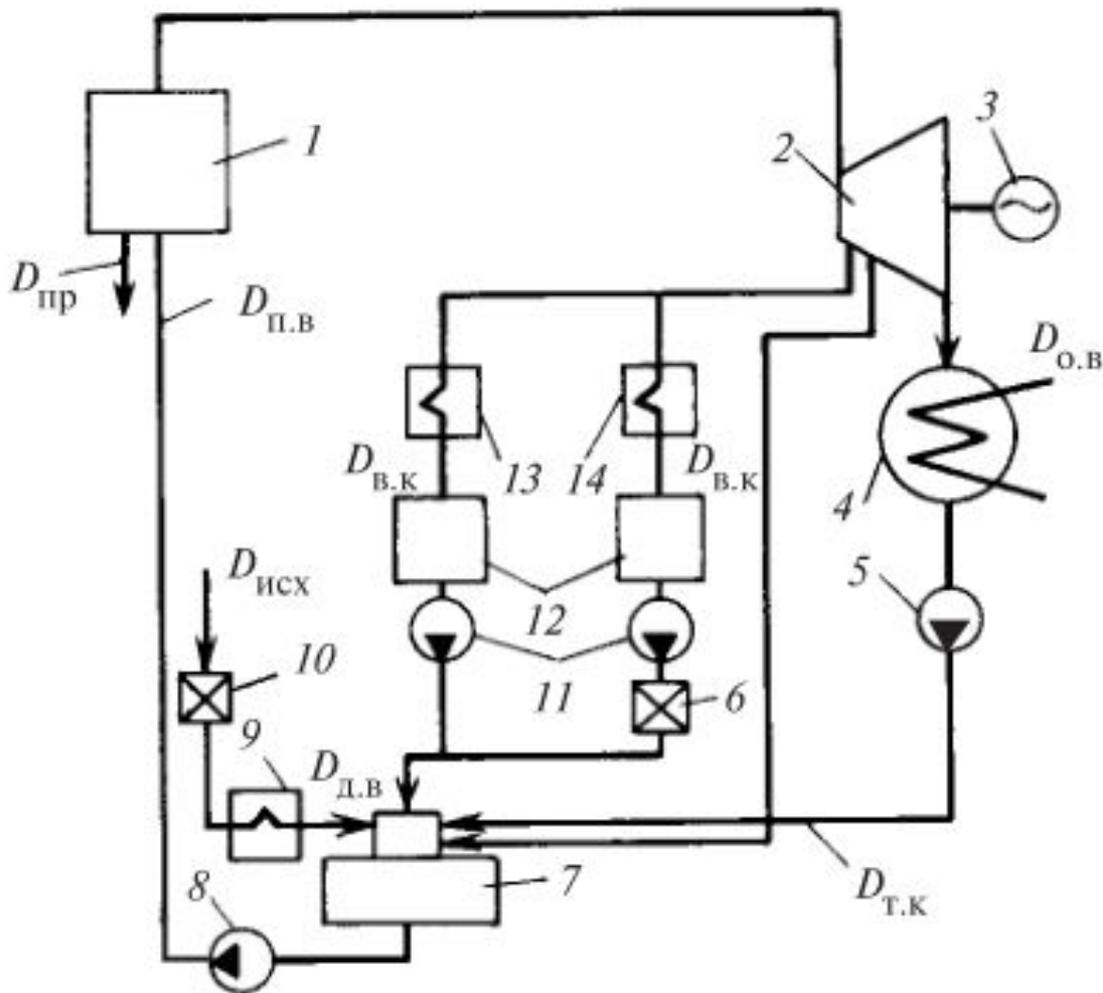
СХЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ ВОДЫ



- 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



Принципиальная схема обращения воды
в цикле ТЭЦ

- 1 - котел
- 2 - турбина с отборами пара
- 3 - электрогенератор
- 4 - конденсатор
- 5 - конденсатный насос
- 6 - установка очистки возвратного загрязненного производствен. конденсата
- 7 - деаэратор
- 8 - питательный насос
- 9 - подогреватель добавочной воды
- 10 - ВТУ
- 11 - насосы возвратного конденсата
- 12 - баки возвратного конденсата
- 13 - теплофикационный потребитель пара
- 14 - производственный потребитель пара

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_{о.в.}

Охлаждающая вода используется в конденсаторах паровых турбин для конденсации отработавшего пара

D_{в.п.}

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

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.

ВЛИЯНИЕ НА ОС

МЕТОДЫ ВОДОПОДГОТОВКИ

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



образование сточных
вод 5-20 %
расхода
воды

В составе:
шлам (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

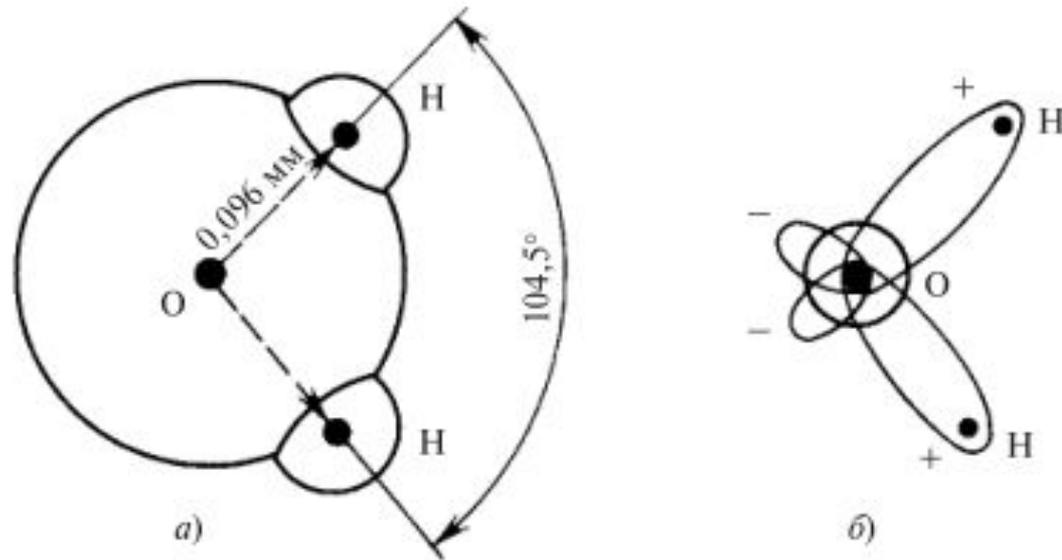
1. карбонатные
2. хлоридные
3. сульфатные

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

по показателю жесткости

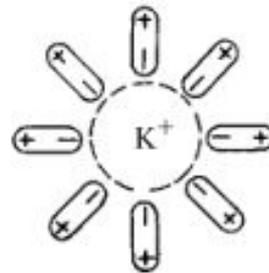
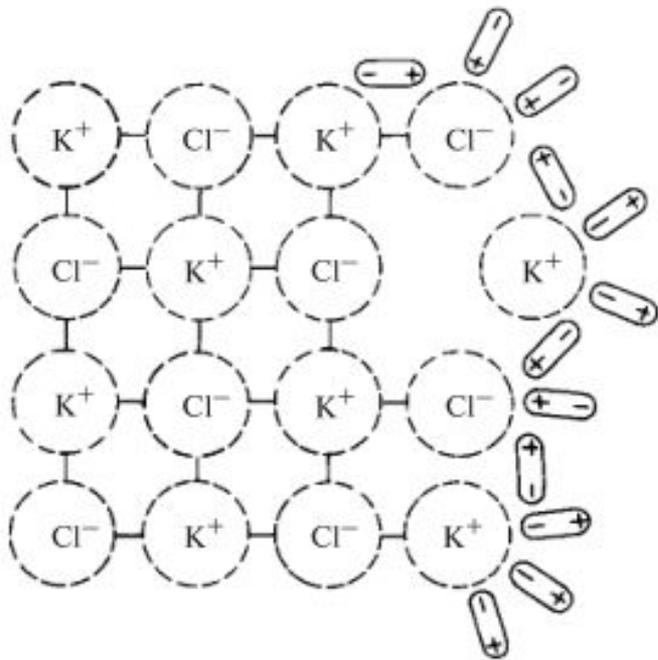
1. мягкие (<3 мг·эquiv/л)
2. жесткие (> 6 мг·эquiv/л)

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

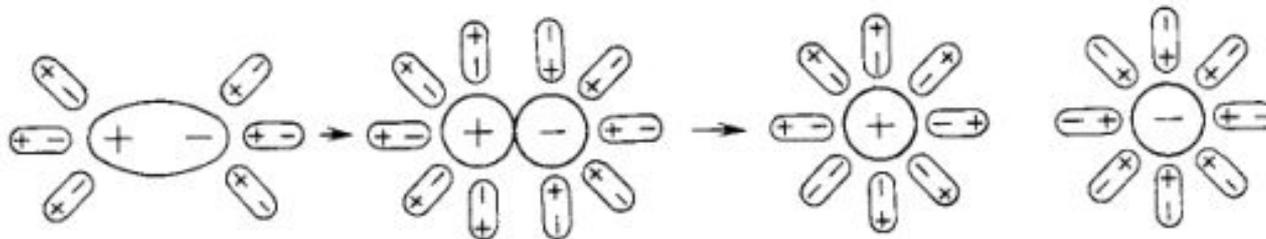
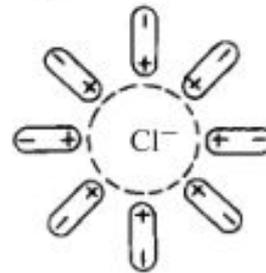


молекула воды полярна (диполь) - образуются водородные связи

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ



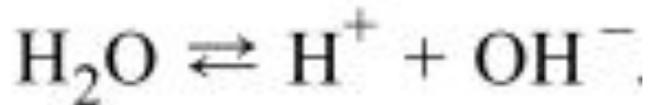
растворение соли



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/дм³) определяется по формуле Дебая—Гюккеля

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

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

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Ионная сила μ 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/дм³ (где 18 — молекулярная масса H₂O)

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

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 ³
I	Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}	От нескольких единиц до десятков тысяч
II	NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+}	HSiO_3^- , F^- , NO_3^- , CO_3^{2-}	От десятых долей до единиц
III	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+}	HS^- , J^- , NO_2^- , H_2PO_4^-	Менее десятых долей

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ

Na⁺ K⁺

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

Ca²⁺ Mg²⁺

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 H_2S или S

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ

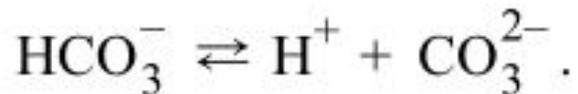
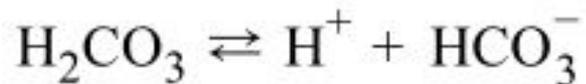
кремниевая кислота

1. Находится в природной воде в недиссоциированном состоянии
2. Ангидрид кремниевой кислоты 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 pH степень их диссоциации возрастает

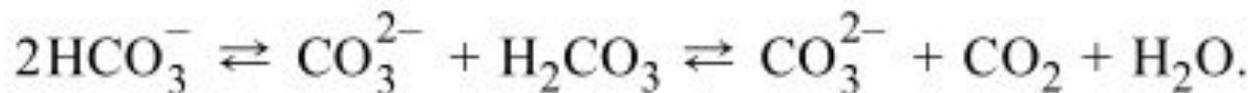
ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ



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 H_2CO_3 , HCO_3^- , 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

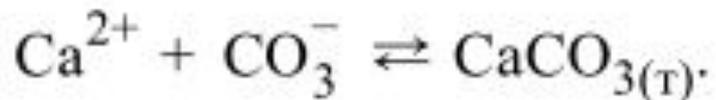
Если содержание CO_2 соответствует расчетному

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 (pH_1) и после (pH_2) контактирования

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

эксперимент

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

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 дм³ соответственно нефильтованной 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

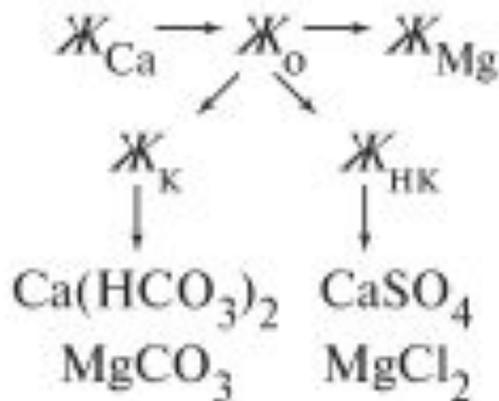
ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

ЖЕСТКОСТЬ

показатель, ограничивающий использование воды в теплоэнергетике

Общая жесткость J_0

суммарная концентрация ионов кальция и магния, мг-экв/дм³



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 См/м

В чистой воде удельная электропроводность зависит только от H^+ и OH^- (при 20°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 мг/дм^3 в условном пересчете на 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