



УДК 628.543

С.И. ЭПШТЕЙН, к.т.н., заведующий лабораторией, **Я.А. ЧЕПРАКОВА**, младший научный сотрудник
Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь» (УкрГНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ В СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ОЦЕНКА ОЖИДАЕМОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ ДОБАВОЧНОЙ ВОДЫ ПРИ ПОДКИСЛЕНИИ (ЧАСТЬ I)¹

Предложено уравнение баланса углекислоты в системе оборотного водоснабжения с учетом десорбции CO_2 , из которого на основании имеющихся экспериментальных данных о составе воды действующего оборотного цикла можно определить коэффициент десорбции градирни. После этого из уравнения баланса углекислого газа можно найти содержание углекислого газа в оборотной воде после стабилизационной обработки воды подкислением. Показано использование полученных результатов для оценки уменьшения тенденции к образованию карбонатных отложений после стабилизационной обработки воды.

системы оборотного водоснабжения, свободная углекислота, стабилизационная обработка воды, подкисление, уравнение баланса, карбонатные отложения

Содержание свободной углекислоты в охлаждающей оборотной воде – это параметр, используемый при расчете дозы кислоты, расходуемой на подкисление воды при ее стабилизационной обработке [1, 2], что и определяет актуальность поставленной задачи и данной работы.

Так, например, в оборотном цикле ТЭЦ-ПВС одного из металлургических заводов Украины (схема оборотного цикла приведена на рис. 1) имеют место карбонатные отложения в конденсаторах турбин. Применение для стабилизационной обработки фосфорсодержащих реагентов нежелательно, так как часть воды из оборотного цикла ($Q_{\text{пр}2} = 450 \text{ м}^3/\text{час}$) отбирается на химводоочистку (с целью экономии тепла на подогрев воды), и в связи с этим присутствие в воде реагентов – ингибиторов накипеобразова-

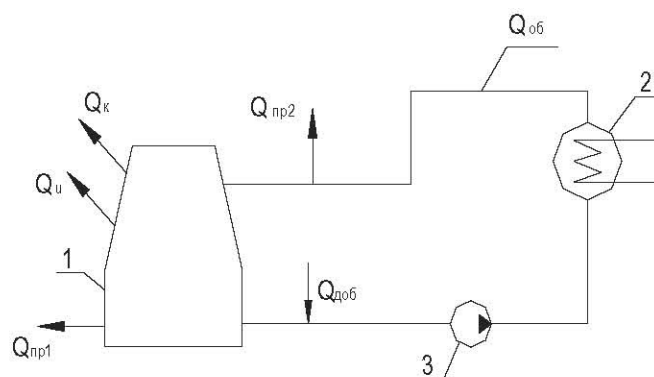


Рисунок 1 – Схема оборотного цикла водоснабжения ТЭЦ:
1 – градирня; 2 – конденсатор; 3 – насосная станция

¹ Вторая часть статьи планируется к опубликованию в следующем номере журнала

ния – является нежелательным по техническим и экономическим показателям. Наиболее подходящим в данном случае методом стабилизации является подкисление добавочной воды ($Q_{доб}$) серной кислотой, но применение полной дозы кислоты (около 4 мг-экв./дм³), заведомо исключая образование карбонатных отложений, неприемлемо из-за повышения концентрации сульфатов. Возникает вопрос, насколько эффективной может оказаться частичная стабилизация дозой 1,5–2 мг-экв./дм³.

Согласно [2], тенденция к образованию карбонатных отложений лучше всего определяется величиной

$$DFI = f_{Ca^{2+}} \cdot f_{CO_3^{2-}} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] / S_{CaCO_3},$$

где $[Ca^{2+}]$ и $[CO_3^{2-}]$ – концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} ; $f_{Ca^{2+}}$ и $f_{CO_3^{2-}}$ – коэффициенты активности ионов $[Ca^{2+}]$ и $[CO_3^{2-}]$; S_{CaCO_3} – произведение растворимости $CaCO_3$ (термодинамическая константа).

Для определения величины $[CO_3^{2-}]$ (при условии, что значение pH, которое установится после подкисления, априори неизвестно, но известно, какой будет щелочность воды), необходимо знать концентрацию свободной углекислоты $[CO_2]_{об}$ в оборотной воде (эта величина определяется [2] на основании содержания углекислоты в охлажденной воде $[CO_2]_{охл}$). Данные по концентрации углекислоты в охлажденной воде после градирен ($[CO_2]_{охл}$) в зависимости от исходной щелочности добавочной воды и коэффициента упаривания приведены в ряде источников [1, 2] в виде таблиц, по которым можно определить $[CO_2]_{охл}$. Однако при этом не учитываются удельная гидравлическая нагрузка, температура воды, конструкция и состояние градирен, наличие углекислоты в окружающем воздухе и т.п. Следовательно, становится актуальным определение концентрации $[CO_2]_{об}$ в оборотной воде, поступающей на градирню, или $[CO_2]_{охл}$ в охлажденной воде при наличии градирни, установленной именно в данном оборотном цикле, и с учетом всех вышеуказанных факторов, чтобы затем определить $[CO_3^{2-}]$ в воде после ее нагрева и склонность к образованию карбонатных отложений после подкисления.

В данной работе предлагается при определении содержания углекислоты в воде оборотного цикла рассматривать градирню как массообменный аппарат – десорбер (обычно в оборотном цикле градирня рассматривается только как охладитель, хотя в процессах целенаправленного удаления газа из воды используются десорберы в виде градирен, заполненных кольцами Рашига или хордовой насадкой). Тогда на основании имеющихся данных о работе существующей градирни можно определить коэффициент массообмена по CO_2 , а затем исполь-

зовать его при расчете концентрации CO_2 , которая устанавливается в оборотном цикле после подкисления.

В работе [3] рассматривается процесс удаления из воды CO_2 в зависимости от типа десорберов. В ходе десорбции происходит переход углекислоты из воды в воздух. Для десорбера в виде градирни в качестве движущей силы процесса принято ΔC – превышение содержания углекислоты в воде над равновесным, соответствующим содержанию CO_2 в окружающем воздухе. Количество углекислоты, удаляемой из воды, определяется выражением

$$G = K_{ж} \cdot \Delta C_{д.с} \cdot F, \quad (1)$$

где $K_{ж}$ – коэффициент десорбции; F – площадь пленки воды, которая образуется при движении жидкости сверху вниз по насадке градирни; $\Delta C_{д.с}$ – приведенная разность концентраций, которая принимается в качестве движущей силы процесса десорбции.

В работах [3, 4] приведены значения $K_{ж}$ для дегазаторов, загруженных кольцами Рашига или деревянной хордовой насадкой, при большой гидравлической нагрузке (более 40 м³/м².час). Однако гидравлическая нагрузка на градирни в системах оборотного водоснабжения значительно меньше – до 12 м³/м².час. Кроме того, и конструкция градирен в рассматриваемом оборотном цикле, и их состояние, и условия работы могут существенно отличаться от соответствующих показателей десорберов, испытания которых описаны в работе [4]. Поэтому величину $K_{ж}$ для находящихся в эксплуатации градирен при заданных условиях их работы (нагрузка, коэффициент упаривания K_y , температура воды, содержание углекислого газа в окружающем воздухе) рекомендуется определять на основании фактических данных из уравнения баланса углекислоты в оборотном цикле водоснабжения. Полученное в данной работе уравнение баланса углекислоты с учетом удаления CO_2 на градирне имеет вид

$$M_{CO_2 дес} = Q_{доб} [CO_2]_{общ, доб} - (Q_{пр} + Q_{капл}) \cdot [CO_2]_{общ, об} - M_{CO_2 отп} = \alpha \cdot \Delta C_{д.с}, \quad (2)$$

где $Q_{пр}$ – расход воды, поступающей на градирню, м³/час;

$Q_{охл}$ – расход воды после градирни ($Q_{охл} = Q_{пр} - Q_{капл} - Q_{исп}$), где $Q_{исп}$ – количество воды, испаряющейся на градирне, м³/час

$Q_{капл}$ – каплеунос на градирне, м³/час;

$Q_{пр}$ – расход воды на продувку.

При выводе формулы (3) предполагалось, что продувка осуществляется из трубопровода, по которому вода по-



ступает на градирню. Если же продувка осуществляется после градирни (или из чаши градирни), в формуле (2) во втором числе правой части вместо $[CO_2]_{2\text{общ.об}}$ следует принять $[CO_2]_{2\text{общ.охл}}$,

где $[CO_2]_{2\text{общ.охл}}$ – общая концентрация всех видов углекислоты в охлажденной воде, моль/дм³;

$[CO_2]_{2\text{общ.вх}}$ – общая концентрация всех видов углекислоты ($[CO_2]_{\text{св}} + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$) в воде на входе в градирню, моль/дм³

$$([CO_2]_{2\text{общ.вх}} \equiv [CO_2]_{2\text{общ.об}});$$

$[CO_2]_{2\text{общ.доб}}$ – общая концентрация всех видов углекислоты в подпиточной воде;

α , моль/час – коэффициент десорбции для данной градирни, установленной в оборотном цикле, при заданных расходах и существующем режиме эксплуатации;

$M_{\text{со_отп}}$ – количество углекислоты, которая удаляется из воды в виде плотных карбонатных отложений в трубопроводах и охлаждаемых деталях либо в виде шлама.

$$\begin{aligned} M_{\text{со_отп}} &= Q_{\text{доб}}[Ca]_{\text{доб}} - (Q_{\text{пр}} + Q_{\text{капл}})[Ca]_{\text{об}} = \\ &= (Q_{\text{пр}} + Q_{\text{капл}})(K_y [Ca]_{\text{доб}} - [Ca]_{\text{об}}), \end{aligned} \quad (3)$$

где $[Ca]_{\text{доб}}$ и $[Ca]_{\text{об}}$ – содержание кальция (моль/дм³) в добавочной и оборотной водах.

Величина α в скрытом виде содержит коэффициент массопередачи. Действительно, коэффициент массопередачи—это количество вещества, переносимое в единицу времени (при $\Delta C = 1$) через единицу площади поверхности раздела фаз, которая в градирне может быть частично представлена поверхностью пленки стекающей жидкости $F_{\text{пл}}$ (коэффициент массопередачи $K_{\text{пл}}$), а частично – поверхностью падающих капель воды $F_{\text{к}}$ (коэффициент массопередачи $K_{\text{к}}$). Общий массообмен может быть выражен формулой

$$M_{\text{дес.}} = (F_{\text{пл}} K_{\text{пл}} + F_{\text{к}} K_{\text{к}}) \cdot \Delta C.$$

$$\text{Таким образом, } \alpha = (F_{\text{пл}} K_{\text{пл}} + F_{\text{к}} K_{\text{к}}).$$

Поскольку подкисление малой дозой кислоты практически не меняет физических свойств воды, а гидравлический режим в градирне, обусловленный расходом и температурой подаваемой воды, вследствие этого также останется после подкисления неизменным, величина α при обработке воды не изменится.

Предложенное уравнение баланса углекислоты (2) отличается от общеизвестного уравнения баланса хорошо растворимых солей

$$C_{\text{доб}}(Q_{\text{исп}} + Q_{\text{капл}} + Q_{\text{пр}}) = C_{\text{об}}(Q_{\text{капл}} + Q_{\text{пр}})$$

наличием слагаемых, которые учитывают десорбцию углекислоты на градирне и взвод части углекислоты в накипь. Кроме того, в уравнении (2) слева стоит разность общего содержания углекислоты, то есть как свободной CO_2 , так и входящей в состав ионов CO_3^{2-} (связанной) и HCO_3^- (полусвязанной)*. Так принято потому, что различные виды углекислоты в воде переходят друг в друга, и при малых концентрациях $[CO_2]$ это необходимо учитывать. Таким образом,

$$[CO_2]_{2\text{общ}} = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]. \quad (4)$$

Но поскольку углекислота удаляется из воды в виде углекислого газа, то в уравнение для движущей силы $\Delta C_{\text{д.с}}$ должна входить концентрация CO_2 .

На некоторой элементарной площадке dF поверхности раздела между фазами поток вещества из одной фазы в другую описывается зависимостью

$$dM_{\text{дес}} = K(C_1 - C_{p1})dF,$$

где C_1 – концентрация вещества в одной из фаз (в данном случае – в воде);

C_{p1} – равновесная концентрация этого вещества в данной фазе, соответствующая концентрации C_2 вещества в другой фазе.

Общее количество вещества, переходящее из одной фазы в другую, равно

$$\begin{aligned} M_{\text{дес.}} &= K \int_F (C_1 - C_{p1})dF = KF(C_1 - C_{p1})_{\text{ср}} = \\ &= \alpha(C_1 - C_{p1})_{\text{ср}} = \alpha \Delta C_{\text{ср}}, \end{aligned}$$

где индекс «ср» обозначает среднюю величину параметра по площади поверхности раздела.

В нашем случае C_1 – это содержание CO_2 в воде, а C_{p1} – равновесная концентрация $[CO_2]$ в воде, соответствующая парциальному давлению CO_2 над рассматриваемой элементарной площадкой dF и температуре воды, отнесенной к данной площадке. Поскольку распределение величины ($[CO_2] - [CO_2]_p$) по площади поверхности раздела фаз неизвестно, то примем

$$\begin{aligned} ([CO_2] - [CO_2]_p)_{\text{ср}} &= \\ &= 0,5 \{ ([CO_2]_{\text{вх}} - [CO_2]_{\text{р.вх}}) + ([CO_2]_{\text{ввх}} - [CO_2]_{\text{р.ввх}}) \} = \quad (5) \\ &= 0,5 \{ ([CO_2]_{\text{об}} - [CO_2]_{\text{р.об}}) + ([CO_2]_{\text{охл}} - [CO_2]_{\text{р.охл}}) \}. \end{aligned}$$

* Термины «связанная» и «полусвязанная» углекислота устарели [5], но в данном случае использованы для удобства изложения.

Если изменение концентрации вещества в фазах обусловлено только его переходом из одной фазы в другую (при отсутствии химического взаимодействия данного вещества с другими компонентами), то при противоточке фаз (а в градирне имеет место встречное движение охлаждаемой воды и воздуха) $\Delta C_{д.с}$ можно выразить формулой [4]

$$\Delta C_{д.с.} = \frac{([CO_2]_{вх} - [CO_2]_{р.вх}) - ([CO_2]_{вых} - [CO_2]_{р.вых})}{2,3 \cdot \lg \frac{[CO_2]_{вх} - [CO_2]_{р.вх}}{[CO_2]_{вых} - [CO_2]_{р.вых}}} \quad (6)$$

где $[CO_2]_{вх} \equiv [CO_2]_{нагр} \equiv [CO_2]_{об}$ – содержание CO_2 в воде до градирни;

$[CO_2]_{вых} \equiv [CO_2]_{охл}$ – содержание CO_2 в воде после градирни;

$[CO_2]_{р.вых} \equiv [CO_2]_{р.охл}$ – содержание CO_2 в охлажденной воде, которое соответствовало бы парциальному давлению углекислого газа в воздухе, поступающем в градирню, т.е. на уровне выхода воды из зоны охлаждения;

$[CO_2]_{р.вх} \equiv [CO_2]_{р.нагр} \equiv [CO_2]_{р.об}$ – содержание CO_2 в воде, поступающей на градирню.

Для того, чтобы воспользоваться формулами (5, 6), необходимо знать парциальное давление углекислого газа в воздухе на входе в градирню и на выходе из зоны охлаждения. Первое находится на основании определения концентрации CO_2 в воздухе в месте расположения градирни. Что же касается парциального давления CO_2 на выходе из зоны охлаждения, то расчеты показывают, что при тех количествах углекислого газа, которые удаляются из воды на градирне, и том количестве воздуха, которое проходит через зону охлаждения, парциальное давление CO_2 на выходе из зоны охлаждения можно принять таким же, как и на входе. Однако следует учесть, что

одной и той же величине парциального давления CO_2 в воздухе могут соответствовать (за счет разной температуры воды) различные значения равновесной концентрации CO_2 в воде.

Таким образом, получено выражение (6) для движущей силы процесса десорбции углекислого газа на градирне и описанные параметры, входящие в это выражение ($CO_{2вх}$, $CO_{2р.вх}$ и т.п.).

Во второй части статьи, публикация которой планируется в следующем номере журнала, будет показано, как полученное выражение используется для определения α – коэффициента массопередачи (диоксида углерода) для рассматриваемой градирни при известных параметрах, входящих в уравнение (6), а также как при изменившемся химсоставе подпиточной воды определить ожидаемое содержание CO_2 в охлажденной воде и тенденцию к образованию карбонатных отложений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. СНиП 2.04.02 – 84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения [Текст]. – М. : Стройиздат, 1985. – 134 с.
2. Кучеренко, Д. И. Обратное водоснабжение : (Системы водяного охлаждения) [Текст] / Д. И. Кучеренко, В. А. Гладков. – М. : Стройиздат, 1980. – 168 с.
3. Клячко, В. А. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения [Текст] / В. А. Клячко, И. Э. Апельцин. – М. : Стройиздат, 1962. – 820 с.
4. Кастальский, А. А. Проектирование устройств для удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки [Текст] / А. А. Кастальский. – М. : Стройиздат, 1957. – 148 с.
5. Унифицированные методы анализа вод [Текст] / под общ. ред. Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1973. – 376 с.

Поступила в редакцию 23.10.2008

Запропоновано рівняння балансу вуглекислоти в оборотній системі водопостачання з урахуванням десорбції CO_2 , з якого на основі експериментальних даних про склад води діючого оборотного циклу можна визначити коефіцієнт десорбції градирні. Після цього з рівняння балансу вуглекислого газу можна знайти вміст вуглекислого газу в оборотній воді після стабілізаційної обробки води підкисленням. Показано використання отриманих результатів для оцінки зменшення тенденції до створення карбонатних відкладень після стабілізаційної обробки води.

The paper presents balance equation of carbonic acid in closed-circuit water supply system taking into account desorption of CO_2 enables calculating desorption factor of a cooling tower based on available experimental data about water composition in the operating circulating system. Thereafter, from the balance equation of carbonic gas, it is possible to determine carbonic gas concentration in circulating water after stabilizing treatment of water by acidifying. Use of the obtained results to assess decrease of carbonate deposit after stabilizing water treatment is shown.