

УДК 628.3

Розглянуті фактори, що впливають на інтенсивність накипоутворення в системах теплопостачання.

Використання слабокислотних катіонітів для підготовки підживлювальної води теплових мереж забезпечує скорочення використання реагентів та зменшення скидів засолених стоків в поверхневі водойми.

Наведені результати дослідження процесу пом'якшення регенераційних стічних вод вапном та содою. Для зменшення жорсткості стічних вод до величин < 3 мг·екв/дм³ необхідне точне дозування реагентів

Ключові слова: теплові мережі, накипоутворення, карбонатний індекс, стічні води, слабокислотні катіоніти, реагенти, пом'якшення

Рассмотрены факторы, определяющие интенсивность накипеобразования в системах теплоснабжения.

Применение слабокислотных катионитов для подготовки подпиточной воды теплотети обеспечивает сокращение использования реагентов и снижение массы сбрасываемых солей в поверхностные водоемы.

Приведены результаты исследования процесса умягчения отработанных регенерационных растворов содой и известью. Для снижения жесткости сточных вод до величин < 3 мг·экв/дм³ требуется точная дозировка реагентов

Ключевые слова: тепловые сети, накипеобразование, карбонатный индекс, слабокислотные катиониты, реагенты, умягчение

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НАКИПЕ- ОБРАЗОВАНИЯ И СНИЖЕНИЕ СБРОСА ЗАСОЛЕННЫХ СТОКОВ В СИСТЕМАХ ТЕПЛОФИКАЦИИ

С. П. Высоцкий

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой

Кафедра экологии и безопасности
жизнедеятельности

Автомобильно-дорожный институт «Донецкий
национальный технический университет»
ул. Кирова, 51, г. Горловка, Украина, 84646

E-mail: sp.vysotskiy@gmail.com

А. В. Варивода

Директор

ООО «Межрегиональный центр
нефтегазовых технологий»

ул. Чернышевская, 13,
оф. 902, г. Харьков, 61057

E-mail: o.varyvoda@gmail.com

1. Введение

В процессах генерации электрической энергии на тепловых и атомных электростанциях, а также тепловой энергии на коммунальных и производственных котельных основным теплоносителем является вода.

При использовании воды происходит концентрирование солей за счет ее упаривания в оборотных циклах. Кроме этого в воду добавляются реагенты, используемые для регенерации фильтров водоподготовительных установок. В мировой практике прослеживается тенденция к утилизации и повторному использованию воды или сбрасываемых растворов [1, 2].

2. Постановка проблемы

Основными проблемами, которые возникают при эксплуатации оборотных циклов, в том числе теплофикационных систем, являются накипеобразование, увеличение интенсивности коррозионных процессов и сброс засоленных стоков в поверхностные водоемы.

3. Литературный обзор

Основными катионами, которые содержатся в природных водах, являются кальций, магний и натрий; основными анионами – гидрокарбонат, сульфаты и хлориды. Все соединения натрия являются хорошо растворимыми, высокую растворимость имеют и хлорсодержащие соединения. Кроме этого, эти соединения имеют положительный температурный коэффициент растворимости (растворимость увеличивается с повышением температуры). Для соединений $MgCO_3$, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$ и $CaSO_4$ характерно малое произведение растворимости (ПР). Кроме этого эти соединения имеют отрицательный коэффициент растворимости, с увеличением температуры ПР уменьшается. Произведение растворимости основных накипеобразователей представлено в табл. 1.

При обработке представленных в указанной таблице данных в полулогарифмических координатах с использованием Comperetz-уравнений получаем значение ПР для карбоната кальция [3, 4]:

$$PR_{CaCO_3} = 5,77 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(3,4 \cdot 10^3 \frac{1}{T}) - 0,095, \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9857$.

И для сульфата кальция:

$$PR_{CaSO_4} = 2,17 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(3,6 \cdot 10^3 \frac{1}{T}) - 0,056, \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9902$.

Таблица 1

Произведение растворимости основных накипеобразователей [5]

Температура °С	25	50	100	150	200
$PR(CaSO_4) \cdot 10^{-5}$ ангидрит	3,7	1,9	0,31	0,027	0,0014
$PR(MgCO_3) \cdot 10^{-6}$	7,9	1,8	0,098	0,0052	0,003
$PR(CaCO_3) \cdot 10^{-9}$	4,4	2,2	0,47	0,053	0,0043
$PR(Mg(OH)_2) \cdot 10^{-12}$	6,6	6,4	4,1	1,3	0,32
$PR(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \cdot 10^{-5}$ гипс	2,54	2,1	1	-	-

Вода поступает в теплоэнергетические установки после систем ее предварительной подготовки. Необходимость предварительной водоподготовки обусловлена требованиями предотвращения отложений накипи на тепло- и массообменных поверхностях оборудования. Известно, что каждая доля миллиметра накипи, что образуется на поверхности нагрева, приводит к ухудшению коэффициента теплопередачи и, соответственно, к увеличению удельных затрат топлива.

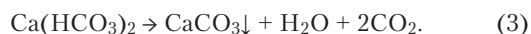
При появлении накипи на внутренней поверхности труб увеличивается температура внешней поверхности металла вследствие низкой теплопроводности накипи. В табл. 2 представлены данные, характеризующие влияние отложений и температуры внешней поверхности труб на повышение температуры стенок труб в результате образования отложений.

Таблица 2

Влияние температуры отложений на перегрев стенок трубопроводов

Температура внешней поверхности трубы, °С	410	450	560
Толщина отложений, мм	0,11	0,17	0,28
Повышение температуры стенок трубы в результате образования отложений, °С	50	90	198

Основным видом отложений, образующихся на поверхностях нагрева при подогреве воды в тепловых сетях, являются карбонат кальция. Последний образуется при подогреве воды, содержащей соли карбонатной жесткости, в результате гидролиза соединений $Ca(HCO_3)_2$ при повышении температуры по схеме:



Допустимая величина интенсивности отложений в теплофикационных системах принята $0,11 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ [6].

Для предотвращения «критических» отложений в практике организации водно-химического режима систем теплоснабжения введен нормативный показатель – карбонатный индекс (I_k), который равен произведению кальциевой жесткости на щелочность воды. Зависимость нормируемого по правилам техни-

ческой эксплуатации (ПТЭ) карбонатного индекса от температуры для разных подогревателей показана на рис. 1 [6].

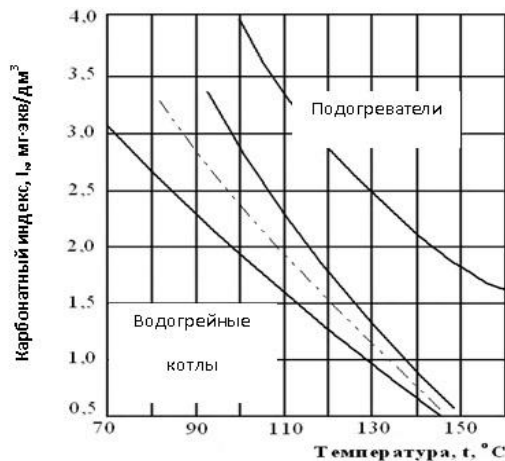


Рис. 1. Зависимость карбонатного индекса I_k от температуры t для теплосетей

4. Предотвращение накипеобразования в системах теплофикации

Интенсивность накипеобразования в открытых системах со свободным отводом углекислого газа, которая характерна для повсеместно применяемых в промышленности оборотных систем охлаждения, пропорциональна произведению концентраций катионов кальция на квадрат щелочности воды. Указанная зависимость представлена на рис. 2 [6].

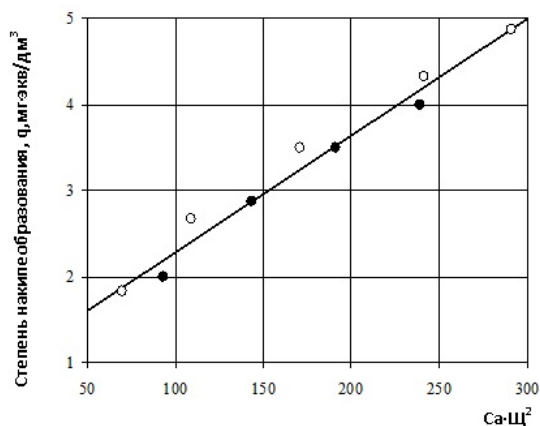
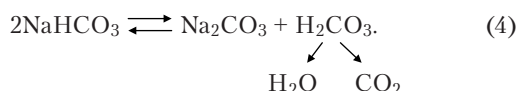


Рис. 2. Зависимость степени накипеобразования q от концентрации произведения $Ca \cdot Щ^2$

Для снижения интенсивности накипеобразования в тепловых сетях используют, как правило, умягчение подпиточной воды в натрий-катионитных фильтрах. При этом катионы кальция и магния заменяются на катионы натрия. Ионообменная смола после истощения подвергается регенерации 5–8 %-ным раствором поваренной соли с избытком регенеранта 2,5–3 г-экв/г-экв поглощенных ионов. В процессе умягчения из подпиточной воды удаляются как катионы

кальция, которые являются источником накипеобразования так и катионы магния, которые практически не участвуют в процессе образования накипи при температуре подогрева воды до 150 °С. Регенерационные растворы, сбрасываемые в поверхностные водоемы приводят к их засолению и деградации.

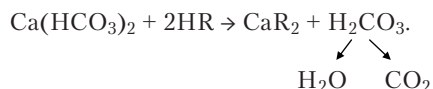
Получаемый в процессе ионного обмена гидрокарбонат натрия подвергается термической диссоциации с образованием углекислого газа и карбоната натрия по схеме:



Углекислый газ, поступающий в тепловые сети, вызывает коррозию теплообменной аппаратуры и магистралей разводки сетевой воды.

Более предпочтительным техническим решением является использование в схемах подготовки подпиточной воды теплосети слабокислотных (карбоксильных) катионитов. Последние имеют способность обменивать катионы жесткости на ион водорода пропорционально щелочности исходной воды.

Такое решение обеспечивает снижение карбонатного индекса за счет одновременного уменьшения содержания катионов жесткости и щелочности воды, так как процесс ионного обмена протекает по схеме:



Образующийся в фильтрате углекислый газ удаляется в декарбонизаторе. Фильтры, загруженные карбоксильным катионитом, способны регенерироваться с удельными расходами регенеранта, близкими к стехиометрическим значениям, – 1,0–1,5 г-экв/г-экв.

Единственным недостатком является необходимость использования для регенерации фильтров более агрессивных по сравнению с поваренной солью растворов слабой серной кислоты (0,5–1 %). Учитывая стехиометрическое количество реагента, не требуется нейтрализация избытка кислоты.

Так как в процессе ионного обмена происходит снижение обоих компонентов карбонатного индекса, необходимая степень снижения жесткости меньше на величину снижения щелочности обрабатываемой воды «ΔЩ». Необходимая степень снижения щелочности и жесткости находится из следующего уравнения:

$$(\text{Ca} - \Delta\text{Щ})(\text{Щ} - \Delta\text{Щ}) \leq I_k \quad (5)$$

Решая указанное уравнение относительно «ΔЩ», получаем:

$$\Delta\text{Щ} = \frac{\text{Ca} + \text{Щ}}{2} \pm \sqrt{\frac{(\text{Ca} + \text{Щ})^2}{4} + I_k} - \text{Ca} \cdot \text{Щ} \quad (6)$$

Так, например, при жесткости исходной воды 7 мг-экв/дм³, кальциевой жесткости 5 мг-экв/дм³, щелочности исходной воды 4 мг-экв/дм³ и карбонатном индексе 2,5 (мг-экв/дм³)² необходимая величина снижения щелочности и, соответственно, жесткости ис-

ходной воды составит 2,84 мг-экв/дм³. При этом при подготовке воды методом натрий-катионирования на каждые 100 т/ч обрабатываемой воды суточный расход поваренной соли составит:

$$G = \tau \cdot Q \cdot \text{Ж} \cdot d \cdot \text{Э} \cdot 10^{-3} = 24 \cdot 100 \cdot 7 \cdot 3 \cdot 58,5 \cdot 10^{-3} = 2948 \text{ кг.}$$

Расход серной кислоты при обработке воды на слабокислотном катионите составит:

$$G = \tau \cdot Q \cdot \Delta\text{Щ} \cdot d \cdot \text{Э} \cdot 10^{-3} = 24 \cdot 100 \cdot 2,84 \cdot 1,05 \cdot 49 \cdot 10^{-3} = 350,7,$$

где τ – время работы фильтров в сутки (24 ч);

Q – расход обрабатываемой воды, т/ч;

Ж – жесткость исходной воды, мг-экв/дм³;

d – удельный расход реагента на регенерацию фильтров, г-экв/г-экв;

Э – эквивалентная масса реагента.

Таким образом, расход реагентов и, соответственно, сброс засоленных стоков сокращается в 8,41 раза (!).

Важным обстоятельством является снижение потребления реагентов примерно в 8 раз и сокращение больше чем в 8 раз массы солей в стоках, поступающих в поверхностные водные источники.

Кроме этого происходит перераспределение ионного состава солей в стоках. Основная масса солей находится в форме сульфатов кальция и магния. Как известно, сульфат кальция используется в качестве удобрения при солончаковых почвах. Поэтому регенерационные растворы во многих регионах могут использоваться для полива сельскохозяйственных угодий.

Такое решение соответствует применяемым в мировой практике направлениям совершенствования технологий очистки воды [7, 8].

В местах с дефицитом воды представляет интерес использование умягченных регенерационных растворов. Нами выполнены исследования процессов умягчения имитатов регенерационных растворов с использованием в качестве реагентов растворов извести и кальцинированной соды.

Для осаждения катионов жесткости из имитатов отработанных регенерационных растворов в пробы растворов объемом 1 л дозировались концентрированные растворы реагентов извести и кальцинированной соды. После тщательного перемешивания, отстаивания и фильтрации осветленных проб воды на фильтровальной бумаге (синяя лента) выполнялся анализ проб на содержание катионов кальция, магния, а также щелочности воды по традиционным методам контроля.

Учитывая способности концентрированных растворов извести (> 1000 мг-экв/дм³) к быстрому оседанию активного компонента, достаточно сложно обеспечить стехиометрическую дозировку для осаждения катионов магния с использованием традиционных насосов-дозаторов. Вследствие этого имеет место существенный разброс экспериментальных данных (табл. 3).

Однако, при налаженной системе дозирования реагентов можно обеспечить снижение жесткости регенерационных растворов повышенной концентрации до величин 2–2,5 мг-экв/дм³ при гидратной и карбонатной щелочности обработанного раствора, соответственно, 0,5–0,9 мг-экв/дм³ и 4–5 мг-экв/дм³.

Результаты опытов по умягчению регенерационных растворов натрий-катионитных фильтров

№ п.п.	Жесткость общ.			Исходный раствор		Объем реагентов		Условия опыта		Жесткость обработанной воды			Щелочность обработанной воды		
				CaCl ₂	MgCl ₂	Ca(OH) ₂	Na ₂ CO ₃			Общ.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	ОН ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	мг-экв/дм ³	мг-экв/дм ³	мг-экв/дм ³	мл	мл	t	τ	мг-экв/дм ³	мг-экв/дм ³	мг-экв/дм ³	мг-экв/дм ³	мг-экв/дм ³	мг-экв/дм ³		
1	368	254	114	120	147	20	0	33	2,6	31,4	0,8	2,6	–		
2	368	254	114	120	147	20	0	28,5	7,4	21,1	0,1	1,2	–		
3	368	254	114	120	147	20	0	29,75	21	8,75	–	4,8	–		
4	368	254	114	60	74	40	0	25,6	12,4	13,2	–	1	0,8		
5	340	218	122	64	68	40	0	14	13,4	0,6	–	0,8	0,9		
6	340	218	122	74	70	40	0	22	21	1	7,98	2,04	–		
7	340	218	122	73,8	77,5	40	0	8,8	1,6	7,2	–	2,2	0,8		
8	340	218	122	72,8	77,5	40	0	4	0,5	3,5	–	18	1,5		
9	340	218	122	72,8	137	20	0	43,8	3,5	40,3	–	32	0,5		
10	340	218	122	72,8	137	20	0	44,8	1	43,8	–	33,4	2,3		
11	340	218	122	72,8	137	40	0	42,3	4	38,3	–	15	3,4		
12	340	240	100	–	–	40	0	29,7	2	27,7	–	15	3,4		
13	340	240	100	72,8	134	40	0	13,9	11,6	2,3	–	1	0,2		
14	340	240	100	72,8	140	40	0	2,2	0,3	1,9	0,6	4,4	–		
15	340	240	100	72,8	140	40	0	2,2	0,35	1,85	0,5	5	–		
16	340	240	100	72,8	137	40	5	13,2	5,8	7,4	–	0,66	0,04		
17	340	240	100	–	–	40	5	14,9	5	9,9	–	1	0,3		
18	340	240	100	72,8	140	40	0	6,4	0,6	5,8	0,02	3,76	–		
19	340	240	100	75	144	40	5	10,9	7	3,9	0,3	0,4	–		
20	340	240	100	72,8	144	40	5	3,7	0,15	3,55	1,3	12,8	–		
21	340	240	100	72	144	40	5	3,5	0,15	3,35	1,1	11,3	–		
22	340	240	100	–	–	40	1	2,4	0,4	2	1,1	4,6	–		
23	340	240	100	–	–	40	1	2	0,25	1,75	0,9	5	–		

Умягченные стоки могут быть использованы в качестве технической воды для охлаждения некоторых элементов оборудования или разбавления исходной технической водой перед использованием в системах охлаждения [9, 10].

5. Выводы

1. Снижение интенсивности накипеобразования и сброса засоленных стоков в теплофикационных системах может быть достигнуто за счет использования слабокислотных (карбокислых) катионитов.
2. Расход реагентов на обработку воды при использовании слабокислотных катионитов сокращается более чем в 8 раз.
3. Определены методы расчета нагрузки фильтров, загруженных карбокислым катионитом в зависимости от величины карбонатного индекса.
4. Концентрированные регенерационные растворы могут быть умягчены растворами извести и соды до остаточной жесткости 2–2,5 мг-экв/дм³ при остаточной гидратной и карбонатной щелочности, соответственно, 0,5–0,9 и 4–5 мг-экв/дм³.

Литература

1. Todd, J. The design of living technologies for waste treatment [Текст] / J. Todd, B. Josephson // Ecological engineering. – 1966. – № 6. – P. 106-136.
2. Cauchi, R. Sustainable waste water management – treatment and re-use [Текст] / R. Cauchi // Environmental Technology, 2006. – 350 p.
3. Vysotsky, S. P. Calcium carbonate formation in the water treatment systems and on the heading surfaces [Текст] / S. P. Vysotsky, A. V. Fatkulina // Проблемы экологии. – 2013. – № 1. – P. 3-13.

4. Висоцький, С. П. Накопуютворення в теплофікаційних системах [Текст] / С. П. Висоцький, Г. В. Фаткуліна // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – 2009. – № 2. – С. 99-105.
5. Балабан-Ирменин, Ю. В. Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения [Текст] / Ю. В. Балабан-Ирменин, А. В. Богловский, А. Г. Васина и др. // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 3. – С. 10-16.
6. Правила технической эксплуатации электростанций и сетей [Текст] – Энергоиздат, 1989. – 288 с.
7. Grau, P. Mathematical modeling of wastewater treatment technologies in industrial water circuits [Текст] / P. Grau, I. Lizarralde, L. Sancho : mid term Conference (14 of June 2013, Oviedo).
8. Chamberlain, B. Designing sustainable waste water systems: Generating Design Alternatives [Текст] / B. Chamberlain, A. Zarei, H. Taheri, D. Poole [and others] // Journal of Environment Management. – 2008. – № 88 (3). – P. 437-447.
9. Helmer, R. Water pollution control [Текст] / R. Helmer, I. Hespanhol. // A Guide to the use of Water Quality Management. – WHO/UNEP, 1997. – 39 p.
10. Pattarkine, V. M. Advanced lagoon treatment technologies for wastewater treatment [Текст] / V. M. Pattarkine, R. C. Chann, C. E. Tharp. – Water Environment Foundation, 2006. – 2991-3002 p.

Наведено відомості про вплив синтезованих алюмосилікатів на властивості цементних систем. Показана ефективність застосування алюмосилікатів у вапняних і цементних системах. Встановлено прискорення строків тужавіння цементу в присутності добавок синтезованих алюмосилікатів. Виявлено аморфна структура синтезованих добавок і їх висока гідралічна активність

Ключові слова: синтез алюмосилікатів, фазовий склад, дисперсність, активність, властивості цементних систем

Приведены сведения о влиянии синтезированных алюмосиликатов на свойства цементных систем. Показана эффективность применения алюмосиликатов в известковых и цементных системах. Установлено ускорение сроков схватывания цемента в присутствии добавок синтезированных алюмосиликатов. Выявлена аморфная структура синтезированных добавок и их высокая гидравлическая активность

Ключевые слова: синтез алюмосиликатов, фазовый состав, дисперсность, активность, свойства цементных систем

УДК 691.175.746

ДОБАВКА НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

В. И. Логанина

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой*

E-mail: loganin@mail.ru

И. В. Жерновский

Кандидат геолого-минералогических наук, доцент

Кафедра строительного материаловедения,

изделий и конструкций

Белгородский государственный

технологический университет им. В.Г.Шухова

ул. Костюкова, 46, г. Белгород, Россия, 308012

E-mail: zhernovsky.igoi@mail.ru

М. А. Садовникова

Аспирант*

E-mail: adikaevka_01@mail.ru

К. В. Жегера

Аспирант*

E-mail: jegera@yandex.ru

*Кафедра управление качеством и

технологии строительного производства

Пензенский государственный университет

архитектуры и строительства

ул. Германа Титова, 28, г. Пенза, Россия, 44028

1. Введение

Одним из приоритетов современного строительного материаловедения является разработка эффективных строительных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Решение этой задачи основывается на целенаправленном формировании структуры материала как гетерогенной, многофазной

системы сложной иерархии. Одним из направлений управления свойствами такой системы является модифицирование их структуры наноразмерными частицами [1]. Внедрение в технологию строительных материалов новых эффективных модификаторов структуры и свойств, композиционных вяжущих веществ, тонкодисперсных добавок, волокнистых наполнителей и совершенствования с учетом их воздействия структуры