ЭНЕРГЕТИКА
ТЕПЛОТЕХНИКА
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

УДК 621.182.11

А.Б. Гуляенко, канд. хим. наук, доц.,
Е.В. Кишневский, инженер,
О.М. Малиновский, магистр,
Одес. нац. политехн. ун-т,
В.Ф. Очков, д-р техн. наук, проф., Моск. энергет. ун-т

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА И ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОФАЗНЫХ ЧАСТИЦ В ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ВОДЕ ОБОРОТНЫХ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ

О.Б. Гуляєнко, Є.В. Кишневський, О.М. Малиновський, В.Ф. Очков. **Дослідження дисперсного складу та характеристик твердофазних частинок у циркуляційній воді зворотних систем охолодження.** Досліджено вплив випаровування вапнованої, інгібованої та підкисленої циркуляційної води охолоджуючих систем енергоустановок на кількісні та якісні характеристики твердофазних включень.

А.Б. Гуляенко, Е.В. Кишневский, О.М. Малиновский, В.Ф. Очков. **Исследование дисперсного состава и характеристик твердофазных частиц в циркуляционной воде оборотных систем охлаждения.** Исследовано влияние выпаривания известкованой, ингибированой и подкисленой циркуляционной воды охлаждающих систем энергоустановок на количественные и качественные характеристики твердофазных включений

A.B. Guliayenko, E.V. Kishnevsky, O.M. Maleenovsky, V.F. Ochkov. **Research of dispersion composition and characteristics of solid-phase particles in circulation water of the circulating systems of cooling.** Influence of evaporation of liming, inhibited and acidifyed circulation water of the power cooling plant's systems on quantitative and quanlitative characteristics of solid-phase inclusions is investigated.

Основные показатели водно-химических режимов (ВХР) оборотных систем охлаждения (ОСО), такие как величина и качество добавочной воды и продувок, значения коэффициента упаривания $K_у$ и др., существенно влияют на экономику станции. Поэтому, каждая из ОСО требует разработки индивидуальной режимной карты ВХР на основании ее специфических водно-химических и гидравлических процессов.

В современных ОСО в качестве добавочной, предназначенной для компенсации потерь на испарение, капельный унос и продувку, наиболее часто используется известкованная вода, которая характеризуется величиной pH = 9…9,5, слабой буферностью и нестабильностью. Затравочные микрокристаллы $CaCO_3$ в этой воде находятся в стадии образования из перенасыщенного раствора, т.е. практически нефильтруемы (трансфильтрационный проскок мелкодисперсного $CaCO_3$ — до 15 мкг/дм^3). Со временем, за счет сорбции избыточного $CaCO_3$, размеры мик-

рокристаллов увеличиваются, возрастает скорость их оседания и при длительном стояночном режиме возможно их выпадение на конструкционных элементах.

Однако, на примере раствора сульфата кальция показано, что содержание кристаллов $CaSO_4$ в оборотной воде, рост суммарной концентрации которых потенциально опасен с точки зрения образования отложений на теплообменных поверхностях и на поверхностях орошения градирен, может иметь и положительный эффект [1]. Удельная поверхность мелкодисперсных кристаллов $CaSO_4$ достаточно развита, а их суммарная площадь многократно превышает рабочую поверхность теплообменников. Поэтому выпадающий в осадок сорбат $CaSO_4$ перераспределяется между изоморфными для выделяющихся солей и перманентно обновляемыми (за счет постоянной продувки) поверхностями затравочных кристаллов и теплообменников.

По результатам наблюдений аналогичные выводы можно сделать для любых перенасыщенных растворов. Так, доказано, что присутствие в воде микрокристаллов $CaCO_3$ способно предупреждать образование накипи даже в безкислотных режимах. Этот эффект усиливается при использовании ингибитора отложений Acumer-1000, ($D_{ac} \geq 0{,}5$ мг/дм^3). Предупредить вторичные отложения на конструктивных элементах градирен можно увеличенной продувкой системы и/или фильтрованием упаренной циркуляционной воды.

Очевидно, что сформулированные положения справедливы лишь при определенных состояниях твердой фазы в циркуляционной воде. Между тем, технологическое воздействие на такие характеристики твердой фазы в циркуляционной воде, как дисперсный состав, удельная поверхность, скрытое солесодержание, эволюционная активность и т.п., ранее не изучалось, а потому и явилось целью настоящей работы.

Для изучения дисперсного состава и характеристик частиц твердой фазы в исходной и циркуляционной воде использовался метод оптически сканируемого слоя воды. В данном методе подсчитывается наблюдаемое в отраженном свете в n полях наблюдения количество N_i микрочастиц i-го типоразмера, содержащихся между предметными стеклами в равновесном слое воды известной массы. Методика выбора и усреднения n полей наблюдения соответствует ОСТ 11 029. 003-80 [2]. При фотографировании полей наблюдения точность количественных подсчетов увеличивается.

Экспериментально установлено, что капля массой 0,025…0,027 г заполняет площадь S между предметными стеклами с размерами 25×75 мм, т.е. толщина оптически сканируемого слоя $\Delta=1{,}33\cdot10^{-3}$ см. Минимальный, визуально определимый размер частиц δ_{min} = 1 мкм, но при наблюдаемом размере i-й частицы $\delta_{im} > 0{,}8\ \Delta$, ее реальный размер δ_r составит

$$\delta_r \approx 1{,}06\ ((\delta_{im})^2)^{0,33}. \quad (1)$$

Теперь, при заданном диаметре поля наблюдения d (в микроскопе, использованном для проведения исследований, d = 1мм) концентрация микрочастиц i-го типоразмера определится по формуле

$$C_i = N_i(\ 0{,}785\ nd^2\Delta)^{-1}. \quad (2)$$

Анализ дисперсного состава твердой фазы осуществлен в j пробах (j = 1,2,3,4,5), отобранных для анализа химического состава по схеме: 1 — исходная вода (р. Стырь) → 2 — после известкования ($Д_и$ = 20 мг-экв/дм^3) → 3 — последующего упаривания ($K_у$ = 3) и ингибирования Acumer-1000, ($Д_{Ac}$ = 1,5 мг-экв/дм^3) → 4 — подкисления H_2SO_4 ($Д_к$ = 1,5 мг-экв/дм^3) → 5 — доупаривания ($K_у$ = 5,5) и дополнительного подкисления ($Д_к$ = 2,5 мг-экв/дм^3). Результаты анализа представлены на рис. 1.

В речной воде 1 с изменением размеров частиц, заметно качественное изменение их структуры. Мелкодисперсные частицы (размер 1…10 мкм), которые количественно превышают крупные, имеют форму, близкую к правильным кристаллам. Более крупные частицы аморфны, неправильной формы, содержат 1…3 сферических ядра в плотном окружении множества частиц очень мелких фракций. Это наблюдение показывает, что крупные частицы являются коагуляционными агрегатами более мелких фракций.

В известкованной воде 2 при хорошо отлаженной стационарной работе осветлителя крупные коагуляционные агрегаты отсутствуют, однако, в нестационарных режимах размеры этих

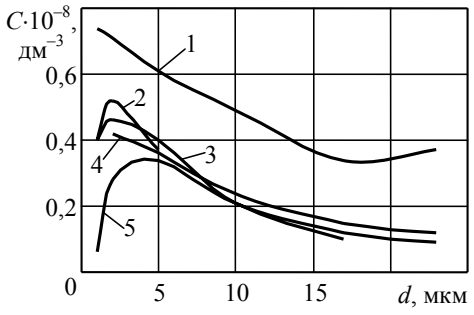

Рис. 1 Распределение концентрации твердофазных частиц в воде по размерам

агрегатов возрастают. При снижении производительности осветлителя скорость исходной воды из сопел в камере смешения резко падает, что снижает эффективность смешения с водой химических реагентов и, следовательно, падают скорости соответствующих реакций. Как результат, реакции не завершаются в камере смешения, а продолжаются в камере хлопьеобразования, что, уменьшая рабочую зону последней, приводит к увеличенному выносу грубодисперсных примесей (ГДП) с осветленной водой. Этот недостаток, составляющий одну из самых слабых сторон существующих осветлителей, можно преодолеть внедрением механического перемешивания реагентов в камере смешения.

Ингибирование упаренной ($K_у$ = 3) циркуляционной воды 3 уменьшает число мелких кристаллов в сравнении с известкованной водой. При этом число крупных агрегатов того же вида, что и в исходной воде, увеличивается. Подкисление ингибированной циркуляционной воды при различных коэффициентах упаривания: 4 — $K_у$ = 3 и 5 — $K_у$ = 5, снижает концентрацию мелкодисперсной фракции тем сильнее, чем выше значение $K_у$.

Концентрация крупнодисперсной фракции в подкисленной циркуляционной воде та же, что и в ингибированной воде без подкисления, однако меняется морфологическая структура частиц. Подкисление ведет к образованию в области крупных агрегатов мелких, до 5…10 мкм, газовых флокул, на поверхности которых сорбируются мелкие частицы. Здесь имеет место кислотное разложение гидрокарбонатных и карбонатных ионов раствора

$$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O\,,$$

и формирование микрозародышей углекислотных газовых флокул с термодинамически активной границей раздела фаз, способной к хемосорбции твердофазных частиц. Хемосорбция, в свою очередь, ведет к растворению твердого сорбента, что сопровождается ростом флокул и соответственным снижением их поверхностной активности. При повышенном коэффициенте упаривания ($K_у$ = 5,5) концентрирование растворенных солей в циркуляционной воде ускоряет процессы образования CO_2, поэтому численность мелких кристаллов продолжает снижаться, а размеры флокул возрастают до 40…50 мкм.

Практически все кривые на рисунке 1 подчиняются уравнению

$$C_i = a(\delta_r)^b \exp(c\delta_r), \tag{3}$$

где C_i — дифференциальные значения дисперсного состава твердой фазы,

a, b, c — суть коэффициенты, определяемые соответственно рекомендациям [3].

Дифференцируя (3) по $d(\delta_r)$ и интегрируя полученное в пределах от 1 до 23 мкм, что соответствует реальным пределам микроскопического исследования и не включает ни продукты перикинеза, ни эпизодически встречающиеся очень крупные ГДП, получаем интегральные содержания (C_j, дм$^{-3}$) частиц в j пробах исследуемой воды (табл. 1).

Форму частиц наиболее мелкой фракции можно полагать близкой к сферической. Форма более крупных частиц исходно чечевицеобразна, однако, при длительной (более 1 ч) выдержке частица сжимается, принимая форму, близкую к сфере. Принимая в дальнейшем, что форма близка к сферичной, определяем дифференциальные значения площади поверхности раздела частиц заданного i-го размера в виде

$$S_i = C_i \pi (\delta_{ri})^2 \cdot 10^{-12},\ \text{м}^2/\text{дм}^3. \tag{4}$$

Таблица 1

Дифференциальные C_i и интегральные C_j значения дисперсного состава твердой фазы в отобранных пробах воды

№№ проб	Размер частиц C_i, мкм						C_j, дм$^{-3}$
	1	2	5	10	17	23	
1	$0{,}74\cdot10^8$	$0{,}71\cdot10^8$	$0{,}61\cdot10^8$	$0{,}49\cdot10^8$	$0{,}34\cdot10^8$	$0{,}37\cdot10^8$	$490\cdot10^8$
2	$0{,}4\cdot10^8$	$0{,}52\cdot10^8$	$0{,}37\cdot10^8$	—	—	—	$102\cdot10^8$
3	$0{,}4\cdot10^8$	$0{,}46\cdot10^8$	$0{,}4\cdot10^8$	$0{,}21\cdot10^8$	$0{,}15\cdot10^8$	—	$184\cdot10^8$
4	—	$0{,}42\cdot10^8$	$0{,}36\cdot10^8$	$0{,}24\cdot10^8$	$0{,}15\cdot10^8$	$0{,}12\cdot10^8$	$167\cdot10^8$
5	$0{,}06\cdot10^8$	$0{,}28\cdot10^8$	$0{,}34\cdot10^8$	$0{,}21\cdot10^8$	$0{,}12\cdot10^8$	$0{,}09\cdot10^8$	$132\cdot10^8$

Расчетные значения площадей поверхности раздела *i*-х частиц представлены на рис. 2, где кривые подчиняются апроксимационному уравнению

$$S_i = a\,(\delta_r)^b + c. \qquad (5)$$

Дифференцируя (5) по δ_r и интегрируя полученное в пределах от 1 до 23 мкм, получаем интегральные значения поверхности частиц твердой фазы (S_j, м^2/дм^3) в каждой из *j* проб исследованной воды (табл. 2).

Таблица 2

Дифференциальные S_i и интегральные S_j значения поверхности частиц твердой фазы в отобранных пробах воды

№№ проб	Размер частиц S_i, мкм						S_j, м^2/дм^3
	1	2	5	10	17	23	
1	$2{,}32\cdot10^{-4}$	$8{,}92\cdot10^{-4}$	$47{,}89\cdot10^{-4}$	$153{,}86\cdot10^{-4}$	$308{,}5\cdot10^{-4}$	$614{,}6\cdot10^{-4}$	49
2	$1{,}26\cdot10^{-4}$	$6{,}53\cdot10^{-4}$	$29\cdot10^{-4}$	—	—	—	0,97
3	$1{,}26\cdot10^{-4}$	$5{,}78\cdot10^{-4}$	$31{,}4\cdot10^{-4}$	$65{,}94\cdot10^{-4}$	$136{,}2\cdot10^{-4}$	—	12,3
4	—	$5{,}27\cdot10^{-4}$	$28{,}26\cdot10^{-4}$	$75{,}36\cdot10^{-4}$	$136{,}2\cdot10^{-4}$	$199{,}3\cdot10^{-4}$	8,1
5	$0{,}18\cdot10^{-4}$	$3{,}52\cdot10^{-4}$	$26{,}7\cdot10^{-4}$	$65{,}94\cdot10^{-4}$	$108{,}9\cdot10^{-4}$	$149{,}5\cdot10^{-4}$	5,2

При сферичной форме массовая концентрация частиц *i*-го размера определится как

$$m_i = 0{,}166\pi\rho\varepsilon(\delta_{ri})^3 C_i,\ \text{кг/дм}^3. \qquad (6)$$

Величина ρ в (5) — плотность карбоната кальция $CaCO_3$ (кг/дм^3), который может иметь форму кальцита (ρ =2,72 кг/дм^3), ватерита ($CaCO_3\cdot10H_2O$, ρ=1,6 кг/дм^3) или одну из модификаций арагонита ($CaCO_3\cdot nH_2O$, n=2,4, ρ =2,2, 2,46 кг/дм^3). С учетом рекомендаций [4] в дальнейших расчетах было принято усредненное значение ρ равное 2,1…2,2 кг/дм^3.

Ранее отмечалось, что крупные частицы неоднородны; включают 1, 2, 3 ядра с жгутиковыми связями и множеством мелких частиц 1…2 мкм в своем ореоле, а в подкисленной среде ядра и мелкие частицы сорбированы на газовых флоккулах. Поэтому в (5) введен коэффициент ε, характеризующий заполнение объема агрегата твердой фазой

$$\varepsilon = n_i(\delta_{ri})^3(\delta_{im})_i^{-3}, \qquad (7)$$

где n_i — среднее число ядер в составе агрегата, определенное на основании визуальных наблюдений и, соответственно, равное 1 для $\delta_r = \delta_{im} \le 8$ мкм; 1,05 — для $\delta_r = 10$ мкм; 1,45 — для $\delta_r = 17$ мкм; 2,1 — для $\delta_r = 23$ мкм.

Расчетные значения массовой концентрации *i*-х частиц m_i, представленные на рис. 3, откуда следует, что аппроксимация зависимости дифференциальных значений массовых концентраций (m_i, кг/дм^3) от размеров частиц (δ_r, мкм) подчиняется уравнению (5). Определяя коэффициенты *a, b, c* соответственно методике [3], дифференцируя (5) по δ_r и интегрируя полученное в пределах от 1 до 23 мкм, получаем интегральные значения массы твердофазных частиц (M_j, кг/дм^3), в каждой из *j* проб воды (табл. 3).

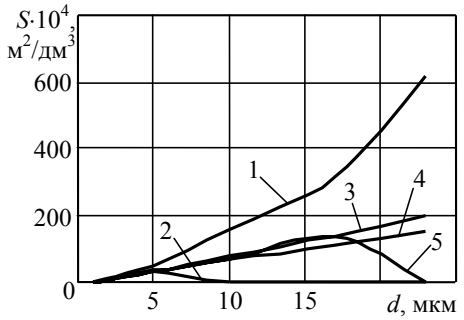

Рис. 2. Зависимость суммарной площади поверхности частиц от их размеров

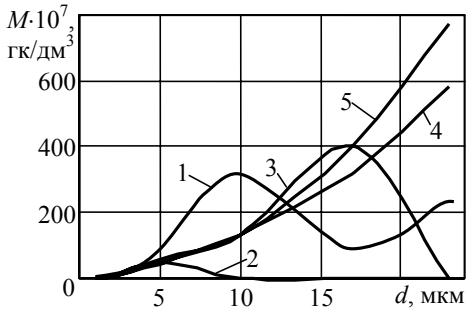

Рис. 3. Зависимость суммарной массы частиц от их размеров

Таблица 3

Дифференциальные m_i и интегральные M_j значения массовой концентрации частиц в отобранных пробах воды

№№ проб	Размер частиц m_i, мкм						M_j, кг/дм^3
	1	2	5	10	17	23	
1	$0{,}94\cdot10^{-7}$	$5{,}68\cdot10^{-7}$	$80{,}8\cdot10^{-7}$	$310\cdot10^{-7}$	$90\cdot10^{-7}$	$235\cdot10^{-7}$	$24560\cdot10^{-7}$
2	$0{,}5\cdot10^{-7}$	$5{,}29\cdot10^{-7}$	$49\cdot10^{-7}$	—	—	—	$39\cdot10^{-7}$
3	$0{,}5\cdot10^{-7}$	$4{,}68\cdot10^{-7}$	$57{,}6\cdot10^{-7}$	$133\cdot10^{-7}$	$398\cdot10^{-7}$	—	$560\cdot10^{-7}$
4	—	$4{,}27\cdot10^{-7}$	$47{,}6\cdot10^{-7}$	$127\cdot10^{-7}$	$398\cdot10^{-7}$	$773\cdot10^{-7}$	$720\cdot10^{-7}$
5	$0{,}08\cdot10^{-7}$	$2{,}85\cdot10^{-7}$	$45{,}05\cdot10^{-7}$	$133\cdot10^{-7}$	$318\cdot10^{-7}$	$580\cdot10^{-7}$	$590\cdot10^{-7}$

Удельная поверхность раздела твердой фазы, равная отношению интегральных значений поверхности раздела фаз и массы твердой фазы в воде, представлена в табл. 4:

$$G_j = S_j(M_j)^{-1},\ \text{м}^2/\text{кг}. \tag{8}$$

Таблица 4

Интегральные значения удельной поверхности G_j в отобранных пробах воды

Характеристика	№№ проб				
	1	2	3	4	5
S_j, м^2/дм^3	49	0,97	12,3	8,1	5,2
M_j, кг/дм^3	$24560\cdot10^{-7}$	$39\cdot10^{-7}$	$560\cdot10^{-7}$	$720\cdot10^{-7}$	$590\cdot10^{-7}$
Удельная поверхность G_j, м^2/кг	$1{,}99\cdot10^{4}$	$24{,}87\cdot10^{4}$	$21{,}96\cdot10^{4}$	$11{,}25\cdot10^{4}$	$8{,}81\cdot10^{4}$

Масса твердофазных ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-}, которая в определенных условиях может быть переведена в растворенное состояние, характеризует “скрытое солесодержание” $H_к$, расчет условной концентрации которого произведен по методике [1] и представлен в табл. 5.

Таблица 5

Интегральные значения скрытого солесодержания H_j

№ пробы	1	2	3	4	5
C_j, мг/дм^3	2456	25,8	27	22	19
H_j, мг-экв/дм^3	49,1	0,52	0,54	0,44	0,38

Проведенные исследования позволяют заключить, что при любом методе обработки воды полностью избавиться от взвешенной твердой фазы не предоставляется возможным. Поэтому, при проектировании и ведении водно-химических режимов необходимо учитывать возможную

химическую обратимость “скрытого солесодержания” и возможность изменения состава воды за счет сорбции ионов на частицах твердой фазы. Оба фактора способны значительно повлиять на качество воды.

Литература

1. Кишневский, В.А. Влияние затравки на кинетику изменения концентрации сульфата кальция/ В.А. Кишневский // Тр. МЭИ. — Вып. 378. — М., 1978. — С.78 — 84.
2. ОСТ 11 029. 003-80. Дисперсионный анализ частиц твердой фазы в деионизованной воде. — М.: Стандартиздат, 1977. — 26 с.
3. Бронштейн, И.Н. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов / И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. — М.: Госиздат-во техн.-теорет. лит., 1954. — 608 с.
4. Кургаев, Е.Ф. Основы теории и расчета осветлителей / Е.Ф. Кургаев. — М.: — Стройиздат, 1962. — 192 с.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Кравченко В.П.

Поступила в редакцию 8 июня 2010 г.