

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

ИНЖЕНЕРНО-ВНЕДРЕНЧЕСКИЙ ЦЕНТР «ИНЖЕХИМ»  
(ИНЖЕНЕРНАЯ ХИМИЯ)

**А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, М.М. Башаров и др.**

**Энерго- и ресурсосберегающие  
технологии и аппараты  
очистки жидкостей  
в нефтехимии и энергетике**

Под редакцией А.Г. Лаптева

Отечество  
Казань  
2012

УДК 621.187:612.182

**ББК 31.37**

**Л 24**

Авторы:

А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, М.М. Башаров, Л.А. Николаева,  
Н.К. Лаптедульче, Е.О. Шинкевич, Е.С. Сергеева, Ю.М. Демидова,  
Е.Н. Бородай, А.Н. Долгов, М.М. Фарахов, Г.Г. Сафина

Рецензенты:

д.х.н., профессор Х.Э. Харлампи

д.т.н., профессор Е.Л. Матухин

Л 24      Энерго- и ресурсосберегающие технологии и аппараты очистки жидкостей в нефтехимии и энергетике / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, М.М. Башаров [и др.] / под ред. А.Г. Лаптева. – Казань.: Отечество, 2012. – 410 с.

В книге представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по очистке и охлаждению жидкостей на ТЭС и предприятиях нефтегазохимического комплекса, выполненных в Казанском государственном энергетическом университете и Инженерно-внедренческом центре «Инжехим». Даны математические модели и результаты расчетов теплообменных и сепарационных процессов в различных аппаратах и градирнях. Рассмотрены ресурсосберегающие технологии утилизации шлама водоподготовки на ТЭС и электрообработки воды для мини-ТЭЦ. Показана возможность комплексного использования торфа в энергетике. Дан пример энергосбережения за счет удаления свободной воды из жидких углеводородов. Представлены варианты модернизации термических деаэраторов.

Книга предназначена для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов.

ISBN 978-5-9222-0532-0

© Авторы, 2012

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В коллективной монографии представлены научно-технические и практические результаты сотрудников, аспирантов и соискателей кафедры «Технология воды и топлива» Казанского государственного энергетического университета и Инженерно-внедренческого центра «Инжехим», полученные за последние 8–10 лет в области очистки жидкостей.

**Кафедра «Технология воды и топлива»** готовит дипломированных специалистов по специальности «Технология воды и топлива на тепловых и атомных электрических станциях» и по специализации «Технология и контроль воды».

Тематика научных исследований кафедры:

энергосберегающие технологии и аппараты очистки газов и жидкостей, технология воды и топлива, обработка сточных вод энергообъектов промпредприятий электрохимическими методами с целью обезвреживания, разработка бессточных безотходных технологических процессов для ТЭС и промпредприятий, обработка воды методом обратного осмоса, проблемы подготовки и сжигания энергетических топлив, исследование сорбционных свойств торфов и других природных сорбентов.

Заведующий кафедрой – д-р техн. наук, профессор А.Г. Лаптев.

**ИВЦ «Инжехим»** работает в направлении исследования и расчета массо- и теплообмена на контактных устройствах промышленных аппаратов, проектирования и модернизации аппаратов разделения и очистки веществ. Ведется разработка новых контактных элементов, высокоэффективных аппаратов и технологических схем для теплоэнергетической, химической, нефтеперерабатывающей и газовой отраслей промышленности (процессы теплообмена, ректификации, абсорбции, экстракции, сепарации, совмещенные процессы). Разрабатываются технические решения по перепрофилированию технологических установок для выпуска новой конкурентоспособной продукции и снижения энергозатрат. Выполняются рабочие проекты и изготавливается нестандартное оборудование (насадки, барботажные тарелки, распределители фаз, сепараторы, статические смесители и т.д.)

Директор ИВЦ «Инжехим» – д-р техн. наук, профессор М.И. Фарахов.

**Кафедра «Технология воды и топлива»** КГЭУ, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, e-mail: [tvt\\_kgeu@mail.ru](mailto:tvt_kgeu@mail.ru), Web: <http://www.laptevag.ru>

**ООО ИВЦ «Инжехим»**, 420049, г. Казань, ул. Шаляпина, 14/83, Web: <http://www.ingehim.ru>, e-mail: [info@ingehim.ru](mailto:info@ingehim.ru), [ingehim@kstu.ru](mailto:ingehim@kstu.ru).

## ВВЕДЕНИЕ

*А.Г. Лантес*

Проблемы водоподготовки и водоочистки являются особо важными и актуальными в связи с постоянным ростом водопотребления и повышением требований к качеству воды.

В настоящее время объем использованной воды на нужды различных отраслей промышленности распределяется следующим образом: ЖКХ – 31,4 %, энергетика (включая теплоэнергетику) – 30,3 %, химическая и нефтехимическая промышленности – 12,8 %, машиностроение – 8,7 %, нефтедобычи – 6 % (главным образом, на поддержание пластового давления), сельское хозяйство – 5,1 %, пищевая отрасль – 3,5 %.

Известно, что состав природных вод весьма разнообразен и представляет собой сложную, непрерывно изменяющуюся систему, которая содержит минеральные и органические вещества во взвешенном, коллоидном и истинно растворенном состоянии, поэтому должны быть разнообразными и методы их очистки.

Ниже представлен обзор работ, опубликованных в основном за последнее десятилетие, по проблемам, задачам, исследованиям и научно-техническим решениями подготовки и очистки воды на тепловых электрических станциях (ТЭС) и в нефтехимии [1–3].

Задача водоподготовки на ТЭС является весьма важной, поскольку здесь производятся в огромных количествах широко используемые энергоносители в виде водяного пара и горячей воды. Примеси, поступающие в парогенератор, вызывают ряд неблагоприятных явлений, таких как вспенивание воды (органические примеси, аммиак, амины, некоторые органические примеси), образование отложений на поверхностях нагрева (жесткость, железо, медь, фосфаты), унос примесей паром и отложение их в турбине (соли натрия, силикаты, хлориды), коррозия теплосилового оборудования (кислород, кислоты, щелочи, уголекислота,  $\text{Fe}^{+3}$ ).

В промышленных масштабах на стадии водоподготовки на ТЭС для удаления взвешенных и коллоидных примесей часто используют реагентные методы, основанные на использовании коагулянтов и флокулянтов различной природы. Для удаления истинно-растворимых веществ применяют методы ионного обмена – натрий-, Н-катионирование и анионирование на ионитах отечественного или зарубежного производства [4].

Таким образом, водоподготовка по данной схеме связана с расходами: коагулянта, реагентов на регенерацию фильтров; воды на собственные нужды установки (взрыхление, приготовление регенерационных растворов, отмывка); катионита и анионита на досыпку фильтров. Весьма ощутима также плата за сброс солевых сточных вод [5].

Поэтому в настоящее время все большее распространение находят комбинированные схемы подготовки воды, где первую ступень ионитного умягчения заменяют безреагентным способом [6–11].

Среди безреагентных способов водоподготовки наибольший интерес представляют мембранные технологии [12–15], которые условно можно разделить на баромембранные (ультра-, микро-, нанофильтрация и обратный осмос) и электрохимические [16]. Этот интерес обусловлен как экономическими, так и эксплуатационными преимуществами новых технологий перед традиционными.

Лидерство барометрических технологий при опреснении значительных объемов воды централизованным порядком не подлежит сомнению. Как показывает практика последнего десятилетия, освоенная не так давно технология обратного осмоса, сегодня завоевала популярность на уровне массового применения в производственных процессах, особенно при очистке воды. Вместе с тем уже сейчас многие предприятия сталкиваются с уменьшением производительности и даже преждевременным выходом из строя обратноосмотических установок [17]. Причем снижение производительности последних на 95–97 % определяется загрязнением поверхности мембран и на 3–5% уплотнением полимерного материала мембран в результате длительного воздействия повышенного давления [18]. Для предотвращения отложения кристаллических загрязнений и удаления с поверхности мембран коллоидной пленки проводятся профилактические регенерационные промывки мембранного контура такими химикатами, как антискалат, коагулянт, хлор, или восстановителями (например, метабисульфит натрия), которые могут самостоятельно стать источниками загрязнения [17].

При умягчении воды с помощью баромембранных технологий образуются значительные объемы концентрата, имеющего высокую жесткость и содержащего реагенты для предотвращения осадкообразования на мембранах. При гидравлическом КПД обратноосмотических установок 60–70 % расход концентрата составляет 40–30 %, что приводит к увеличению себестоимости очищенной воды [19].

Существенным резервом в безреагентной технологии водоподготовки является использование электрического тока, при котором происходит прямое превращение электрической энергии в энергию химических реакций, протекающих в растворе с большой скоростью. В настоящее время методы

электрообработки получили развитие как эффективные и прогрессивные в технологии очистки воды. Установки по реализации этих методов достаточно компактны, высокопроизводительны, процессы управления и эксплуатации сравнительно просто автоматизируются. Кроме того, электрообработка при правильном ее сочетании с другими способами, позволяет успешно очищать воды от ряда примесей различного состава и дисперсности [20].

Методы электрообработки природных и сточных вод являются одними из современных способов. К преимуществам данных методов можно отнести отсутствие вторичного загрязнения обрабатываемой воды балластными ионами и возможность проводить за счет продуктов электролиза осаждения катионов металлов, декарбонизацию и обеззараживание воды, а также в простоте аппаратного оформления при возможности автоматизации процесса [21].

Методы электрообработки (электрохимические методы) можно разделить на три основные группы:

- методы превращения, обеспечивающие изменение физико-химических характеристик загрязнений с целью их обезвреживания или более быстрого извлечения из воды. К ним относятся: электрокоагуляции, электроокисление, электровосстановление, электрокристаллизация;
- методы разделения, предназначенные для концентрирования примесей в ограниченном объеме электролита без существенного изменения фазово-дисперсных или физико-химических свойств извлекаемых веществ. К ним относятся: электросорбция, электродиализ, электроосмос, электрофорез, электрофильтрование;
- комбинированные методы, которые предполагают совмещение одного или нескольких методов превращения и разделения загрязнений в одном аппарате. Эта группа в основном применяется для очистки сточных вод. К ним относятся: электрофлоотокоагуляция, электроосаждение, электроионообменный метод, электрохимическое обеззараживание [20].

Наибольший интерес с точки зрения реализации принципа создания малосточных и малоотходных систем водоподготовки на объектах энергетики представляет вторая категория электрохимических методов обработки воды, а именно методы электромембранного разделения. К таким методам относят электродиализ, электросорбцию, электроосмос, электрофорез, электродеионизацию, электроактивацию.

В настоящее время уже существует положительный опыт внедрения в системы водоподготовки вышеуказанных методов. Так, в 2009 году была спроектирована и введена в эксплуатацию технология химводоочистки, предназначенная для впрыска в газотурбинные установки 4-го энергоблока ТЭЦ-1 ОАО «Сахалинэнерго», г. Южно-Сахалинск, в которой использовано оборудование обратного осмоса и электродеионизации. В настоящее время

осуществляются пусконаладочные работы химводоочистки с использованием оборудования ультрафильтрации, обратного осмоса и электродеионизации для паровых котлов и теплоснабжения ПГЭС ОАО «Мордовцемент», пос. Комсомольский, республика Мордовия производительностью  $70 \text{ м}^3/\text{час}$  [21]. Электрохимический антинакипной способ водоподготовки также реализуется на энергетических объектах г. Ковров Владимирской области, г. Лукоянов Нижегородской области, район Измайлово г. Москва и многих других [22].

*Электродиализ* – это процесс переноса ионов через мембрану под действием электрического поля, приложенного к электродам. Скорость переноса ионов может изменяться подбором соответствующей силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации.

Процесс проводят в электродиализаторах, простейшая конструкция которых состоит из трех камер, отделенных одна от другой мембранами. В среднюю камеру заливают обрабатываемую воду, а в боковые, где расположены электроды, – чистую воду. Анионы под действием электрического тока мигрируют в анодное пространство. На аноде выделяется кислород и образуется кислота. Одновременно катионы переносятся в катодное пространство. На катоде выделяется водород и образуется щелочь. По мере прохождения тока концентрация солей в средней камере уменьшается до тех пор, пока не станет близкой к нулю. За счет диффузии в среднюю камеру поступают ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , образуя воду. Данный процесс замедляет перенос ионов соли к соответствующим электродам. Характеристики процесса подробно описаны в работах [23–25].

Основным недостатком электродиализа является концентрационная поляризация, приводящая к осаждению солей на поверхности мембран и снижению показателей очистки [26]. Кроме того, обеспечение небольшой производительности по очищенной воде (до  $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) требует значительных капитальных затрат на строительство электродиализной установки.

*Электросорбция* схожа с электродиализом. Набор мембран для проведения электросорбции состоит из ряда сплюснутых мембранных мешков, причем одна сторона мешка проявляет катионо-, а другая – анионообменные свойства. Когда электрический ток проходит через весь мембранный набор, то катионы исходного раствора, расположенного вне мембранного мешка, переходят в него через ту его сторону, которая проявляет катионообменные свойства, анионы же переносятся через другую сторону мешка. Раствор, находящийся с внешней стороны мешков, обедняется солями, а раствор внутри мешков концентрируется. Сконцентрированный раствор может быть затем удален из мембранных мешков путем изменения направления приложенного

постоянного электрического тока на противоположное. Здесь не требуется ни прокладок, ни коллекторов для растворов.

Такая простота и высокая рабочая поверхность мембран дают большие преимущества [27, 28].

К недостаткам относят большой расход электроэнергии и низкую эффективность очистки.

*Электроосмос* (от электр. и греч. *osmos* - толкание, давление) – это движение жидкости через капилляры или поры диафрагмы под действием внешнего электрического поля; это одно из электрокинетических явлений, на котором основана, например, очистка воды.

В данном осмотическом процессе важную роль играют размер пор, относительное содержание гидрофильных веществ по отношению к гидрофобным, а также термическая стабильность электрически заряженной мембраны.

Пока этот процесс не составляет конкуренцию другим процессам: трудно изготовить подходящую мембрану, которая проявляет высокую проницаемость по воде при высокой емкости или, что то же самое, при большом дзета-потенциале. Если общая ионная концентрация в исходном растворе мала, то электрическое сопротивление растворов довольно велико, что влечет за собой большие затраты электрической энергии.

Электроосмос применяется при очистке коллоидных растворов от примесей, для очистки воды [29].

*Электрофорез* – движение под действием внешнего электрического поля твердых частиц, пузырьков газа, капель жидкости, а также коллоидных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой или газообразной среде.

Электрофоретическая ячейка состоит из ряда мембран и фильтров. Через мембраны свободно проходят небольшие ионы под действием электрического тока, а большие коллоиды задерживаются. С другой стороны, большинство коллоидов и вода свободно проходят через фильтры.

Электрофорез применяют при определении взвешенных в жидкости мелких частиц, не поддающихся фильтрованию или сжиманию, для обезвоживания торфа, разделения масляных эмульсий, осаждения дымов и туманов [30].

При помощи данного процесса, используя набор мембран, можно проводить обессоливание воды. В этом случае мембранный набор состоит из определенно чередующихся мембран (катионообменных и нейтральных). Главное преимущество такого процесса обессоливания – это относительно небольшие затраты электрической энергии и применение небольшого внешнего давления.



К недостаткам можно отнести то, что электрофорез не целесообразно использовать для умягчения воды при средней и высокой производительности из-за крупных габаритов установки. Кроме того, образующийся в процессе шлам трудно утилизируется.

*Электродеионизация* – процесс непрерывной деминерализации воды с использованием ионообменных смол, ионоселективных мембран и постоянного электрического поля. Основной движущей силой процесса является разность потенциалов электрического поля по обе стороны мембранного канала, заполненного ионообменной смолой, которая обеспечивает перенос растворенных ионов из потока воды через ионоселективные мембраны и непрерывную регенерацию ионита [31].

*Электроактивация* основана на использовании электролиза и электролиза на начальной его стадии, когда начинают сдвигаться равновесные потенциалы электродов.

Электроактивация реализуется в аппаратах диафрагменного электролиза. Под действием электрического тока анионные и катионные примеси обрабатываемой воды мигрируют в анодную и катодную камеры соответственно. Диафрагма – полупроницаемая, т.е. проницаема для всех ионов, и не проницаема для молекул воды. Умягчение воды достигается за счет концентрирования катионов жесткости в катодной камере и последующего их отстаивания [32].

В отличие от других электрохимических методов умягченная вода образуется в катодной и анодной камерах, что позволяет увеличить производительность установок.

Проведенные исследования изменения химического состава в процессе электроактивации позволяют считать целесообразным применение данного метода для частичного обессоливания воды в схемах предочистки перед ионным обменом, перед фильтрами умягчения в схемах подготовки воды котлов среднего давления, паропреобразователей установок подпитки теплосети [33].

Разработан [34] метод интенсификации процесса умягчения воды в аппарате диафрагменного электролиза за счет предварительного насыщения воды углекислотой, и тем самым ускорения образования центров кристаллизации труднорастворимых соединений в катодной камере электролизера.

Оценивая эти методы с точки зрения экологичности, можно сделать вывод о том, что их отличительной особенностью является получение в процессе электроактивации труднорастворимых соединений солей жесткости. Они являются после отстаивания конечным товарным продуктом (гипс, доломит, магнетит и т.д.), который широко используется в народном хозяйстве.

Обзор публикаций, рассмотренных выше, позволяет сделать выводы о разнообразии электрохимических методов обессоливания воды в промышленных целях и заинтересованности ученых в теоретических и экспериментальных исследованиях умягчения воды в аппаратах диафрагменного электролиза.

На лабораторном макете аппарата диафрагменного электролиза были проведены исследования зависимости степени умягчения воды от содержащейся в ней углекислоты [32–34].

Умягчение воды в камерах электролизера достигается за счет переноса катионов жесткости из анодной камеры в катодную и образования в последней центров кристаллизации нерастворимых соединений  $Mg(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ . Особый интерес представляет карбонат кальция  $CaCO_3$ , т.к. в природных водах концентрация кальция во много раз больше концентрации магния.

Согласно теоретическим исследованиям выделение в осадок карбоната кальция невозможно при состоянии равновесия между растворенной в воде углекислотой и ионами кальция. Для процесса выделения и ускорения образования твердой фазы необходимо достаточное количество анионов угольной кислоты, которое в первую очередь зависит от рН природной воды.

С целью интенсификации процесса образования труднорастворимых соединений обрабатываемую воду насыщали углекислотой, доза которой выбиралась исходя из предположения, что вся углекислота переходит в карбонат-ион  $CO_3^{2-}$  и расходуется на образование карбоната кальция  $CaCO_3$ . При этом содержание карбонат-иона должно быть эквивалентно содержанию кальция в воде (стехиометрическое соотношение 1:1). Предполагается, что при обработке воды, насыщенной углекислотой, происходит ускорение образования центров кристаллизации труднорастворимого соединения карбоната кальция.

В работе [34] представлены экспериментальные данные изменения жесткости воды в аппарате непроточного типа при плотности тока  $36,4 \text{ А/м}^2$  и общем напряжении на электролизере 75 В (начальная жесткость воды  $J_0=4,2 \text{ мг-экв/л}$ ) без насыщения воды углекислотой и с насыщением. Данные по изменению жесткости воды в католите представлены после его отстаивания.

Из представленных данных видно, что максимальная степень умягчения воды наблюдается при абсолютном давлении 1,25 атм. Причем в катодной камере необходимая жесткость (0,1 мг-экв/л) достигается при 300 сек, в анодной - при 400 сек. Кроме того, при времени пребывания воды в аппарате от 100 до 300 сек эффективность ее очистки от солей жесткости в 2 раза выше с дозированием углекислоты. Пребывание воды в аппарате свыше указанных значений приводит к незначительному изменению жесткости воды [32–34].

Таким образом, внедрение электролизной технологии с предварительным насыщением воды углекислотой в систему водоподготовки взамен традиционно используемых методов обессоливания может являться перспективным ввиду достижения умягчения воды с минимальными затратами, а, следовательно, со значительным ресурсосбережением.

### *Очистка сточных вод на ТЭС и в нефтехимии*

Современные ТЭС являются источниками следующих видов сточных вод:

- 1) воды охлаждения конденсаторов турбин, вызывающее тепловое загрязнение воды;
- 2) регенерационные и промывочные воды от водоподготовительных установок и узлов очистки конденсата;
- 3) воды от обмывок наружных поверхностей котлов пиковых подогревателей, работающих на сернистом мазуте;
- 4) отработавшие растворы после химической очистки теплового оборудования и его консервации;
- 5) воды систем гидрозолошлакоудаления на ТЭС, работающих на твердом топливе;
- 6) воды, загрязненные нефтепродуктами [35].

Особую угрозу окружающей среде представляют сточные воды, загрязненные нефтепродуктами.

Источником появления нефтепродуктов в сточных водах ТЭС являются мазутные хозяйства, главный корпус, электротехническое оборудование (трансформаторы), вспомогательные службы (депо, гаражи, компрессоры).

Исследования показали, что общий расход сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, довольно трудно увязать с такими параметрами ТЭС, как установленная мощность и тип оборудования. В основном потери нефтепродуктов на ТЭС связаны с некачественным монтажом оборудования, а также с аварийными ситуациями.

Сточные воды мазутохозяйств складываются из ряда составляющих: охлаждающая вода насосов, конденсат мазутных хозяйств, загрязненная мазутом вода из грунта при аварийных спусках и ремонтных работах.

Основными источниками загрязнения маслами вод главного корпуса являются маслосистемы турбин и подшипников вращающихся механизмов. Расход воды из главного корпуса может достигать десятков тонн в час при достаточно больших загрязнениях [35–37].

Нефтедержащие сточные воды ТЭС после соответствующей обработки попадают, как правило, в поверхностные водоемы. Однако и в грунтовые воды

возможно попадание нефтепродуктов при отсутствии специальных мер по предотвращению их попадания на землю.

С целью разработки эффективных решений по реконструкции очистных сооружений ниже рассматриваются методы, технологии и аппараты очистки сточных вод от нефтепродуктов, наиболее распространенные в отечественной и зарубежной практике, состояние работ в этой области и соответствующие достижения [38–60].

Опыт эксплуатации ГРЭС, а также ТЭС и АЭС показывает, что удаление нефтепродуктов (мазута, масел) из воды является одной из наиболее сложных проблем в работе водно-химических систем. Концентрация нефтепродуктов в некоторых видах сточных вод может достигать 1000 мг/л, а при аварийных и залповых сбросах намного больше. Высокая их летучесть при выпаривании является причиной загрязнения дистиллята, в котором их может содержаться до 10 мг/л (табл. 1).

Таблица 1. Рекомендации по выбору процессов очистки нефтесодержащих сточных вод [43]

Загрязняющие вещества	Концентрация, мг/л	Оптимальный процесс очистки	Эффективность очистки
Нефтепродукты (масла) нестабилизированные	>100	Отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60%
		Центробежное разделение в гидроциклоне	Не менее 60%
	20–100	Тонкослойное отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60%
		Отстаивание с коагуляцией или электрокоагуляцией	До 70%
		Флотация с коагуляцией	До 80%
		Электрокоагуляция-флотация	До 80%
		Крупнозернистые фильтры с коагуляцией	До 90%
	<20	Тонкослойное отстаивание с коагуляцией	До 60%
		Фильтрование через зернистые загрузки	Эффективность очистки зависит от скорости фильтрования
		Фильтрование через зернистые загрузки с коагуляцией	Концентрация нефтепродуктов в очищенной воде до 1 мг/л
Нефтепро-	>300	Отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60%

дукты (масла) слабостабили- зированные		Центробежное разделение в гидроциклоне	Не менее 60%
	20–100	Тонкослойное отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60%
		Отстаивание с коагуляцией или электрокоагуляцией	До 60%
		Флотация с коагуляцией	До 70%
		Электрокоагуляция-флотация	До 70%
	20–100	Крупнозернистые фильтры с коагуляцией	До 80%
		Тонкослойное отстаивание коагуляцией	До 70%
	<20	Фильтрование через зернистые загрузки с коагуляцией	Концентрация нефтепродуктов в очищенной воде до 3 мг/л
Нефтепро- дукты (масла) сильностаби- лизирован- ные	>1000	Отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60%
		Центробежное разделение в гидроциклоне	Не менее 60%
	300–1000	Отстаивание в нефтеловушках с предварительной дестабилизацией	Эффективность очистки зависит от продолжительности отстаивания
		Флотация с коагуляцией с предварительной дестабилизацией	До 70%
	20–300	Флотация с коагуляцией с предварительной дестабилизацией	До 60%
		Электрокоагуляция-флотация с предварительной дестабилизацией	До 70%
	<20	Фильтрование через зернистые загрузки с коагуляцией с предварительной дестабилизацией	Концентрация нефтепродуктов в очищенной воде до 10 мг/л
Растворен- ные нефтепродук- ты (масла)		Адсорбция	Эффект очистки зависит от режима процесса
		Обратный осмос	
		Окисление	

Глубина очистки воды от нефтепродуктов зависит от вида очистки или комплекса различных видов очистки, что в свою очередь, зависит от вида и

концентрации нефтепродуктов в воде. По физическим свойствам различают, легко отделяемые, трудноотделимые и растворимые в воде нефтепродукты. К числу главных проблем при очистке нефтесодержащих сточных вод относится выделение эмульгированных минеральных масел, мазута и других видов нефтепродуктов. Поэтому однозначно дать рекомендацию о выборе метода очистки, не имея четкого представления о качестве и количестве загрязненной воды, практически невозможно [35, 36].

Очистка сточных вод на современных промышленных предприятиях включает несколько последовательных стадий: предварительной механической очистки, в процессе которой из сточных вод удаляются грубодисперсные и всплывающие примеси; физико-химической очистки (удаляются взвешенные и коллоидные вещества, частично органические растворенные и эмульгированные вещества) и глубокой очистки воды (доочистки), при которой степень удаления загрязняющих веществ практически не регламентируется и определяется исключительно условиями сброса очищенных вод в водоемы, или условиями использования очищенной воды в обороте [40–38].

В настоящее время для очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов применяют методы отстаивания, флотации, фильтрования и электрохимические методы и в редких случаях - коагуляция и электрокоагуляция [35–47].

*Отстаивание* – наиболее простой и распространенный способ выделения из сточных вод грубо дисперсных примесей, которые под действием гравитационной силы оседают на дне отстойника или всплывают на его поверхность [44, 47]. Широкому внедрению метода отстаивания способствует и самопроизвольное разделение воды и нефтепродуктов, и высокая эффективность разделения. Отстаиванием можно выделить взвешенные частицы определенной гидравлической крупности с плотностью, большей или меньшей плотности воды. Продолжительность отстаивания в этом случае составляет 1,5–2 часа.

Отстаивание нефтесодержащих стоков производится в отстойниках специальной конструкции, называемых нефтеловушками. Распространенным недостатком применяемых в большинстве случаев нефтеловушек является их относительно низкая эффективность, не превышающая обычно 40–60 %, вызванная главным образом высокой степенью дисперсности частиц. Как правило, в нефтеловушках задерживаются лишь плавающие примеси (пленка) и весьма крупные частицы [45].

Более эффективными являются тонкослойные отстойники, эффективность очистки которых на 10–15% превышает эффективность нефтеловушек [43, 47–49]. Рабочий объем тонкослойных отстойников разделен наклонными пластинами на отдельные зоны отстаивания – ярусы, что обеспечивает более эффективное отстаивание частиц в тонком слое в

стесненных условиях. В этом случае практически исключено влияние на процесс отстаивания плотностных и конвекционных потоков, а равномерное распределение рабочего потока, обеспеченное в начале сооружения, сохраняется по всей длине последнего. Тонкослойные отстойники имеют значительно (в 4–6 раз) меньшие объемы и занимают меньшие площади.

Эффективность работы тонкослойного отстойника в значительной степени зависит от конструкции его отдельных узлов: устройства подвода, распределения и отвода очищаемой жидкости. Для равномерного распределения исходной жидкости по сечению тонкослойного блока особое значение имеет конструкция распределительного устройства. Существует большое многообразие распределителей, что является свидетельством сложности самой проблемы.

Наиболее часто применяемыми на практике конструктивными схемами тонкослойных отстойников являются отстойники с перекрестным и прямоточно-противоточным движением фаз. Применение последней схемы наиболее оправдано в случаях, когда выделяемая дисперсная фаза имеет склонность накапливаться на поверхности сепарационных пластин. В этом случае движение потока сплошной фазы в направлении уклона пластин способствует сползанию или всплытию выделенной дисперсной фазы в зону ее накопления. В тех случаях, когда дисперсная фаза не склонна к налипанию или адгезии на поверхности пластин, применение перекрестной схемы движения фаз более рационально. При этом существенно облегчается сепарация фаз за счет исключения повторного контакта фаз на выходе из сепарационной зоны, имеющего место при прямоточно-противоточной схеме движения фаз.

Так, например, в инженерно-внедренческом центре «Инжехим» (г. Казань) изготавливаются сепарационные блоки, которые применяются для выделения из нефти воды, отделения нефти и твердых взвешенных частиц от сбросовых вод, обезвоживания углеводородов, разрушения водно-углеводородных эмульсий и т.д. [47–49] (см. главы 2, 6 и 8).

Повышение эффективности происходит за счет использования нескольких эффектов. Оригинальная перекрестная ориентация сепарационных пластин эффективно секционирует объем отстойника, препятствуя образованию циркуляционных токов. Это создает благоприятные гидродинамические условия для разделения фаз. Ввиду малого расстояния между пластинами, (минимальный зазор 7,5 мм, максимальный – 60 мм), резко уменьшается высота всплытия или осаждения капель и частиц, что позволяет эффективно сепарировать капли и частицы размером 20 мкм и менее.

Забиванию межпластинчатого пространства препятствует крутой угол наклона пластин, а также их специальная гибкая конструкция сепарационных блоков (глава 1).

Такие сепарационные блоки внедрены и успешно эксплуатируются в отстойниках на предприятиях химической, нефтехимической и газовой отраслей промышленности [46–49].

Важное значение имеет способ и место ввода исходной среды в отстойник. В работах [47, 59, 60] численно исследовано и показано влияние подачи очищаемой жидкости в отстойник. Наиболее рациональный способ ввода потока показан в главе 1.

Для изготовления тонкослойных элементов может использоваться стекло, оцинкованное железо, полиэтиленовая пленка, полиэтиленовые профилированные листы, полипропилен, винипласт, полихлорвиниловый и полистирольный пластик, армированная полихлорвиниловая пленка и другие материалы [43, 47].

Если концентрация нефтепродуктов незначительна, и соответственно размер частиц нефтепродуктов мал, применять, как метод разделения, отстаивание нецелесообразно, поскольку продолжительность разделения таких суспензий или эмульсий увеличивается на несколько суток, что экономически не выгодно.

Гораздо более интенсивно этот же процесс разделения происходит при коагуляции или флотации сточных вод.

*Коагуляционная и электрокоагуляционная* очистка заключается в укрупнении эмульгированных частиц нефтепродуктов химическим или электрохимическим путем. В промышленных масштабах этот вид очистки применяется редко, хотя и позволяет достигать высокую степень очистки эмульгированных нефтепродуктов. Химическая коагуляция позволяет снизить содержание нефтепродуктов до остаточной концентрации в воде 15–20 мг/л, а электрокоагуляция – до 2,5–3 мг/л.

Наиболее часто для удаления из сточных вод диспергированных, взвешенных и коллоидных нефтепродуктов, которые самопроизвольно плохо отстаиваются, применяют флотацию.

*Флотационная очистка* заключается в образовании комплексов «частица – пузырек воздуха», называемых  $\sigma$ -комплексами, с последующим их выделением из воды [44, 50–52].

При выборе метода удаления нефтепродуктов целесообразно учитывать влажность уловленных нефтепродуктов, т.к. от этого в существенной мере зависят дальнейшие пути утилизации нефтяного шлама. Достоинствами флотации являются возможность получения шлама более низкой влажности (90–95 %), для отстойников эта величина составляет 97–99 %, кроме этого достоинства – непрерывность процесса, широкий диапазон применения, высокая пропускная способность (150–900 м<sup>3</sup>/сут), небольшие капитальные и



эксплуатационные затраты, простая аппаратура, селективность выделения примесей, по сравнению с отстаиванием большая скорость процесса. При флотационной очистке воды остаточная концентрация нефтепродуктов достигает 5–9 мг/л. Основным недостатком этого процесса является его малая эффективность. Для повышения эффекта флотации в воду вводят реагенты – коагулянты, флокулянты и ПАВ [53]. Неизбежное образование флотошамов рождает новую, отдельную экологическую проблему их утилизации.

Метод *фильтрования* относится к глубоким методам очистки сточных вод и приобретает все большее значение в связи с повышением требований к качеству очищенной воды. Фильтрование сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, обычно используется на заключительных стадиях очистки, и на этом основании его часто относят к методам доочистки.

Процесс фильтрования сопровождается образованием осадка на поверхности фильтрующей перегородки или закупоркой пор фильтрующей перегородки, являющийся существенной эксплуатационной проблемой механических фильтров. Наиболее распространенным является метод промывки фильтров водой, но в этом случае происходит вторичное загрязнение промывочной воды нефтепродуктами. Лучшие результаты по регенерации насыпных фильтров достигаются не отмывкой водой, а подачей горячего водяного пара давлением 0,03–0,04 МПа через верхнее распределительное устройство, т.к. в этом случае действует не только давление  $P$  и температура  $T$ , но и сила гравитации. Пар разогревает уловленные нефтепродукты, существенно снижая их вязкость, и под давлением они вытесняются из фильтрующего слоя. Пар при этом конденсируется. Длительность регенерации зависит от вида нефтепродуктов и степени загрязнения фильтра и обычно не превышает 2–3 часов [43, 54].

К физико-химическим методам очистки сточных вод относятся также методы, связанные с наложением электрического поля – электрофлотация и электронейтрализация. Эти методы в той или иной мере применимы на практике. Они обладают рядом существенных преимуществ перед реагентными методами: не увеличивается солевой состав сточных вод, образуется меньшее количество осадка, упрощается технологическая схема очистки, обеспечивается возможность полной автоматизации производственных установок, требуются незначительные производственные площади [44].

При *электрофлотации* сточные воды при пропускании через них постоянного электрического тока насыщаются пузырьками водорода, образующегося на катоде, и кислорода, образующегося на аноде. Поднимаясь вверх, эти пузырьки флотируют взвешенные частицы.

Очистка стоков от нефтепродуктов методом *электронейтрализации* представляет собой очистку от взвешенных веществ форсированным

отстаиванием. Принцип действия основан на разрушении поверхностного заряда частиц в переменном электрическом поле промышленной частоты с последующей флокуляцией и флотацией частиц.

Обзор существующих методов очистки нефтесодержащих сточных вод ТЭС и промышленных предприятий свидетельствует о том, что, несмотря на широкий выбор методов очистки, позволяющих адаптировать их выбор в соответствии с составом и характером примесей, конечная цель – охрана природных водоемов, пока не достигнута.

Наиболее перспективным методом очистки сточных вод от нефтепродуктов может являться метод сорбции, характеризующийся высокой степенью очистки, эксплуатационной надежностью и относительной простотой аппаратного оформления. Это безинерционный равновесный процесс, что позволяет успешно использовать его как в условиях нормальной эксплуатации, так и при аварийных ситуациях. Для реализации данного метода применяется целый ряд сорбентов в порошковой форме или в виде гранул как природного, так и искусственного происхождения минеральной и органической структуры. В сложившихся макроэкономических условиях целесообразно использовать в качестве сорбентов природные материалы и отходы производств промышленных предприятий, т.к. такие сорбенты относительно дешевы и многие обладают достаточно высокими сорбционными свойствами по отношению к углеводородам [55].

Для сорбционной очистки воды, в частности, для доочистки сточных вод от нефтепродуктов, может быть использовано множество материалов природного и искусственного происхождения. Чаще других для этой цели используют гранулированный активированный уголь (ГАУ). Исходным сырьем для его получения служат практически любые углеродсодержащие материалы: уголь, торф, древесина и др. Процесс получения высокоактивных активированных углей весьма сложен и длителен, требует затрат большого количества сырья, энергии, использования специального оборудования и высококвалифицированного труда. Поэтому стоимость таких углей достаточно высока как в нашей стране, так и за рубежом. Для снижения эксплуатационных затрат его подвергают регенерации, приводящей к вторичному загрязнению воды, что в сложившихся макроэкологических условиях нельзя назвать целесообразным. Кроме того, эффективность их использования для очистки нефтесодержащих сточных вод снижается за счет образования на внешней поверхности частиц масляной пленки, изолирующей пористую структуру ГАУ и препятствующую процессу сорбции [56]. В настоящее время актуальной стала проблема поиска сорбентов, лишенных этого недостатка. Проблему сорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов можно решить

практически с минимальными экономическими затратами, используя взамен активированного угля торф.

К достоинствам торфяных сорбентов относится и возможность утилизации отработанного материала путем сжигания, что позволяет ликвидировать вторичное загрязнение воды, неизбежное при регенерации сорбционного материала, и решить проблему поиска доступного и недорогого вида топлива [57].

В лабораторных условиях были проведены исследования по сравнительной оценке очистки низкоконцентрированных сточных вод от нефтепродуктов. Исследовались высушенные образцы торфа и образцы торфа водной влажности. Для сравнения сорбционных свойств торфа с известными сорбентами все эксперименты проводились в одинаковых условиях с активированным углем марки АГ-2 (ГОСТ 23998-80) (глава 4).

Для исследования сорбционной очистки использовались сточные воды с исходным содержанием нефтепродуктов 5,56 мг/л. Полученные результаты исследования представлены в главе 4 [57, 58].

Таким образом, проведенные эксперименты показали, для снижения содержания нефтепродуктов в сточных водах успешно может применяться метод адсорбции, используя в качестве сорбента торфов и устраняя возможность вторичного загрязнения водохранилищ. Также использование местных сырьевых ресурсов позволяет сформировать научно-техническую политику, позволяющую принципиально по-новому оценить роль и место таких ресурсов в устойчивом развитии регионов и разработать наукоемкие технологии получения широкого спектра комбинированных сорбентов.

В результате проведенного обзора работ можно сделать вывод о том, что в настоящее время проблемы водоподготовки и водоочистки на ТЭС и промышленных предприятиях остаются по-прежнему актуальными.

Наряду с традиционными методами подготовки воды на объектах энергетики для умягчения могут быть перспективными и электрохимические. Электролизная технология позволяет достигнуть требуемых показателей качества воды с минимальными затратами и значительным ресурсосбережением.

Для очистки воды от нефтепродуктов, появление которых в сточных водах ТЭС является неизбежным, применяется множество методов. В качестве наиболее простого может быть предложен метод тонкослойного отстаивания. Применение тонкослойных блоков позволяет выделить грубодиспергированные нефтепродукты. Для очистки сточных вод от нефтепродуктов с невысокой концентрацией может быть применен метод сорбции. Таким образом, использование таких методов как отстаивание и адсорбция позволяет очистить

сточные воды ТЭС от нефтепродуктов до требуемых норм с невысокими затратами.

В результате проведенного выше обзора работ можно сделать выводы о том, что разнообразие условий работы установок и составов очищаемых жидкостей, повышений требований к очистке вызывают необходимость в создании новых конструкций аппаратов очистки жидкостей и совершенствование методов расчета их эффективности [61].

### *Охлаждение и очистка оборотной воды*

Снижение потребления природной воды в теплоэнергетике и различными промышленными предприятиями, а также предотвращение теплового загрязнения поверхностных источников – приоритетные направления в энергосбережении и улучшении экологической обстановки в регионах страны. Важная роль в решении этих задач принадлежит охлаждающим системам оборотного водоснабжения с испарительными градирнями. Использованная вода поступает в градирни, где происходит отвод от нее теплоты в атмосферу. Рост мощности современных тепловых станций и различных предприятий требует не только увеличения площади охладителей, но и интенсификации процессов, протекающих в них.

На предприятиях нефтехимической, нефтеперерабатывающей, газовой и других отраслей промышленности от охлаждения воды зависят режимы технологических процессов, энергозатраты и качество выпускаемой продукции.

В промышленной теплоэнергетике в оборотной системе вода, нагретая в конденсаторах турбин и в других теплообменниках, используется повторно после ее охлаждения в охладительных устройствах. Охлаждение воды может осуществляться в естественных или искусственных водоемах, в градирнях и брызгальных бассейнах.

К температуре оборотной воды предъявляются достаточно жесткие требования – обычно не выше  $28^{\circ}\text{C}$  в летний, наиболее жаркий период при нагреве воды в охлаждаемом оборудовании на  $8\text{--}10^{\circ}\text{C}$ . Превышение этой температуры приводит к снижению выработки продукции (иногда до 15 %) и ухудшению ее качества [62–64].

Так, например, экономический эффект на установки пиролиза нефти мощностью 340 тыс. т/год за счет снижения температуры охлаждающей воды только на  $2,3^{\circ}\text{C}$  и соответствующего увеличения выработки топливно-энергетических ресурсов в денежном выражении составляет 60 американских долларов в час [65].

Основная часть воды, потребляемой на ТЭС, используется для охлаждения и конденсации отработавшего в турбинах пара. Относительная доля охлаждающей воды в конденсаторах турбин в общем балансе водопотребления ТЭС составляет 85–95 %. Снижение давления в конденсаторе имеет определенный оптимум, исходя из технико-экономических факторов. С точки зрения водоснабжения ТЭС к таким факторам, в первую очередь, относятся температура и расход охлаждающей воды, затраты энергии на ее транспортирование и др.

Наиболее распространенный источник охлаждающей воды для ТЭС – естественные водоемы: реки, озера, водохранилища. Различают прямоточные и оборотные системы водоснабжения конденсаторов. Первая может применяться, когда дебит водоема (расход воды в реке, проточном озере) значительно больше потребности ТЭС в охлаждающей воде. Так как расход охлаждающей воды на 1 тонну конденсата турбин достаточно велик, то реализация прямоточной схемы требует наличия мощного источника водоснабжения.

Оборотная схема водоснабжения ТЭС характеризуется многократным использованием охлаждающей воды. Ее применяют, когда в районе расположения ТЭС нет источника водоснабжения с достаточным дебитом воды, либо водные ресурсы исчерпаны другими потребителями. В качестве водоохладителя при оборотной схеме используют естественный или искусственный водоем либо градирни.

Первый чаще применяют в схеме водоснабжения КЭС, вторые (градирни) характерны для ТЭЦ. Следует отметить, что сооружение искусственных водоемов-охладителей менее затратно и их эксплуатация проще, чем сооружение и эксплуатация градирен, однако при этом происходит затопление значительной территории: около 6 км<sup>2</sup> на 1000 МВт установленной мощности ТЭС [66]. Поэтому в связи с дефицитом свободной земли и ее удорожанием вокруг крупных населенных пунктов, в настоящее время наблюдается тенденция ограниченного применения водоемов – охладителей и более широкого внедрения градирен на сооружаемых и реконструируемых ТЭС [67, 68].

Особенностями работы оборотной системы водоснабжения по сравнению с прямоточной являются:

- зависимость работы большинства охладительных устройств от метеорологических условий (температура и относительная влажность воздуха, скорость и направление ветра);
- необходимость восполнения потерь воды в охладительных устройствах.

При неудовлетворительном состоянии конструкций охладителей температура воды, возвращаемой в водооборотный цикл часто превышает 28°C,

и предприятия для поддержания требуемого температурного режима прибегают к нежелательному приему – «освежению» системы оборотного водоснабжения, при котором повышают до 10 % и более сброс (продувку) из системы теплой воды при одновременном увеличении расхода подпиточной свежей воды из природного источника.

Работа оборотных систем в таком режиме не соответствует современным требованиям водосбережения и водоохраны, а целесообразность затрат на их эксплуатацию заметно снижается [65, 69].

Проектирование новых технологий и высокоэффективного аппаратного оформления на базе использования последних достижений в теории и практике тепломассообменных процессов является важным и актуальным направлением в различных отраслях промышленности. Однако проектирование и строительство новых промышленных градирен требует очень больших капитальных вложений и значительных временных затрат. Поэтому не менее актуальным является направление по модернизации действующих градирен с целью снижения энергозатрат и повышения эффективности их работы.

Анализ экспериментальных данных по испарительному охлаждению в промышленных градирнях показывает, что одной из основной причин низкой эффективности процесса является неоднородность распределения фаз. Поэтому актуальной задачей является разработка модели процесса испарительного охлаждения с учетом неравномерности распределения фаз. Сложность задачи заключается в необходимости описания процессов переноса в большом промышленном аппарате диаметром 20 м и более.

В работах [70–72] рассмотрено применение модели многоскоростного континуума для описания процессов переноса импульса, массы и тепла в промышленных градирнях с целью определения эффективности теплообмена с учетом неравномерности распределения воздушного потока.

Целью моделирования является определение профилей скорости, температур и влагосодержания для оценки эффективности процесса, а также для выбора технических решений по модернизации контактных устройств и режима потока.

В результате представлена:

- замкнутая двумерная математическая модель процесса испарительного охлаждения воды в области градирни с сетчатыми насадочными элементами. Модель построена на основе использования системы дифференциальных уравнений в частных производных при турбулентном движении газа (воздуха), где влияние жидкой фазы учитывается с помощью источников, коэффициентов турбулентного обмена и балансовых соотношений массы и тепла,
- выполнен учет неравномерности распределения воздушного потока по поперечному сечению градирни,

- на экспериментальном стенде проведены исследования процесса охлаждения воды. Получены обобщающие уравнения для расчета объемного коэффициента массоотдачи при работе с сетчатыми контактными устройствами при вертикальном и горизонтальном расположении элементов насадки,
- проверка адекватности математической модели показывает удовлетворительное согласование с опытными и промышленными данными ( $\pm 10\text{--}12\%$ ). Выполнены расчеты промышленных градирен для ОАО «Казаньоргсинтез». Предложены технические решения по модернизации, принятые к внедрению, обеспечивающие повышение теплового КПД на  $15\text{--}22\%$  за счет выравнивания распределения фаз.

В работе [73] для описания совокупности процессов, протекающих при охлаждении оборотной воды в градирнях, предложен ряд моделей, основной из которых является модель движения воздуха. Особенность ее состоит в том, что все пространство внутри градирни считается пористой средой.

С помощью данных моделей, реализованных в виде программного комплекса, найдены рациональные формы оросителя и пластин каплеуловителя, показано положительное влияние воздухонаправляющих щитов на аэродинамику потоков в градирне, температуру выходящей воды. Подтверждена высокая эффективность предложенной комбинированной системы охлаждения воды, возможность реконструкции на ее основе исходной вентиляторной градирни СК-1200 в башенную.

В работах [74–77] разработана математическая модель системы оборотного охлаждения как непрерывно действующей системы с нестационарным режимом работы. Выведена система дифференциальных и алгебраических уравнений для расчета материального баланса системы, включающая жидкую, газовую фазу и твердые отложения. Проведено спектральное исследование отложений и шламовых заносов в системе оборотного охлаждения. Разработана методика определения количества и состава отложений в системе оборотного охлаждения работающей станции. Разработаны новые критерии работы системы оборотного охлаждения в безнакипном, безосадковом режиме.

Разработана и реализована программа проведения промышленного эксперимента. Для апробации работы, по технологии стабилизационной обработки циркуляционной воды и системы контроля над всеми входящими и выходящими потоками выдано техническое задание на проектирование. На Казанской ТЭЦ-3 осуществлен промышленный эксперимент, в ходе которого проводился возврат (рециркуляция) частично очищенной воды с ВПУ ХЦ. Получены положительные результаты. По результатам эксперимента составлены рекомендации по ведению безнакипного режима системы оборотного охлаждения на ТЭЦ ТГК-16.

Для расчета градиент и колонн в работах [78–81] получена математическая модель процессов тепло- и массообмена для аппаратов с противоточным взаимодействием фаз при непосредственном контакте. Коэффициенты переноса вычисляются с использованием обобщенной гидродинамической аналогии, что значительно сокращает или полностью исключает экспериментальные исследования тепломассообменных процессов (глава 9).

### Литература к введению

1. **Лаптев А.Г.** Водоподготовка и водоочистка в энергетике. Часть 1 / А.Г. Лаптев, Е.С. Сергеева // Вода: химия и экология. – 2011. – № 3. – С. 33–40.
2. **Лаптев А.Г.** Водоподготовка и водоочистка в энергетике. Часть 2 / А.Г. Лаптев, Е.С. Сергеева // Вода: химия и экология. – 2011. – № 4. – С. 32–37.
3. **Ларин Б.М.** Обработка воды на ТЭС и АЭС / Б.М. Ларин, Е.Б. Юрчевский, В.В. Гостыков и др. – Иваново: Иван. гос. энерг. ун-т, 2010.
4. **Ларин Б.М.** Опыт освоения новых технологий обработки воды на ТЭС / Б.М. Ларин, А.Н. Коротков, М.Ю. Опарин, А.Б. Ларин // Теплоэнергетика. – 2010. – №8. – С. 8–13.
5. **Малахов И.А.** Экономичные малоотходные технологии подготовки воды на ТЭС и в котельных / И.А. Малахов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – январь. – С. 24–25.
6. **Бирагова Н.Ф.** Электрохимический способ очистки сточных вод спиртового завода / Н.Ф. Бирагова // Экология и промышленность России. – 2004. – декабрь. – С. 18–19.
7. **Андреев А.Г.** Об экономической эффективности акустических, противонакипных устройств в системах ГВС / А.Г. Андреев, А.С. Панышин // Новости теплоснабжения. – 2004. – июнь. – С. 51–52.
8. **Панфиль П.А.** Ультразвуковая технология предотвращения образования накипи / П.А. Панфиль, А.Г. Андреев // Новости теплоснабжения. – 2001. – июль. – С. 43–45.
9. **Щелоков Я.М.** О магнитной обработке воды / Я.М. Щелоков // Новости теплоснабжения. – 2002. – август. – С.41–42.
10. **Банников В.В.** Проблемы накипи и энергосбережения / В.В. Банников // Энергосбережение. – 2005. – март. – С. 59–60.
11. **Казимиров О.Е.** Новый электрохимический способ водоподготовки для водогрейных котельных и тепловых пунктов / О.Е. Казимиров // Новости теплоснабжения. 2001. – декабрь. – С. 43–45.
12. **Беляк А.А.** Эффективность ультрафильтрационных мембран при очистке московской воды / А.А. Беляк, А.В. Гонтовой, А.Д. Смирнов,



А.В. Коверга, И.Ю. Арутюнова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – август. – С. 15–20.

13. **Андрианов А.П.** Перспективы применения мембранных методов ультрафильтрации и нанофильтрации на крупных водопроводных станциях / А.П. Андрианов, А.Г. Первов // Водоочистка. – 2007. – февраль. – С. 10–15.

14. **Первов А.Г.** Метод ультрафильтрации в современном водоснабжении / А.Г. Первов, А.П. Андрианов // Водоочистка. – 2006. – декабрь. – С. 11–14.

15. **Первов А.Г.** Установки обратного осмоса в схемах подготовки воды для паровых котлов / А.Г. Первов, В.И. Бондаренко // Водоснабжение и санитарная техника. – 2005. – июль. – С. 17–23.

16. **Громов С.Л.** Использование современных интегрированных мембранных технологий для улучшения качества питательной воды на предприятиях энергетики / С.Л. Громов, М.П. Ковалев, А.Р. Сидоров, С.Е. Лысенко, А.Н. Самодуров, А.А. Пантелеев // Водоочистка. – 2007. – август. – С. 13–16.

17. **Черкасов С.В.** Обратный осмос: теория, практика, рекомендации / С.В. Черкасов // Энергослужба предприятия. – 2006. – апрель. – С. 21–23.

18. Водоподготовка: Справочник. / Под ред. С.Е. Беликова. М.: Акватерм, 2007.

19. **Долгополов П.И.** Особенности реагентного умягчения подземных вод и концентрата обратноосмотических установок в вихревых реакторах / П.И. Долгополов, Э.Г. Амосова, С.П. Журавлев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – февраль. – С. 32–37.

20. **Вурдова Н.Г.** Электродиализ природных и сточных вод / Н.Г. Вурдова, В.Т. Фомичев. – Москва: АСВ, 2001.

21. Электронный ресурс <http://www.bw-ltd.ru>

22. **Казимиров Е.К.** Теоретические и практические аспекты использования электрохимического антинакипного способа водоподготовки / Е.К. Казимиров, О.Е. Казимиров // Энергосбережение и водоподготовка. – 2008. – №5. – С. 27–31.

23. **Дресвянников А.Ф.** Электрохимическая очистка воды / А.Ф. Дресвянников, Ф.Н. Дресвянников, С.Ю. Ситников – Казань: Фен, 2004.

24. **Смагин В.Н.** Обработка воды методом электродиализа / В.Н. Смагин. – М.: Стройиздат, 1986.

25. **Степанова Н.Н.** Очистка сточных вод электродиализным методом / Н.Н. Степанова. – М.: НИИТЭХим, 1982.

26. **Пилипенко А.Т.** Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т. Пилипенко. – Киев: Наукогосдумка, 1984.

27. **Дытнерский Ю.И.** Процессы и аппараты химической технологии: Учеб. пособие для вузов. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1995.
28. **Lacey R.E.** Saline Water Res. / R.E. Lacey, E.W. Lang // Dev. Rep., 398 (1969).
29. **Тихомолова К.П.** Электроосмос / К.П. Тихомолова. – М.: Химия, 1989.
30. **Хванг С.-Т.** Мембранные процессы разделения / С.-Т. Хванг, К. Каммемейер. – Пер. с англ. Под ред. Дытнерского Ю.И. – М.: Химия, 1981.
31. **Федоренко В.И.** Производство ультрачистой воды методом непрерывной электродеионизации / В.И. Федоренко // Водоочистка. – 2006. – С. 16–20.
32. **Демидова Ю.М.** Повышение эффективности процесса электрохимического умягчения воды в системах водоподготовки малых объектов теплоэнергетики/ Ю.М. Демидова, Е.О. Шинкевич, А.Г. Лаптев // Известия вузов. Проблемы энергетики. –2009. – №7–8. – С. 106–109.
33. **Шинкевич Е.О.** Исследование интенсификации процесса умягчения воды в электрохимических ячейках диафрагменного электролизера в системах водоподготовки на малых объектах теплоэнергетики / Е.О. Шинкевич, Ю.М. Демидова, А.Г. Лаптев // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2009. – № 5–6. – С. 97–101.
34. **Демидова Ю.М.** Повышение качества электрохимического обессоливания воды путем дозирования углекислоты / Ю.М. Демидова, Е.О. Шинкевич, А.Г. Лаптев // Вода: химия и экология. – 2009. – №2. – С. 13–16.
35. **Рихтер Л.А.** Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС / Л.А. Рихтер, Э.П. Волков, В.Н. Покровский. – М.: Энергоиздат, 1981.
36. Экология энергетики. Под ред. В.Я. Путилова. – М.: МЭИ, 2003.
37. **Абрамов А.И.** Повышение экологической безопасности ТЭС: Учеб. пособие. / А.И. Абрамов, Д.П. Елизаров, А.Н. Ремезов, А.С. Седлов, Л.С. Стерман, В.В. Шищенко. – М.: МЭИ, 2001.
38. **Daniels David.** Powerplants learn to reuse, recycle / David Daniels // Power (USA). – 2001. – 145. – №5. – P. 45–54.
39. **Лаптедудльче Н.К.** Очистка сточных вод ТЭС от нефтепродуктов / Н.К. Лаптедудльче, Е.С. Сергеева // Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 2004. – С. 86–90.
40. **Ильин В.И.** Очистка сточных вод тепловых электрических станций / В.И. Ильин, П.Н. Кисиленко, В.В. Костюченко, В.А. Колесников, Г.В. Терпугов // Водоочистка. – 2006. – №10. – С. 28–30.

41. **Жуков А.И.** Методы очистки производственных сточных вод / А.И. Жуков. – М.: Стройиздат, 1977.
42. **Проскуряков В.А.** Очистка сточных вод в промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977.
43. **Пономарев В.Г.** Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / В.Г. Пономарев, Э.Г. Иоакимис, И.Л. Монгайт. – М.: Химия, 1985.
44. **Копылов А.С.** Водоподготовка в энергетике: Учебное пособие для вузов / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: Издательство МЭИ, 2003.
45. **Берне Ф.** Водоочистка. Очистка сточных вод нефтепереработки / Ф. Берне, Ж. Кардонье. – Пер. с фр. Под ред. М.А. Роздина, Е.Н. Хабаровой. – М.: Химия, 1997.
46. **Фарахов М.И.** Энергосберегающие модернизации установок на предприятиях нефтегазохимического комплекса / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев, Н.Г. Минеев // Химическая техника. – 2008. – № 12. – С. 4–7.
47. **Лаптев А.Г.** Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике: Пособие к расчету аппаратов / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Издательство Казанского Университета, 2008.
48. **Лаптев А.Г.** Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006.
49. **Фарахов М.И.** Сепарация дисперсной фазы из жидких углеводородных смесей в нефтепереработке и энергосбережение / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев, И.П. Афанасьев. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005.
50. **Надеин А.Ф.** Очистка воды и почвы от нефтезагрязнений / А.Ф. Надеин // Экология и промышленность России. – 2001. – ноябрь. – С. 35–39.
51. **Гришин Б.М.** Очистка нефтесодержащих сточных вод ТЭЦ методом безнапорной флотации / Б.М. Гришин, С.Ю. Андреев, Т.В. Алексеева, М.В. Бикунова, В.А. Саранцев // Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. – Пенза. – 2005. – 122 с. – Деп. В ВИНТИ 01.11.2005 №1410-В2005.
52. **Алексеев Д.В.** Комплексная очистка стоков промышленных предприятий методом струйной флотации / Д.В. Алексеев, Н.А. Николаев, А.Г. Лаптев. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2005.
53. **Яковлев С.В.** Механическая очистка сточных вод / С.В. Яковлев, В.И. Килицун. – М.: Стройиздат, 1972.
54. **Гляденов С.Н.** Фильтрующие материалы: практика применения / С.Н. Гляденов, С.С. Прокуева // Экология и промышленность России. – 2002. – ноябрь. – С. 24–30.

55. **Балтрейнас П.Б.** Исследование поглощения нефтепродуктов биосорбентами / П.Б. Балтрейнас, В.И. Вайшис // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2004. – № 1. – С. 37–39.

56. **Косов В.И.** Использование торфа для очистки вод, загрязненных нефтемаслопродуктами / В.И. Косов, С.Р. Испирян // Вода и экология. – 2001. – №4. – С. 41–47.

57. **Лаптев А.Г.** Комплексное использование торфа в энергетике / А.Г. Лаптев, Н.К. Лаптедульче, Е.С. Сергеева // Труды Академэнерго. – 2007. – №4. – С. 28–31.

58. **Лаптедульче Н.К.** Пути модернизации системы очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов / Н.К. Лаптедульче, Е.С. Сергеева // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2007. – № 11–12. – С. 99–104.

59. **Фарахов М.И.** Численное исследование структуры потока и модернизация гравитационных отстойников / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев // Вода: химия и экология. – 2008. – №2. – С. 36–40.

60. **Лаптев А.Г.** Некоторые аспекты и модернизация промышленных отстойников / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов // ВОДАmagazine. – 2008. – №3. – С. 36–40.

61. **Ларин Б.М.** Обзор новых книг по водоподготовке на тепловых электростанциях / Б.М. Ларин // Теплоэнергетика. – 2010 – №8. – С. 77–78.

62. **Николадзе Г.И.** Водоснабжение / Г.И. Николадзе. – М.: Стройиздат, 1989.

63. **Пономаренко В.С.** О реконструкции вентиляторных градирен / В.С. Пономаренко // Химическая промышленность. – 1996. – № 7. – С. 45.

64. **Арефьев Ю.И.** К вопросу эффективности брызгальных градирен / Ю.И. Арефьев, В.С. Пономаренко // Водоснабжение и санитарная техника. – 1992. – №2. – С. 7.

65. **Пономаренко В.С.** Оросители и водоуловители градирен / В.С. Пономаренко, Ю.И. Арефьев // Водоснабжение и санитарная техника. – 1994. – №2. – С. 7.

66. **Рыжкин В.Я.** Тепловые электрические станции / В.Я. Рыжкин. – М.: Энергоатомиздат, 1987.

67. **Пономаренко В.С.** Технологическое оборудование градирен / В.С. Пономаренко // Электрические станции. – 1996. – №11. – С. 19–28.

68. **Бергман Д.** Испарительные градирни: современные конструкции и преимущества реконструкции / Д. Бергман // Энергетик: спецвыпуск. – 2000. – С. 15–21.

69. **Арефьев Ю.И.** Пластмассовые водоуловители градирен / Ю.И. Арефьев, В.С. Пономаренко // Водоснабжение и санитарная техника. – 1994. – №10. – С. 8.

70. **Лаптев А.Г.** Устройство и расчет промышленных градирен / А.Г. Лаптев, И.А. Ведьгаева. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2004.

71. **Лаптев А.Г.** Математическая модель процесса испарительного охлаждения воды в вентиляторной градирне / А.Г. Лаптев, В.А. Данилов, И.А. Ведьгаева // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2001. – №11–12. – С. 113–122.

72. **Лаптев А.Г.** Определение эффективности охлаждения оборотной воды в градирне / А.Г. Лаптев, В.А. Данилов, И.В. Вишнякова // Теплоэнергетика. – 2004. – № 8. – С. 61–65.

73. **Федяев В.Л.** Модернизация теплотехнологического оборудования на основе методов математического моделирования. Дис. ... д-р техн. наук. / В.Л. Федяев, – Казань: КГТУ им. Туполева, 2001.

74. **Смирнов А.Ю.** Модернизация, разработка критериев и оценка эффективности функционирования системы оборотного охлаждения на ТЭС. Дис. ... канд. техн. наук. / А.Ю. Смирнов, – Казань: КГЭУ, 2008.

75. **Чичиров А.А.** Экспериментальное определение испарения воды в градирнях системы оборотного охлаждения ТЭС / А.А. Чичиров, А.Ю. Смирнов, В.А. Васильев, Н.Д. Чичирова // Проблемы энергетики. Известия вузов. – 2007. – №5–6. – С. 134–140.

76. **Чичиров А.А.** Математическое моделирование материальных потоков в системе оборотного охлаждения ТЭС / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, И.Ю. Силов, А.Ю. Смирнов, А.И. Муртазин // Проблемы энергетики. Известия вузов. – 2008. – №5–6. – С. 28–34.

77. **Муртазин А.И.** Повышение надежности работы сопряженной системы оборотного охлаждения ТЭС. Дис. ... канд. техн. наук. / А.И. Муртазин, – Казань: КГЭУ, 2012.

78. **Лаптев А.Г.** Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. Учебно-справочное пособие / А.Г. Лаптев, Н.А. Николаев, М.М. Башаров. – М.: Теплотехник, 2011.

79. **Лаптев А.Г.** Импульсо- и теплоотдача в турбулентном пограничном слое / А.Г. Лаптев, М.М. Башаров // Вестник КГЭУ. – 2011. – №3. – С. 6–15.

80. **Лаптев А.Г.** Аналогия переноса импульса, массы и теплоты в насадочных элементах градирен / А.Г. Лаптев, М.В. Сайтбаталов // Проблемы энергетики. Известия вузов. – 2009. – № 1–2. – С. 140–144.

81. **Лаптев А.Г.** Модели тепломассопереноса в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, Т.М. Фарахов, М.М. Башаров // Труды Академэнерго. – 2012. – №1. – С. 57–70.

## ГЛАВА 1

# ТОНКОСЛОЙНЫЕ ОТСТОЙНИКИ: КОНСТРУКЦИИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

*М.И. Фарахов, А.Г. Лантев*

### 1.1. Тонкослойные отстойники

Сепарация дисперсной фазы в гравитационных отстойниках является наиболее простым в аппаратурном оформлении процессом. Однако при использовании в качестве отстойников полых емкостей эффективность процесса разделения ограничивается целым рядом факторов.

Экспериментальные исследования выделения нефтепродуктов и других примесей в отстойниках показали, что поток в зоне выделения частиц не является ламинарным даже при низких значениях критерия Рейнольдса [1]. Основными причинами этого являются:

- перепады температур в различных частях аппарата;
- неравномерность поля концентрации дисперсной фазы в различных его частях;
- неравномерность подвода сплошной фазы воды по поперечному сечению отстойника и отвода очищенной жидкости из него;
- наличие и работа устройств для отвода фаз;
- различные геометрические неоднородности в виде технологических перегородок, люков, распределителей фаз и др.

Так, неравномерность температурного поля и наличие в разделяемой смеси тяжелых примесей приводит к образованию в отстойнике зон с плотностью среды, отличающейся от средней ее плотности в объеме отстойника, что приводит к возникновению конвективных токов. Интенсивность конвективных токов и геометрия охватываемых ими зон находятся в прямой зависимости от неравномерности состава и температуры воды, размеров отстойника и усиливается при наличии источников подогрева в зоне выделения дисперсной фазы. Сосредоточенные отвод и сплошной подвод создают собственные устойчивые вихревые зоны. На эффект перемешивания от сосредоточенных подводов и отводов жидкости накладываются неблагоприятные эффекты конвективных потоков, гидродинамических неравномерностей и др. Все эти факторы приводят к перемешиванию в отстойниках и выравниванию концентрации дисперсной фазы по глубине слоя. Снижение эффективности выделения частиц будет тем значительней, чем меньше разность плотностей сплошной и дисперсной фаз.

Фактором, существенно ограничивающим эффективность процесса осаждения в полых отстойниках, является большая высота зоны осаждения. Для ее уменьшения в полых отстойниках устанавливают горизонтальные или наклонные перегородки, пластины, гранулы или трубы, которые повышают эффективность процесса. В полученных таким образом *тонкослойных отстойниках* процесс отстаивания происходит в объеме, разделенном на параллельные слои или каналы.

Идея отстаивания в тонком слое стала известной благодаря работам Хазена и затем экспериментально подтверждена Р. Кэмпом, Н. Фишерстормом, В. Радцигом и И. Добряковым. Первые осадочные бассейны, снабженные тонкослойными элементами, появились лишь в 50-х годах. В 1952 г. К.Гомеля [2] доказывает на практике неоспоримое преимущество тонкослойных отстойников, в 1954 г. Алоппо подтверждает это и, начиная с 1955 г., в США и Японии они стали внедряться. Уже к 1970 г. в США эксплуатировалось с тонкослойными отстойниками свыше 50 крупных объектов на водопроводных [3] и канализационных [4] станциях производительностью до 240 тыс. м<sup>3</sup>/сут. В Японии широкое распространение получили тонкослойные отстойники с гофрированными радиальными блоками из полимерных материалов системы УПО производительностью до 110 тыс. м<sup>3</sup>/сут. В 60-е годы в Европе стали применять тонкослойные отстойники при очистке промышленных и бытовых сточных вод, а также питьевых.

К другим не менее важным преимуществам тонкослойных отстойников по сравнению с другими конструкциями сепарационных аппаратов можно отнести простоту конструкции, отсутствие приводов и вращающихся частей, простота в эксплуатации и ремонте.

Применение тонкослойных отстойников по сравнению с полыми обеспечивает стабильность течения жидкости и препятствует возможности возникновения плотностных и температурных циркуляционных течений. В связи с малыми высотами слоев разделяемой смеси в тонкослойных отстойниках существенно уменьшается неблагоприятное влияние таких факторов как наличие градиентов температуры и плотности. Поток в каналах между пластинами, гранулами или в трубах становится ламинарным после небольшого участка стабилизации в начале канала, что благоприятно сказывается на интенсивности процесса отстаивания.

Тонкослойные отстойники рекомендуют для механической очистки производственных сточных вод химической, нефтяной, угольной и других отраслей промышленности. Они могут быть классифицированы по следующим признакам:

- по конструкции наклонных блоков (трубчатые и полочные), устанавливаемых под углом  $45-60^\circ$  (крутонаклонные);
- по режиму работы (циклического и непрерывного действия);
- по наклону полок или труб относительно движения сточной воды (с продольным прямым, обратным или комбинированным наклоном и поперечным наклоном).

Трубчатые секции имеют прямоугольное (квадратное), шестиугольное или круглое поперечное сечение, могут работать с более высокими скоростями по сравнению с полочным, монтируются из отдельных труб или блоков, изготавливаемых индустриально.

Полочные секции имеют сечение в виде прямоугольника, у которого  $B=H$ ; они монтируются из плоских или волокнистых пластин, удобны в эксплуатации и менее материалоемки, чем трубчатые.

На рис. 1.1 и 1.2 показан вид тонкослойного отстойника конструкции Инженерно-внедренческого центра «Инжехим» (г. Казань). Такие отстойники внедрены на ряде предприятий нефтегазохимического комплекса и показали высокую эффективность очистки различных жидкостей от дисперсной фазы [5, 6].

Тонкослойные отстойники циклического действия характеризуются небольшим наклоном блоков; накапливающийся в них осадок удаляется промывкой обратным током осветленной воды и другими способами.

Отстойники непрерывного действия отличаются значительным наклоном блоков, обеспечивающим постоянное удаление выделяющихся загрязнений в зону накопления, в связи с чем не требуется их частая промывка.

В отстойниках с продольным наклоном блоков вода движется: сверху вниз – при прямом наклоне, снизу вверх – при обратном наклоне и попеременно – при комбинированном расположении блоков.

В отстойниках с поперечным наклоном блоков вода движется горизонтально, а блоки наклонены в плоскости, перпендикулярной направлению движения сточной воды.



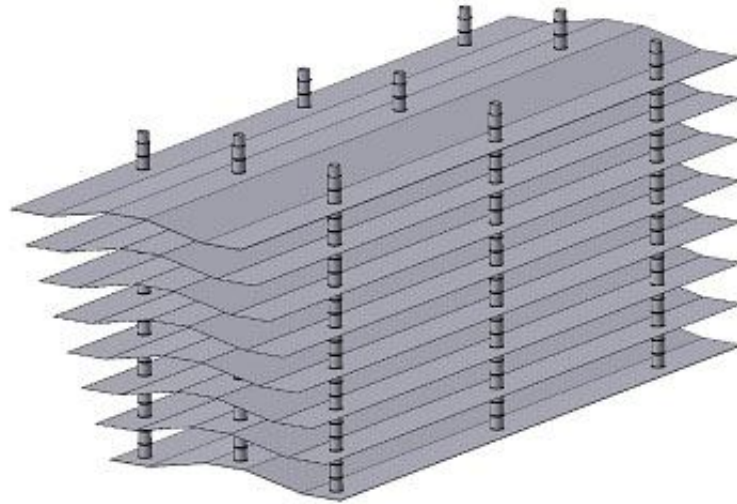


Рис. 1.1. Сепарирующие тонкослойные элементы

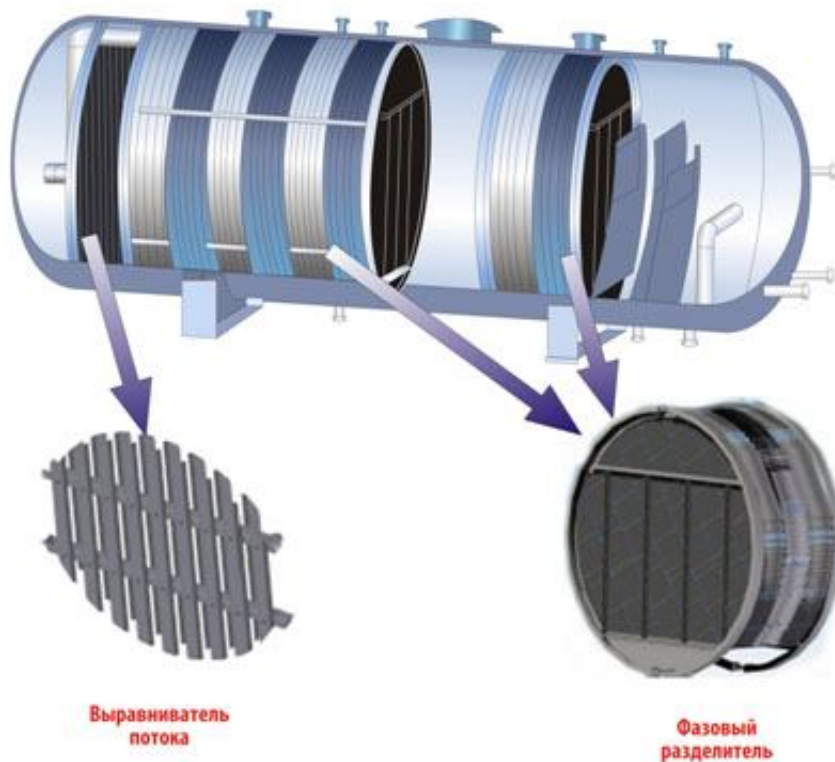


Рис. 1.2. Общий вид тонкослойного отстойника

Выбор типа тонкослойного отстойника определяется в первую очередь характером загрязнений, содержащихся в очищаемой воде.

Отстойники циклического действия (с обратным наклоном блоков) целесообразно применять при осветлении сточной воды от грубодисперсных примесей, концентрация и гидравлическая крупность которых имеют невысокие значения.

Отстойники непрерывного действия с прямым наклоном блоков эффективны при очистке сточных вод, загрязненных преимущественно всплывающими примесями (например, нефтью и нефтепродуктами) и сравнительно небольшим количеством тяжелых оседающих частиц (например, песка).

Напротив, отстойники с обратным наклоном блоков (непрерывного действия) целесообразно применять для очистки сточных вод, в загрязнении которых преобладают оседающие вещества.

Отстойники с комбинированным и поперечным наклоном блоков являются универсальными и пригодны для выделения как всплывающих, так и оседающих примесей.

Практически трубчатые и полочные отстойники по эффективности мало отличаются друг от друга. Близки и технологические показатели отстойников с комбинированным и поперечным наклоном секций. Поэтому та или иная конструкция для конкретных условий применяется на основании технико-экономического расчета.

Тонкослойные отстойники допускают различную компоновку отдельных элементов (распределительной и сборной зон, отстойных секций, осадочной части), что позволяет варьировать в широких пределах строительные размеры сооружений, в целом исходя из местных условий и наличия материалов для тонкослойных блоков.

Исходными данными для расчета тонкослойных отстойников служат:  $Q$  – расход производственной сточной воды,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $u$  – наименьшая гидравлическая крупность, подлежащих содержанию частиц,  $\text{мм}/\text{с}$ ;  $C_1, C_2$  – концентрация взвешенных веществ соответственно в исходной и очищенной воде,  $\text{мг}/\text{л}$ ;  $t$  – продолжительность накопления осадка (или всплывающих примесей);  $P$  – влажность осадка (или всплывающих частиц) перед выпуском из отстойника, %;  $\rho$  – плотность осадка (или всплывающих примесей) при влажности  $P$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Преимущество тонкослойного отстойника перед обычным заключается в меньшей продолжительности отстаивания сточной воды, что достигается разделением общей высоты потока на ряд тонких параллельно работающих слоев. Расчетные параметры и технико-экономические показатели тонкослойных отстойников подлежат уточнению в тех или других производственных условиях.

## 1.2. Модель многоскоростного континуума

В дисперсных многофазных системах, встречающихся при осуществлении различных химико-технологических процессов, в сплошной фазе (жидкости или газе) находится значительное количество дисперсных включений – твердых частиц, жидких капель или газовых пузырей. Точное описание движения фаз такой системы на уровне отдельных дисперсных включений представляется невозможным вследствие большого числа этих включений. К тому же точная информация о движении всех дисперсных включений и сплошной фазы между ними является ненужной, так как на практике интерес представляют только некоторые осредненные величины. Поэтому математическое описание осуществляется при помощи осредненных величин.

Обычно предполагается, что такие системы можно изучать, используя представления механики взаимопроникающих взаимодействующих сплошных сред (континуумов) [7–16]. Применение указанных представлений правомерно только в том случае, если для рассматриваемой многофазной системы существует физически бесконечно малый объем. Физически бесконечно малый объем – объем, размеры которого пренебрежимо малы по сравнению с характерным пространственным масштабом макроскопического течения (то есть масштабом, на котором осредненные параметры многофазной среды существенно изменяются). Данное условие позволяет считать, что осредненные по физически бесконечно малому объему характеристики многофазной среды практически постоянны в пределах этого объема. Число дисперсных частиц, заключенных в физически бесконечно малом объеме, должно быть настолько большим, чтобы осредненные по этому объему характеристики многофазной системы были устойчивы по отношению к изменению объема.

Введение физически бесконечно малого объема позволяет использовать для описания движения фаз многофазной среды характеристики (доли объема, занимаемые каждой из фаз, скорости фаз и т.п.), осредненные по такому объему. Указанные осредненные величины непрерывно изменяются в пространстве, причем во всех точках пространства определены характеристики, относящиеся к каждой из фаз многофазной системы. Тем самым от описания движения фаз на уровне отдельных дисперсных включений можно перейти к осредненному описанию движения фаз многофазной системы. При этом осредненные по физически бесконечно малому объему величины представляют собой осредненные характеристики фаз реальной многофазной системы. Следовательно, введение физически бесконечно малого объема позволяет представить рассматриваемую многофазную среду как совокупность нескольких (по числу фаз) сплошных сред, обладающих физическими

свойствами фаз реальной многофазной среды и непрерывно распределенных в пространстве, занимаемом многофазной средой.

Другое условие, которое обычно предполагается выполненным, заключается в том, что размер неоднородностей в рассматриваемой многофазной системе считается существенно превосходящим молекулярно-кинетические размеры (средние длины свободного пробега молекул, расстояния между молекулами и т.п.), то есть неоднородности содержат очень большое число молекул. Выполнение этого условия позволяет использовать для описания движения отдельных дисперсных включений и окружающей их жидкости (газа) обычные уравнения и методы механики сплошной среды.

Для каждой из фаз, составляющих рассматриваемую многофазную среду (для каждой из взаимодействующих взаимопроникающих сплошных сред), можно определить параметры, характеризующие движение этой фазы – плотность фаз, скорости фаз и т.п.

Согласно этому понятию дисперсная среда типа многофазной эмульсии в несущей жидкости представляется как совокупность непрерывных сред, заполняющих одновременно один и тот же объем и имеющих в каждой точке пространства свою собственную скорость. Для каждой фазы  $i$  вводится приведенная массовая плотность  $\rho_i$ , объемная доля  $\alpha_i$  и скорость фазы  $V_i$ , которые могут меняться от точки к точке, что позволяет описывать изменение числа капель и их скорость движения. Если обычную массовую плотность вещества фазы  $i$  обозначить  $\rho_i^0$ , то получим для  $N$  фазной смеси:

$$\rho_i = \rho_i^0 \alpha_i \quad i = 1 \dots N, \quad \sum_{i=1}^N \alpha_i = 1, \quad i = 1 \dots N, \quad (1.1)$$

(в дальнейшем будем считать, что индекс  $i=1$  относится к несущей, а  $i = 2 \dots N$  – к дисперсным элементам).

Уравнение переноса импульса и массы  $i$ -й фазы записываются в виде:

$$\rho_i \frac{d_i V_i}{dt} = \nabla \sigma_i + \rho_i \bar{F}_i + \sum_{j=1; j \neq i}^m (\bar{P}_{ji} - J_{ji} V_i), \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla(\rho_i V_i) = \sum_{j=0; j \neq i}^m J_{ji} \quad (i = 1, \dots, m). \quad (1.3)$$

где  $\sigma_i$  – тензор напряжения в  $i$ -той фазе;  $\vec{P}_{ji}$  – сила межфазного взаимодействия, отнесенная к единице объема смеси;  $V_i$  – вектор скорости;  $J_{ji}$  – поток массы из  $j$  фазы в  $i$  фазу за счет фазовых переходов;  $\vec{F}_i$  – массовые силы.

Система уравнений гидромеханики многофазных систем (1.2), (1.3) незамкнута. Ее необходимо дополнить выражениями для неизвестных величин  $J_{ij}$ ,  $\sigma_i$ ,  $\vec{P}_{ji}$ ,  $\vec{F}_i$ . Обычно единственной внешней массовой силой является сила тяжести. Тогда  $\vec{F}_i = \vec{g}$ , где  $g$  – ускорение силы тяжести. Нахождение выражений для величин  $J_{ij}$ ,  $\sigma_i$ ,  $\vec{P}_{ji}$  представляет собой сложную проблему. Обычно выражения для указанных величин постулируются. Кроме того, часто используются какие-либо полуэмпирические выражения, полученные путем обобщения экспериментальных данных. Для некоторых конкретных многофазных систем имеются попытки нахождения замыкающих соотношений теоретическим путем. Отметим, что в некоторых случаях, наряду с уравнениями баланса массы и количества движения, необходимо рассматривать также уравнения баланса энергии.

Рассмотрим нестационарные течения многофазной смеси, когда можно пренебречь силами инерции из-за ускорения фаз и их сжимаемостями. Такие течения реализуются при малых, по сравнению со скоростями звука в фазах, скоростях течений и отсутствии резких изменений параметров потока, в частности, когда накладываемые возмущения являются достаточно плавными или неударными, то есть выполняется оценка

$$\rho_i \frac{d_i V_i}{dt} \sim \alpha_i \rho_i^0 V_0 t_0^{-1} \ll \alpha_1 \alpha_2 K_\mu^* V_0, \rho_i^0 \alpha_i g,$$

где  $t_0$  – характерное время изменения параметров. Данная оценка говорит о том, что при течении выполняется равновесие сил давления, межфазных сил и сил тяжести. Для определенности ось  $z$ , параллельную векторам скорости фаз, направим вверх, то есть против сил тяжести. Тогда уравнения одномерного безынерционного движения имеют следующий вид [7]:

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_i V_i}{\partial z} = 0, \quad \sum_i^m \alpha_i = 1, \quad (1.4)$$

$$-\alpha_i \frac{\partial p}{\partial z} - K_\mu^* \alpha_i \alpha_{i+1} (V_1 - V_2) - \rho_1^0 \alpha_i g = 0, \quad (1.5)$$

$$\left( K_{\mu}^* = \frac{9\mu_i}{2r^2} \Psi_a(\alpha_{i+1}) \right).$$

Здесь сила межфазного взаимодействия задана, как в монодисперсной смеси в квазистационарном приближении в соответствии с законом Стокса с учетом степенности частиц, задаваемой коэффициентом  $\Psi_a(\alpha_{i+1}) = (1 - \alpha_{i+1})^{-m}$  ( $m = 3 - 5$ ).

### *Модель дрейфа*

Суммирование уравнений (1.4) дает уравнение сохранения объемного расхода смеси, а суммирование уравнений (1.5) – уравнение равновесия смеси

$$\sum_i^m \alpha_i V_i = W(t), \quad \partial p / \partial z = -\rho g \left( \rho = \sum_i^m \rho_i^0 \alpha_i \right). \quad (1.6)$$

Из уравнения движения фаз нетрудно получить выражение для скорости скольжения фаз

$$W_{i+1,i} = V_{i+1} - V_i = \frac{W_0}{\Psi_a(\alpha_{i+1})}, \quad W_0 = \frac{(\rho_i^0 - \rho_{i+1}^0) g a^2}{9/2 \mu_i}, \quad (1.7)$$

где  $W_0$  называется скоростью дрейфа или витания одиночной частицы. Для газа с частицами  $W_0 < 0$ , а для жидкости с пузырями  $W_0 > 0$ .

Описание нестационарного течения сводится к квазилинейному уравнению первого порядка – уравнению дрейфа:

$$\frac{\partial \alpha_2}{\partial t} + \frac{\partial W_2}{\partial z} = 0, \quad W_2(t, z) = \alpha_2 V_2 = \alpha_2 W(t) + W_0 \frac{\alpha_2 \alpha_2}{\Psi_a(\alpha_2)},$$

которое можно представить в виде

$$\frac{\partial \alpha_2}{\partial t} + W_2'(t, \alpha_2) \frac{\partial \alpha_2}{\partial z} = 0, \quad W_2' = \frac{\partial W_2}{\partial \alpha_2} = W(t) + W_0 \frac{d}{d\alpha_2} J(\alpha_2), \quad J(\alpha_2) = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\Psi_a(\alpha_2)}. \quad (1.8)$$

Функция  $J(\alpha_2)$  называется функцией дрейфа (*drift flux*; G. Wallis, 1969), и она считается известной. Для заданных  $J(\alpha_2)$  и  $W(t)$  уравнение дрейфа позволяет определить  $\alpha_2(t, z)$ . Далее определяется  $W_2(t, z)$  и  $V_2(t, z)$ , затем из (1.7) определяется  $W_{12}$ , с помощью которого находится  $V_1(t, z)$  [7].

Использование приведенных уравнений многоскоростного континуума известно лишь для ограниченного класса задач (например, одномерное моделирование движения газозвесей). Это связано с тем, что в уравнениях математических моделей содержатся члены, учитывающие взаимодействие фаз, определение которых связано с большими трудностями, особенно при решении конкретных производственных задач. Ниже рассматривается приближенная модель сепарации дисперсной фазы [14].

Так как нас интересует ламинарное, бездиссипативное движение, то можно ограничиться первыми двумя законами сохранения, остальные дадут незначительные поправки. Представим балансовые соотношения для массы и импульса по каждой фазе в некотором фиксированном объеме  $V$ , ограниченном поверхностью  $s$ , учитывая обмен с внешней средой и между фазами.

Уравнения для сохранения массы (1.3) примут вид

$$\int_V \frac{\partial \rho_i}{\partial t} dVF = - \int_s \rho_i V_i^n ds + \int_V \sum_{j=1}^N J_{ji} dV, \quad J_{ji} = -J_{ij} = 0, \quad i = 1 \dots N, \quad (1.9)$$

где величина  $J_{ji}$  численно равна массе передаваемого вещества из  $j$  в  $i$  фазу в единице объема, за единицу времени.

Уравнения сохранения импульса (1.3) можно представить в виде

$$\int_V \frac{\partial(\rho_i V_i)}{\partial t} dV = - \int_s \rho_i V_i V_i^n ds + \int_s \sigma_i^n ds + \int_V \rho_i g_i + \int_V \sum_{j=1}^N P_{ji} dV, \quad i=1 \dots N, \quad (1.10)$$

$$P_{ji} = -P_{ij}, \quad P_{ii} = 0,$$

где тензор  $\sigma_i^n$  характеризует внешние силы, действующие на поверхность рассматриваемого объема; вектор  $g_i$  характеризует внешние объемные силы, в нашем случае это силы гравитации; вектор  $P_{ji}$  характеризует интенсивность обмена импульсом между фазами, он численно равен импульсу передаваемому из  $j$  в  $i$  фазу в единице объема, за единицу времени.

Следуя методам механики сплошной среды, воспользуемся теоремой Остроградского-Гаусса для получения дифференциальных уравнений модели процессов переноса

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla_k (\rho_i V_i^k) = \sum_{j=1}^N J_{ji}, \quad i=1 \dots N, \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial (\rho_i V_i)}{\partial t} + \nabla_k (\rho_i V_i^k V_i) = \nabla_k \sigma_i^k + \rho_i g + \sum_{j=1}^N P_{ji}, \quad i=1 \dots N, \quad (1.12)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения (индекс  $k$  означает суммирование по координатам).

Для решения полученных уравнений удобно использовать понятие вектора потока объемной доли фазы  $X_i$ , который определяется как  $X_i = V_i \alpha_i$ , тогда, учитывая (1.1), можно получить

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \nabla_k X_i^k = \frac{1}{\rho_i} \sum_{j=1}^N J_{ji}, \quad i=1 \dots N, \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} + \nabla_k (X_i^k V_i) = \nabla_k \sigma_i^k + \alpha_i g + \frac{1}{\rho_i} \sum_{j=1}^N P_{ji}, \quad i=1 \dots N. \quad (1.14)$$

Использование данной системы уравнений рассмотрено в следующих разделах.

### 1.3. Уравнения для эмульсий (бесстолкновительная модель)

Система уравнений (1.13), (1.14) может описывать достаточно широкий спектр дисперсных смесей. Вид получаемых уравнений существенно зависит от типа дисперсных составляющих (суспензия, эмульсия, газовые взвеси, пузырьковые среды и т.п.) поскольку они содержат значительные различия в описании поверхностных сил, в характере межфазного взаимодействия и в особенностях движения. Для успешного применения уравнений необходимо конкретизировать вид тензора  $\sigma_i^k$ , характеризующего внешние поверхностные силы, а также параметры межфазного обмена  $J_{ji}$ ,  $P_{ji}$ .



Если не учитывать межфазный обмен массой и импульсом, что справедливо для малых значений объемных долей капель, такую модель называют бесстолкновительной [7, 8]. Тогда для капель эмульсий можно считать что:

а) граничные силы на поверхности граничных стенок аппарата мало влияют на характер их движения;

б) внешние массовые силы – это силы гравитационного притяжения;

в) фазы взаимно нерастворимы, т.е. межфазный массоперенос отсутствует;

г) дисперсная фаза состоит из недеформируемых сферических капель радиуса  $r_i$ , с небольшими объемными долями  $\alpha_i \ll 1$ ;

д) эффектами вращения и деформации капель можно пренебречь;

е) эффекты столкновения, слипания, дробления также не учитываются;

ж) давление для всех фаз одинаково (баротропность системы).

В работах [7, 8] показано, что при данных допущениях законы сохранения могут быть представлены в следующем виде

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \nabla_k X_i^k = 0, \quad i=1 \dots N, \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} + \nabla_k (X_i^k V_i) = -\frac{\alpha_i \nabla P}{\rho_i^0} + \frac{F_{1i}^\mu}{\rho_i^0} + \alpha_i g, \quad i=2 \dots N, \quad (1.16)$$

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} + \nabla_k (X_1^k V_1) = -\frac{\alpha_1 \nabla P}{\rho_1^0} - \frac{1}{\rho_1^0} \sum_{j=2}^N F_{1j}^\mu + \alpha_1 g, \quad (1.17)$$

где  $F_{1i}^\mu$  – сила трения для малых значений числа Рейнольдса между дисперсной фазой  $i$  и несущей жидкостью, рассчитываемая по Стоксу

$$F_{1i}^\mu = \alpha_1 \alpha_i K_{1i}^\mu (V_i - V_1), \quad K_{1i}^\mu = \frac{9\mu_1}{2r_i^2} \psi(\alpha_d) \Phi_i. \quad (1.18)$$

Здесь функция  $\Phi_i$  учитывает циркуляцию жидкости в капле по Адамару-Рыбчинскому

$$\Phi_i = \frac{3\mu_i + 2\mu_1}{3\mu_i + 3\mu_1}, \quad (1.19)$$

а функция  $\psi(\alpha_d)$  учитывает стесненность движения капель в дисперсной среде. Для этой функции при малых стесненностях  $\alpha_d$  рекомендуется выражение [7]

$$\psi(\alpha_d) = (1 - \alpha_d)^{-n}, \quad n \approx 5, \quad \alpha_d = \sum_{i=2}^N \alpha_i. \quad (1.20)$$

В данной модели учитывается взаимодействие только капель с несущей жидкостью, но частицы этой жидкости взаимодействуют и между собой. Это взаимодействие, связанное с вязкостью жидкости, можно учесть обычным образом [16], тогда уравнение (1.14) изменится и получит вид

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} + \nabla_k (X_1^k V_1) = -\frac{\alpha_1 \nabla P}{\rho_1^0} - \frac{1}{\rho_1^0} \sum_{j=2}^N F_{1j}^\mu + \alpha_1 g + \frac{\mu_1 \alpha_1 \nabla^2 V_1}{\rho_1^0}, \quad (1.21)$$

здесь  $\nabla^2$  – оператор Лапласа. Полученная система уравнений математической модели динамики движения многофазных эмульсий (1.15), (1.16), (1.21) является аналогом уравнения непрерывности (неразрывности потока) и уравнений Навье-Стокса для сплошных сред.

Используем приведенную систему уравнений для расчета движения капель жидкости одинакового радиуса  $r$  в горизонтальном ламинарном потоке несущей жидкости вдоль координаты  $x$ . Пусть в начале рабочей области объемная доля капель меняется вдоль координаты  $z$  по заданному закону  $\alpha_2(0, z)$ , а скорости капель и жидкости имеют только горизонтальную составляющую, заданной общей функцией  $U(0, z)$ . Задача заключается в нахождении объемных долей капель и скоростей в рабочей области аппарата, после установления стационарного режима течения. Даже при учете стационарности уравнения (1.15) – (1.17) остаются достаточно сложными для аналитического решения, и приходится использовать добавочные упрощения. Если расписать производные и использовать выражение (1.15), то можно представить систему уравнений в следующем виде

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \nabla_k (\alpha_i V_i^k) = 0, \quad i=1 \dots N, \quad (1.22)$$

$$\rho_1^0 \alpha_1 \frac{dV_1}{dt} = -\alpha_1 \nabla P - \sum_{j=2}^N F_{1j}^\mu + \rho_1^0 \alpha_1 g, \quad (1.23)$$

$$\rho_i^0 \alpha_i \frac{dV_i}{dt} = -\alpha_i \nabla P + F_{1i}^\mu + \rho_i^0 \alpha_i g \quad i=2 \dots N, \quad (1.24)$$

где  $\frac{dV_i}{dt}$  является субстанциональной производной от скорости фазы  $V_i$

$$\frac{dV_i}{dt} = \frac{\partial V_i}{\partial t} + V_i^k \nabla_k V_i. \quad (1.25)$$

Первое допущение рассматривается в работе [8], где автор обосновывает предположение, что для устоявшегося режима движения частиц при малых скоростях и близких плотностях можно принять субстанциональные производные от скоростей равными нулю (безынерционная модель).

Второе допущение заключается в предположении, что горизонтальные составляющие скоростей капель и несущей жидкости одинаковы. Это предположение связано с тем, что в горизонтальном направлении на обе фазы действуют силы трения, которые достаточно быстро выравнивают скорости фаз. Время релаксации оценивается соотношением  $t = \frac{2r^2 \rho_0}{9\mu} \approx 10^{-2}$  с.

Третье приближение связано с малым влиянием капель на скорость несущей фазы в вертикальном направлении. Поэтому будем считать, что вертикальная составляющая несущей фазы равна нулю.

Сделанные предположения позволяют упростить систему уравнений (1.22) – (1.24). Обозначим через  $U(x, z)$  горизонтальную составляющую скорости капли, а через  $V(x, z)$  – вертикальную. Тогда уравнения примут вид:

$$\frac{\partial(U(1-\alpha_2))}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial(U\alpha_2)}{\partial x} + \frac{\partial(V\alpha_2)}{\partial z} = 0, \quad (1.26)$$

$$F_{12}^\mu + \alpha_1 \alpha_2 g (\rho_2^0 - \rho_1^0) = 0. \quad (1.27)$$

Индексы: 1 – сплошная фаза; 2 – дисперсная фаза.

В такой модели изменение скорости капли происходит только из-за изменения стесненности, которая влияет на силу трения.

Из соотношений (1.26), (1.27) получается выражение для вертикальной составляющей поля скоростей капли [17–19]

$$V_2 = \frac{2r^2 g (\rho_1^0 - \rho_2^0)}{9\mu_1 \Phi \Psi(\alpha_2)}. \quad (1.28)$$

Используем граничные условия  $\alpha_2(0, z)$  и  $U(0, z)$  в уравнении (1.26) и получим

$$U(x, z) = \frac{U(0, z)(1 - \alpha_2(0, z))}{1 - \alpha_2(x, z)}, \quad (1.29)$$

$$U(0, z)(1 - \alpha_2(0, z)) \frac{\partial \left( \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} \right)}{\partial x} + A \frac{\partial \left( \alpha_2(1 - \alpha_2)^5 \right)}{\partial z} = 0, \quad (1.30)$$

где  $A = \frac{2r^2 g (\rho_1^0 - \rho_2^0)}{9\mu_1}$ .

Согласно [7, 8], уравнение (1.30) является однородным квазилинейным уравнением первого порядка в частных производных, оно имеет неявное аналитическое решение, получаемое путем исключения параметра  $P$  из уравнений

$$\alpha_2(x, z) = \alpha_2(0, P),$$

$$x(1 - \alpha_2(x, z))(1 - 6\alpha_2(x, z))A = \int_P^z U(0, \lambda)(1 - \alpha_2(0, \lambda))d\lambda. \quad (1.31)$$

На основе приведенной выше математической модели разработаны программы для ЭВМ [17–24], позволяющие рассчитывать траектории движения капель для различных гидродинамических условий и физических характеристик сред.

#### 1.4. Численное исследование структуры потока и модернизация гравитационных отстойников

Практически во всех аппаратах, используемых в химической технологии, водоподготовке и очистке сточных вод, имеют место зоны циркуляции, которые являются застойными и снижают эффективность проводимых процессов. Однородность поля скорости в гравитационных отстойниках необходима для того, чтобы степень разделения была максимальной, что обеспечивается одинаковым временем пребывания различных элементарных объемов среды в аппарате, которое достигается при условии однородности поля скорости во всей зоне разделения. Общеизвестно, что поперечная неоднородность поля скорости, продольное перемешивание, наличие циркуляционных зон снижают эффективность аппаратов разделения, поэтому необходимо стремиться создавать в аппарате как можно более однородное поле скорости, ликвидировать циркуляционные зоны или по мере возможности минимизировать их объем, уменьшить продольное перемешивание.

Первопричиной возникновения этих циркуляционных зон фактически является многократное отличие диаметра входной трубы от диаметра аппарата. Действительно, если среда движется вдоль длинной трубы постоянного сечения, то на определенном расстоянии от входного участка течение становится установившимся, и никаких зон циркуляции не наблюдается. Резкое расширение канала приводит к возникновению отрывного течения, сопровождающегося образованием циркуляционной зоны в периферийной области. Классическим примером, иллюстрирующим этот факт, является течение в диффузоре (рис. 1.3).

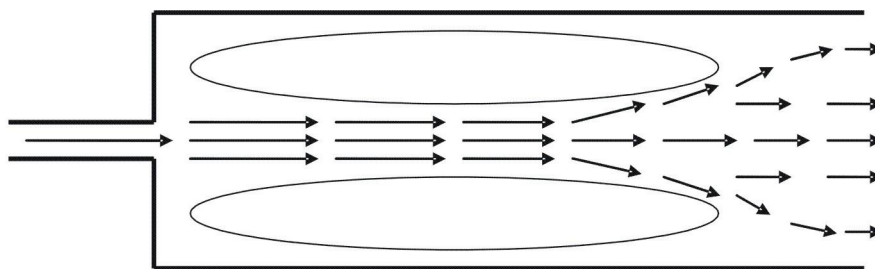


Рис. 1.3. Течение в канале с внезапным расширением (диффузор с углом  $90^\circ$ ).

Аналогичная картина наблюдается в промышленных аппаратах, например, гравитационных отстойниках. Вход в аппарат представляет собой резкое расширение канала, сопровождаемое отрывом течения. Очевидно, что в

этом случае формируется циркуляционное течение в периферии от входного отверстия. Из этого следует важный вывод: изменяя способ, направление и геометрию ввода среды в аппарат, мы можем изменять размеры и геометрию циркуляционных течений, используя рабочий объем аппарата более эффективно.

Поэтому необходимо исследовать влияние места и направления ввода исходной среды на размеры и геометрию возникающих при этом циркуляционных зон.

Проведение подобных исследований экспериментальным путем является весьма затратным по времени и финансовым средствам решением, поэтому представляется целесообразным математическое моделирование течения жидкости. Мы провели такое математическое моделирование с использованием программного комплекса PHOENICS [25].

Исследованные геометрии ввода и вывода представлены на рисунках, на которых также изображены рассчитанные векторные поля скоростей.

В качестве рабочей среды при моделировании мы взяли воду. Среднерасходная скорость, отнесенная к полному поперечному сечению аппарата, составляла 5 мм/с, диаметр аппарата равен 2 м, все остальные размеры вычерчены в пропорции.

Рассматривалось стационарное течение в двумерном приближении с использованием  $K-\epsilon$  модели турбулентности в модификации Кена и Чима.

Постановка граничных условий следующая.

На входе задавали однородный профиль скорости и начальные значения параметров турбулентности  $K$  и  $\epsilon$ . На выходе задавали давление. На твердых поверхностях задавали встроенные в PHOENICS граничные условия для твердой стенки путем задания пристеночных функций, выражающих логарифмический профиль скорости.

Получены следующие результаты, которые визуализированы на рисунках с помощью векторов [24, 26]. На этих рисунках направление изображенного вектора совпадает с направлением вектора скорости. Длина изображенного вектора связана с абсолютной величиной скорости, но для наглядности представления здесь пропорциональность между этими двумя величинами не выдерживалась (в противном случае длины векторов в определенных областях были бы слишком малыми для их наглядного визуального представления).

Вначале рассмотрим наиболее типичный ввод исходной среды: через боковой штуцер поперек продольной оси аппарата (рис. 1.4). Из рисунка видно, что подобный ввод исходной среды приводит к формированию циркуляционной зоны, расположенной по бокам от входного отверстия. Ввиду того, что эта циркуляция занимает значительный объем аппарата, нами были предприняты попытки уменьшить его конструктивными способами. На рис. 1.5

мы видим предыдущий аппарат, в который добавлена поперечная перегородка. Визуализация результатов расчета показывает, что этот прием не позволяет кардинальным образом решить проблему. Поэтому следующим объектом исследования стал аппарат, точка ввода исходной среды в котором смещена (рис. 1.6, 1.7). Мы видим, что такое смещение приводит лишь к увеличению зоны циркуляции, расположенной в тыльной части аппарата. Поэтому данный прием не дает желаемого результата.

В качестве другой возможности расположения входа рассматривался вариант ввода среды через длинный патрубок в глубину рабочего объема аппарата (рис. 1.8). Этот вариант позволяет сосредоточить всю область циркуляции с одной стороны по отношению к плоскости ввода – а именно, в тыльной части аппарата. Смещение плоскости ввода в продольном направлении (рис. 1.9) картины течения существенным образом не изменяет, увеличивая лишь объем области циркуляции.

Другой типичный способ ввода исходной среды состоит во введении ее в продольном направлении через боковой штуцер, расположенный по оси аппарата (рис. 1.10). Этот вариант представляет собой внезапное расширение канала, в результате которого формируется зона циркуляции в периферийной части, поэтому данный вариант не является рациональным.

Модернизация предыдущего способа путем добавления второй точки ввода (рис. 1.11) позволяет сосредоточить зону циркуляции в одной половине периферийной части.

Наконец, наиболее рациональный способ ввода среди рассмотренных нами представлен на рис. 1.12. Здесь исходная среда вводится через длинный патрубок в направлении, противоположном основному направлению движения среды в аппарате. Поток отражается от стенки аппарата и формируется достаточно однородное поле скорости.

Смещение точки ввода вдоль аппарата приводит к возрастанию зоны циркуляции, поэтому смещение точки ввода в продольном направлении не является рациональным.

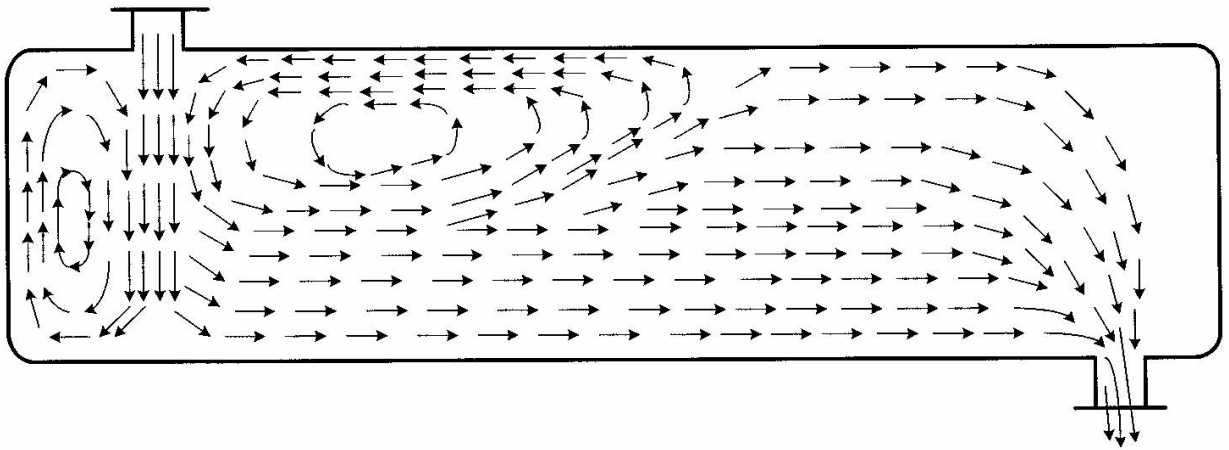


Рис. 1.4. Ввод среды через боковой штуцер поперек продольной оси аппарата

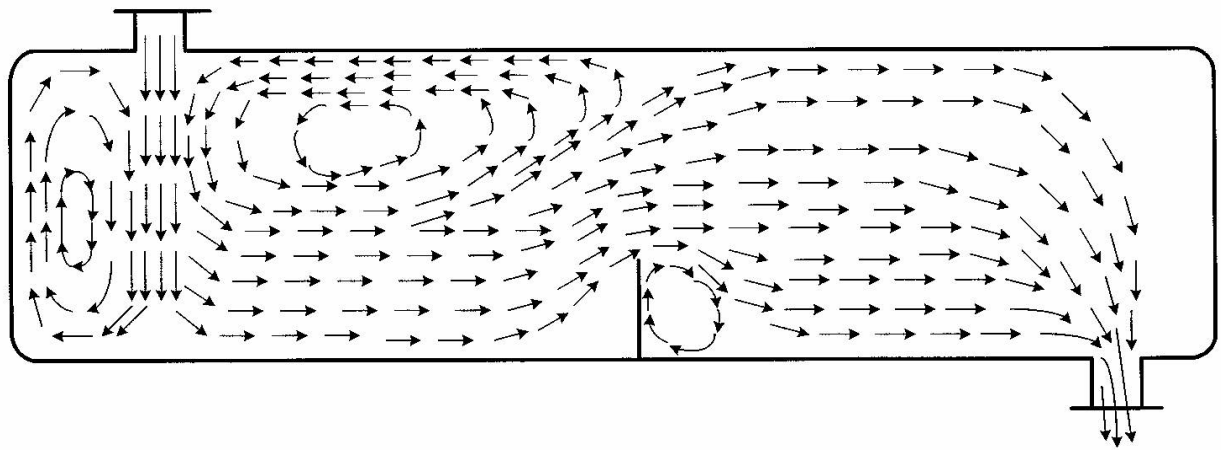


Рис. 1.5. Ввод среды через боковой штуцер поперек продольной оси аппарата с поперечной перегородкой

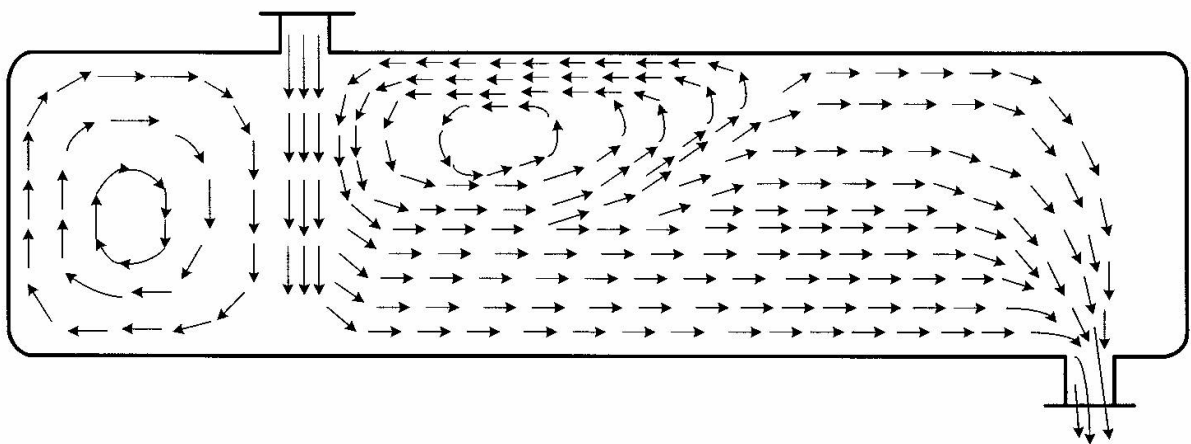


Рис. 1.6. Ввод среды через боковой штуцер поперек продольной оси аппарата со смещением вдоль продольной оси



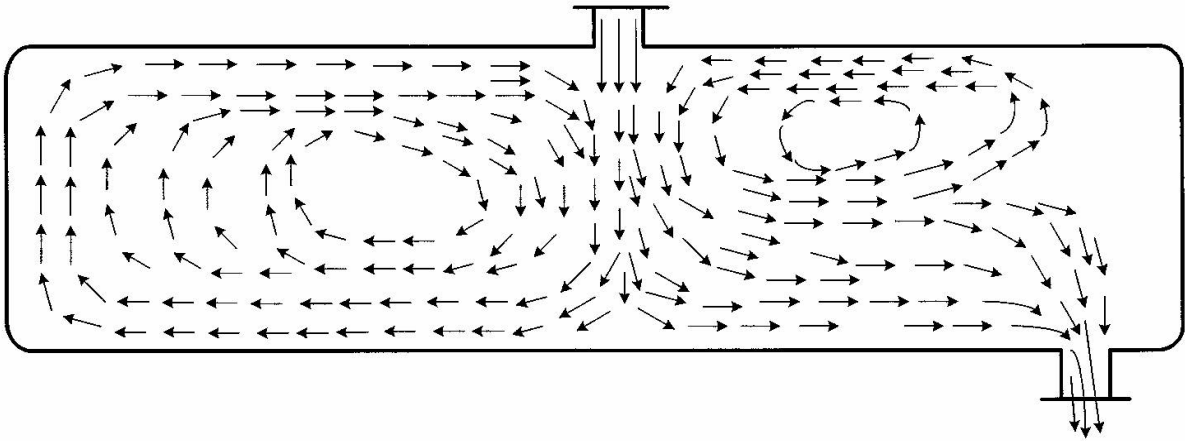


Рис. 1.7. Ввод среды через боковой штуцер поперек продольной оси аппарата с большим смещением вдоль продольной оси

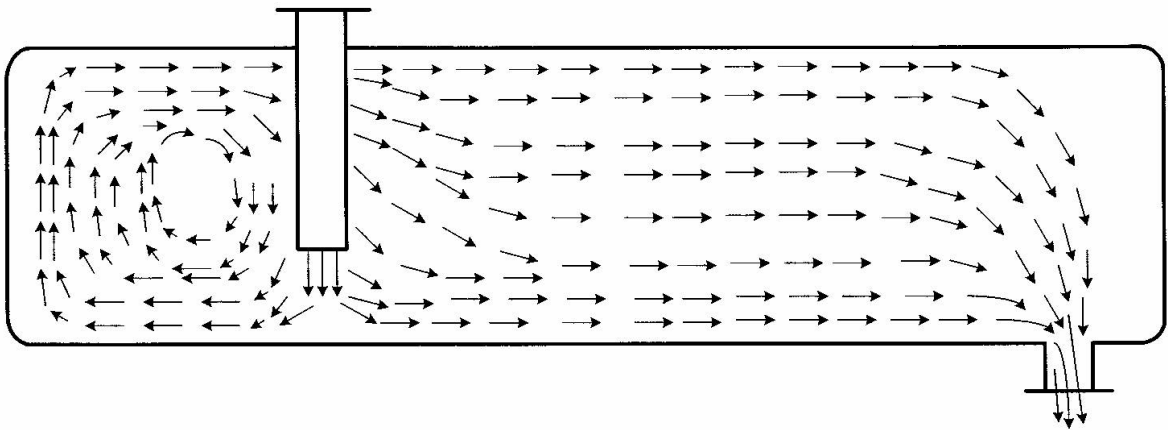


Рис. 1.8. Ввод среды через длинный боковой патрубок поперек продольной оси аппарата

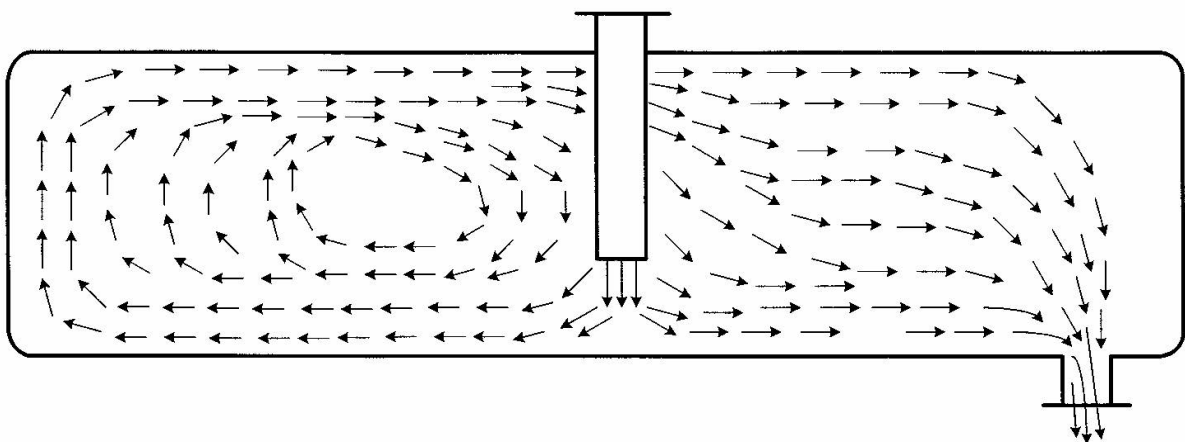


Рис. 1.9. Ввод среды через длинный боковой патрубок поперек продольной оси аппарата со смещением по оси

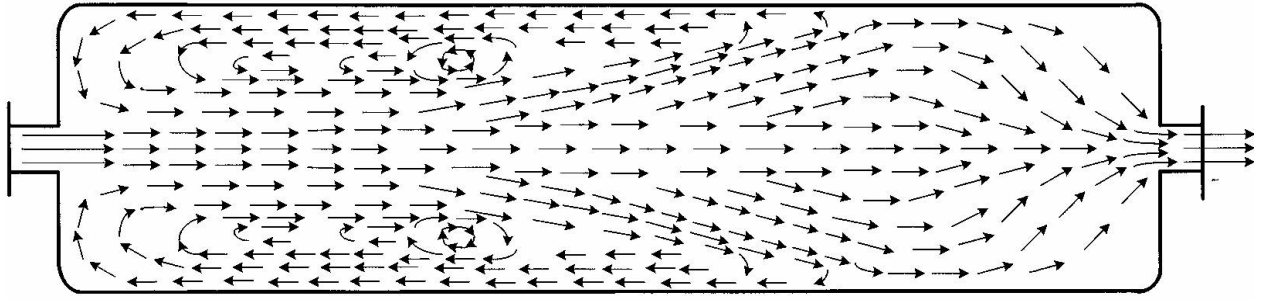


Рис. 1.10. Ввод среды в продольном направлении через боковой штуцер, расположенный по оси аппарата

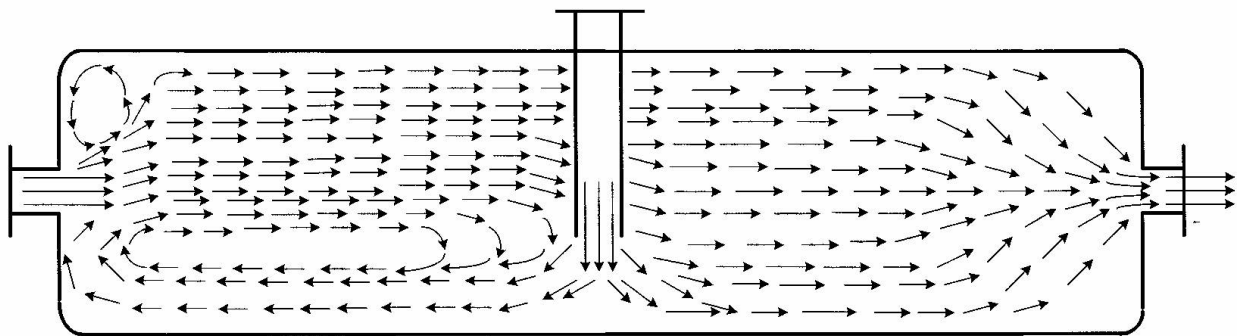


Рис. 1.11. Ввод среды в продольном направлении через боковой штуцер, расположенный по оси аппарата, с добавлением второй точки ввода

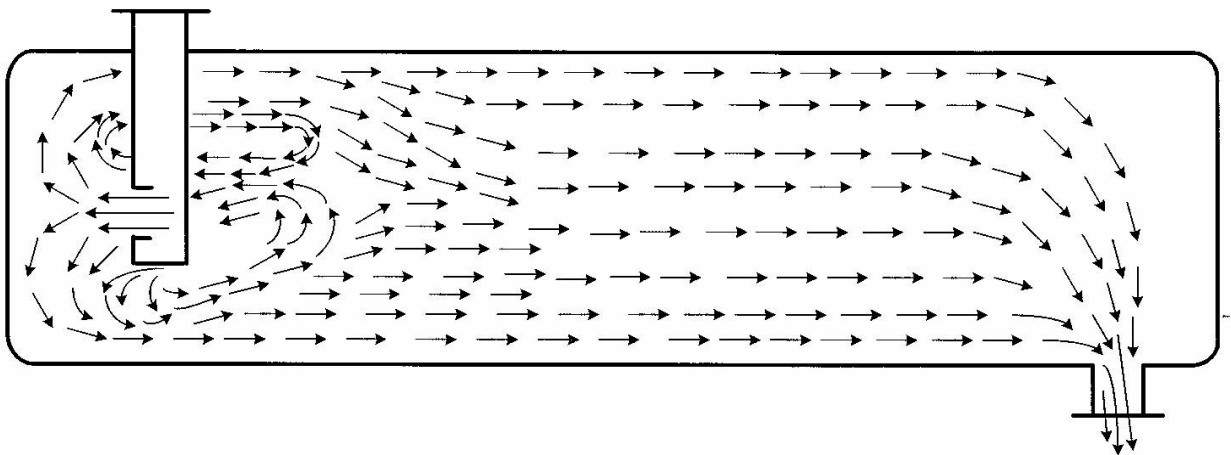


Рис. 1.12. Ввод среды через длинный патрубок в направлении, противоположном основному направлению движения среды в аппарате

Таким образом, наилучшим способом ввода исходной среды является введение его через длинный патрубок в глубину основного объема аппарата в непосредственной близости к боковой стенке в направлении, противоположном основному направлению движения среды в аппарате, как это показано на рис. 1.12.

Известно, что установка проницаемых (например, перфорированных, сетчатых и пр.) перегородок позволяет существенно снизить степень неоднородности поля скорости за этими перегородками.

Вместе с тем, следует иметь в виду, что они, создавая дополнительное гидравлическое сопротивление, увеличивают затраты энергии на перекачку сред, поэтому необходимо определиться с рациональным значением гидравлического сопротивления перегородки. Если определенное значение гидравлического сопротивления перегородки обеспечивает однородность поля скорости, то нет необходимости создавать более высокое гидравлическое сопротивление.

Методом исследования выбран расчет поля скорости также с использованием программного комплекса PHOENICS.

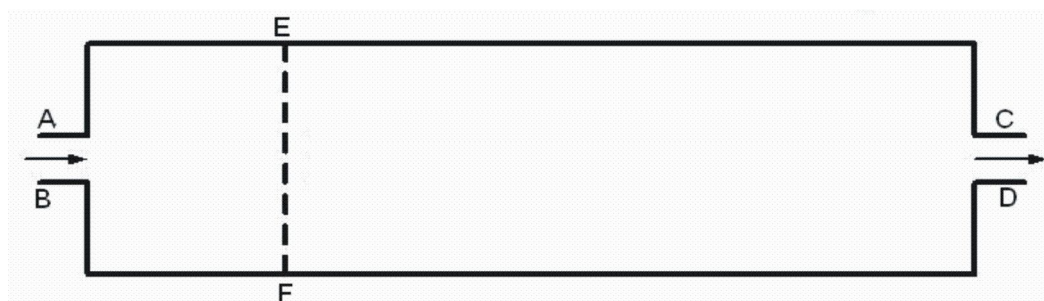


Рис. 1.13. Течение в аппарате с проницаемой поперечной перегородкой: АВ – вход потока, CD – выход потока, EF – поперечная перегородка

Геометрия двумерной расчетной области изображена на рис.1.13. На расстоянии 1 м от входа установлена поперечная перегородка с определенным коэффициентом сопротивления (остальные размеры даны в пропорции).

Расчетная область покрывалась неравномерной регулярной расчетной сеткой  $35 \times 75$  со сгущением к границам и твердым поверхностям. В результате численного решения уравнений движения по всей расчетной области получали поля следующих искомых функций: скорости, давления, кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации. В общей сложности было просчитано 25 различных вариантов с различными значениями коэффициента сопротивления  $\xi$ . При значениях  $\xi < 4,9$  наблюдается зона циркуляции за перегородкой, при этом направление циркуляции такое, что скорость ближе к оси симметрии направлена в прямом продольном направлении основного потока, а у стенки – в обратном направлении. При  $\xi > 4,9$  зона циркуляции за перегородкой не наблюдается, а зона циркуляции перед перегородкой есть.

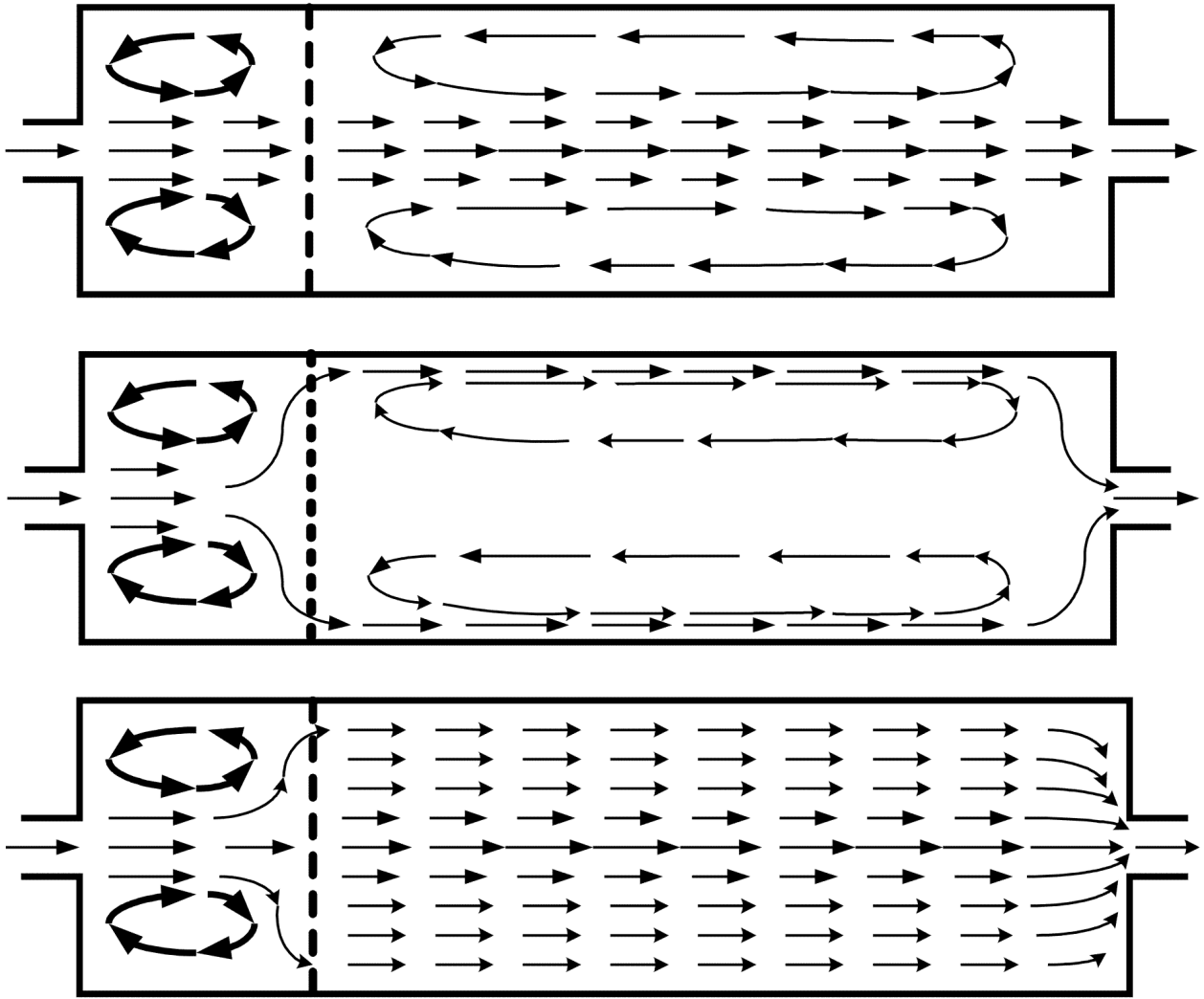


Рис. 1.14. Структура потока в аппарате, снабженном проницаемой поперечной перегородкой с коэффициентом сопротивления: а –  $\xi < 4,9$ ; б –  $\xi > 5,9$ ; в – при  $4,9 < \xi < 5,9$  [5]

Такая картина сохраняется практически неизменной в интервале  $4,9 < \xi < 5,9$ . При  $\xi > 6$  картина течения усложняется, и возможны течения с возникновением зоны циркуляции за перегородкой в обратном направлении, то есть скорость ближе к стенке направлена в прямом продольном направлении, а ближе к оси симметрии – в противоположном направлении. Это связано с тем, что высокое гидравлическое сопротивление перегородки отбрасывает жидкость к стенке, в результате формируется обращенная зона циркуляции за перегородкой. В любом случае, высокое сопротивление перегородки является негативным фактором, так как увеличивает затраты на перемещение сред и создание избыточного давления. По этой причине нецелесообразно поднимать гидравлическое сопротивление выше той, при которой наблюдается течение без зоны циркуляции за перегородкой. Поэтому рациональным значением коэффициента гидравлического сопротивления является  $\xi = 4,9$ . Однако на

практике невозможно достичь ровно такого значения  $\xi$  ввиду наличия различных погрешностей изготовления, измерения и расчета. На практике реальное значение коэффициента сопротивления должно лежать в интервале от 4,9 до 5,9.

Рассмотренные технические решения по выравниванию поля скорости в отстойниках были использованы при модернизации промышленных аппаратов, оборудованных тонкослойными сепарирующими элементами [5, 6, 14, 24].

Получены положительные результаты по отделению свободной воды из жидких углеводородных смесей, а также очистке воды от нефтепродуктов (глава 6).

### Литература к первой главе

1. **Покровский В.Н.** Очистка сточных вод тепловых электростанций / В.Н. Покровский, Е.П. Аракчеев. – М.: Энергия, 1980.
2. **Гомеля К.** Доклад на международной ассоциации по проблемам водоснабжения / К. Гомеля. – Франция: Брайтон, 1974.
3. **Livingston A.** LWSW / A. Livingston. 1970. – № 6.
4. **Renof S.** Australian Chemical Eng. / S. Renof. 1972. – V 13. – № 3.
5. **Лаптев А.Г.** Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике: Пособие к расчету аппаратов / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Издательство Казанского Университета, 2008.
6. **Лаптев А.Г.** Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006.
7. **Нигматуллин Р.И.** Основы механики гетерогенных сред / Р.И. Нигматуллин. – М.: Наука, 1978.
8. **Нигматуллин Р.И.** Динамика многофазных сред / Р.И. Нигматуллин. – М.: Наука, 1987.
9. **Deen N.G.** Numerical Simulation of the Gas-Liquid Flow in a Cross-sectioned Bubble Column / N.G. Deen, T. Solberg, B.H. Hjertager // 14th Int. Congr. of Chem. and Process Eng.– Praha. – Aug. 27–13. 2000. – p. 1–18.
10. **Jakobsen H.A.** Modeling of vertical bubble-driven flows / H.A. Jakobsen, B.H. Sannaes, S. Greckott, H.F. Svendsen // Ind. Chem. Res. – 1997. – 36. – p. 4052–4074.
11. **Markatos N.C.** Mathematical modelling of single and two-phase flow problems in the process industries / N.C. Markatos // Revue de l'Institut Frangais du Pe'trole. – 1993. – v.48. – № 6. – p. 631–662.
12. **Sato Y.** Liquid velocity distribution in two-phase bubble flow / Y. Sato, K. Sekoguchi // Int. J. Multiphase Flow. – 1975. – v.2. – p. 79.

13. **Hewitt G.F.** Multiphase science and technology / G.F. Hewitt // Washington–N.J.–London, Hemisphere Publishing Corporation. – 1987.

14. **Фарахов М.И.** Сепарация дисперсной фазы из жидких углеводородных смесей в нефтепереработке и энергосбережение / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев, И.П. Афанасьев. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005.

15. **Лаптев А.Г.** Модели переноса и эффективность жидкостной экстракции / А.Г. Лаптев. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005.

16. **Протоdjяконов И.О.** Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость-твердое тело / И.О. Протоdjяконов. – Л.: Химия. 1987.

17. **Фарахов М.И.** Моделирование разделения двухфазных сред в горизонтальном динамическом отстойнике / М.И. Фарахов, И.Х. Садыков, С.А. Казанцев, И.П. Афанасьев // Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 1998. – С. 86–93.

18. **Фарахов М.И.** Моделирование течения двухфазных сред / М.И. Фарахов, И.Х. Садыков, С.А. Казанцев, И.П. Афанасьев // Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 1998. – С. 211–219.

19. **Фарахов М.И.** Расчет течений жидких дисперсных сред / М.И. Фарахов, И.Х. Садыков, С.А. Казанцев, И.П. Афанасьев // Математические методы в технике и технологиях: Сб. тр. XII междунар. науч. конф. – Смоленск, 2001. – т. 3. – С. 34–36.

20. **Фарахов М.И.** Численное моделирование всплытия и осаждения капель в жидкости / М.И. Фарахов, И.Х. Садыков, С.А. Казанцев, И.П. Афанасьев // Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 1998. – С. 70–75.

21. **Фарахов М.И.** Математическое моделирование процесса разделения двухфазных жидких смесей в динамических сепараторах / М.И. Фарахов, И.П. Афанасьев, И.Х. Садыков, С.А. Казанцев // Нефтехимия–99: Тез. докл. V–й конф. по интенсификации нефтехимических процессов. – Нижнекамск, 1999. – т. 2. – С. 166–168.

22. **Фарахов М.И.** Моделирование движения капель в отстойниках / М.И. Фарахов, И.Х. Садыков, С.А. Казанцев, И.П. Афанасьев // Массообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 2001. – С. 219–224.

23. **Афанасьев И.П.** Энергосбережение в промышленной теплотехнологической установке при получении компонентов нефтяных топлив. Дис. ... канд. техн. наук. / И.П. Афанасьев, – Казань: КГЭУ, 2005.

24. **Фарахов М.И.** Энергоресурсосберегающие модернизации установок разделения и очистки газов и жидкостей на предприятиях нефтегазохимического комплекса. Дис. ... д-р техн. наук. / М.И. Фарахов, – Казань: КГТУ, 2009.

25. Documentation for PHOENICS. 2000 // CYFV Ltd. Wimbledon London.  
Электронный ресурс [www.cham.co.uk](http://www.cham.co.uk)

26. **Фарахов М.И.** Численное исследование структуры потока и модернизация гравитационных отстойников / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев // Вода: химия и экология. – 2008. – №2. – С. 36-40.

## ГЛАВА 2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТУРБУЛЕНТНОГО ПЕРЕНОСА ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ЖИДКОСТЯХ

*А.Г. Лантес, М.М. Башаров*

Различают два вида жидких дисперсных смесей: суспензии – смеси жидкости с твердыми частицами; эмульсии – смеси жидкости с каплями другой жидкости. Суспензии в зависимости от размеров твердых частиц (в мкм) условно подразделяют на грубые (более 100), тонкие (0,5–100) и мути (0,1–0,5). В эмульсиях размеры дисперсной фазы (капель) могут находиться в широких пределах. Многие эмульсии под действием силы тяжести расслаиваются, однако если размеры капель менее 0,5 мкм эмульсии становятся устойчивыми.

Процессы разделения суспензий (осаждением, фильтрованием, центрифугированием и другими методами) являются составной частью производств в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, угольной промышленности и водоподготовки на ТЭС. Поэтому актуальной задачей является разработка теоретических подходов к расчету аппаратов разделения дисперсных сред.

#### 2.1. Оценка размеров частиц

Сепарация дисперсной фазы из суспензий или эмульсий может происходить в результате диффузионного, гравитационного, инерционного и турбулентного осаждения. Ниже рассмотрена математическая модель, которая учитывает диффузионный и турбулентный механизмы.

Гидродинамика взвешенных частиц в турбулентной среде отличается гораздо большей сложностью и интенсивностью, чем в ламинарной. Это обусловлено тем, что частицы реагируют на беспорядочные турбулентные пульсации среды и совершают под их влиянием пульсационные (колебательные) движения относительно несущих их молей и беспорядочные перемещения вместе с молями среды. Расчеты показывают, что только достаточно крупные частицы (более 3–5 мм, в зависимости от гидродинамических условий среды и плотностей взаимодействующих фаз) не участвуют в турбулентных пульсациях среды. Для более мелких частиц при моделировании гидродинамических процессов в многофазных системах турбулентное пульсационное движение частиц необходимо учитывать.

Для объяснения механизма и расчета скорости этого вида осаждения, называемого турбулентно-инерционным, рассматривается ряд теоретических



моделей [1–9]. В зависимости от принятого основного механизма различают: свободно-инерционные модели, в основу которых положена концепция свободного инерционного выброса частиц из пристенных турбулентных вихрей; конвективно-инерционные, которые связывают процесс осаждения с инерционными эффектами при вторжении крупномасштабных вихрей в пограничный слой; подъемно-миграционные, связывающие осаждение с их подъемной миграцией и инертностью; эффективно-диффузионные, исходящие из предположения, что в пристеночной области коэффициент турбулентной диффузии частиц выше коэффициента турбулентной диффузии несущей среды за счет инертности и другие, менее четко выраженные модели.

Одна из концепций свободного инерционного движения частиц из турбулентного потока к стенке сводится к утверждению, что в пристеночной области турбулентного потока имеет место инерционный выброс частиц из несущих их турбулентных вихрей в направлении стенки. Вблизи ламинарной прослойки (т.е. при приближении к вязкому подслою) турбулентные вихри притормаживают свое движение до нуля, а взвешенные частицы в силу инерции продолжают свой путь через заторможенный слой вплоть до стенки. Длина свободного инерционного пробега частицы равна  $l = v_{po} \tau_p$ , где  $v_{po}$  – начальная скорость движения частицы, принимается равной скорости турбулентных пульсаций  $v_0$ ,  $\tau_p$  – время релаксации частицы:

$$\tau_p = \frac{\rho_{\text{ч}} d_{\text{ч}}^2}{18\mu_{\text{ж}}}, \quad (2.1)$$

где  $\rho_{\text{ч}}$  – плотность частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $d_{\text{ч}}$  – диаметр частицы, м;  $\mu_{\text{ж}}$  – динамическая вязкость среды, Па·с.

Результаты, полученные с использованием перечисленных выше теоретических моделей, часто противоречивы и не позволяют достоверно оценить скорость или интенсивность турбулентного осаждения частиц [1].

Ключ к пониманию механизма и расчету скорости турбулентно - инерционного осаждения дает явление поперечной миграции частиц к поверхности канала [1, 2]. Физическая основа появления миграции частиц в сторону стенки заключается в следующем: мелкая, легко увлекаемая средой частица, в ходе движения среды совершает идентичное движение практически с тем же ускорением  $\alpha_j$ , что и среда. Если масса частицы равна  $m_{\text{ч}}$ , то это означает, что частица обладает инерционной силой, равной  $F_i = m_{\text{ч}} \alpha_j$ .

Наличие в потоке градиента скорости поперечных пульсаций приводит к возникновению конвективного ускорения в поперечном направлении

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \mu_p \frac{dw^2}{dy}, \quad (2.2)$$

где  $\mu_p = (1 + \omega^2 \tau_p^2)^{-0,5}$ ;  $\omega$  – частота пульсаций среды,  $\text{с}^{-1}$ ;  $w$  – скорость поперечных пульсаций среды,  $\text{м/с}$ ;  $y$  – поперечная координата,  $\text{м}$ .

При колебательном движении к стенке частица попадает в область пониженных скоростей среды и опережает движение турбулентных пульсаций среды в силу своей инерции. В результате, после нескольких колебаний частица смещается к стенке. Приравняв силу инерции силе сопротивления среды движению частицы, равную по Стоксу  $F_c = -3\pi\mu_{\text{ж}} d_{\text{ч}} u_i$ , для скорости поперечного перемещения (турбулентной миграции) частицы известно выражение:

$$u_i = -\frac{1}{2} \tau_p \frac{dw^2}{dy}. \quad (2.3)$$

Оценочные расчеты скорости турбулентной миграции по формуле (2.3) с использованием эмпирических зависимостей [1] показывают, что для высокодисперсных частиц, полностью увлекаемых турбулентными пульсациями, при обычных значениях основных параметров течения, ускорение в поперечном направлении превосходит ускорение свободного падения  $g$  от 3 до 3000 раз. Следовательно, скорость миграции может значительно превышать скорость гравитационного осаждения.

Выражение (2.3) получено в предположении полного увлечения частицы турбулентными пульсациями среды. В реальных условиях движение частицы складывается из множества периодических свободных инерционных пробегов частицы, совершаемых ею в ходе совместного движения с пульсациями среды со случайной частотой и амплитудой скорости, и описывается уравнением, которое для моногармонических пульсаций в радиальном направлении принимает вид [1]:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{1}{\tau_p} \frac{dy}{dt} = \frac{V(y_0)}{\tau_p} \sin(\omega t), \quad (2.4)$$

где  $V(y_0)$  – амплитуда скорости пульсаций среды.

Дифференциальное уравнение (2.4) с начальными условиями  $y = y_0$  и  $\frac{dy}{dt} = 0$  при  $t = 0$  в общем случае может решаться только численными методами. Среднее по периоду пульсаций значение скорости миграции равно:

$$u_t(y_0) = -\frac{1}{2} \mu_p^2 \tau_p V(y_0) \frac{dV(y_0)}{dy}. \quad (2.5)$$

После перехода к безразмерным значениям входящих в (2.5) параметров

$$u_t^+(y_0^+) = \frac{u_t(y_0)}{u_*}; \quad \tau^+ = \frac{\tau_p u_*^2}{v_{ж}}; \quad V^+(y^+) = \frac{V(y_0^+)}{u_*}; \quad u T^+ = \frac{T_E u_*^2}{v_{ж}}, \quad (2.6)$$

где  $u_*$  – динамическая скорость трения на стенке, м/с;  $v_{ж}$  – кинематическая вязкость среды, м<sup>2</sup>/с;  $T_E$  – период пульсаций среды ( $T_E = 1/\omega$ );  $T^+$  – безразмерный период энергоемких пульсаций среды; можно получить формулу для безразмерной скорости турбулентной миграции частиц [1]:

$$u_t^+(y_0^+) = -\frac{1}{2} \mu_p^2 \tau^+ V^+(y_0^+) \frac{dV^+(y_0^+)}{dy^+}. \quad (2.7)$$

Безразмерное миграционное смещение частицы в этом случае определяется формулой

$$\Delta y_t^+(y_0^+) = u_t^+(y_0^+) T^+. \quad (2.8)$$

Решение (2.7) позволяет получить в первом приближении обобщенную кривую распределения значений скорости турбулентной миграции частиц по поперечному сечению потока, в котором распределение поперечной составляющей пульсационной скорости среды описывается формулами:

при значении коэффициента  $A \approx 0,02$ ,  $y^+ \approx 21,4$ ,

$$w^+(y^+) = A(y^+)^{3/2} \exp(-0,05y^+) \text{ для } y^+ \leq y_i^+, \quad (2.9)$$

$$w^+(y^+) = \frac{y^+}{\left(\frac{0,53}{R^+}\right)y^{+2} + 0,85y^+ + 14} \quad \text{для } y^+ > y_i^+, \quad (2.10)$$

где  $y^+ = u_* y / v_{ж}$  – безразмерная координата;  $R$  – радиус канала, м.

Решение (2.7) можно представить в виде

$$u_t^*(y_0^+) = -\frac{u_t^+(y_0^+)}{\frac{1}{2}\mu_p^2 \tau^+} \quad (2.11)$$

и подставить справа соответствующие выражения для амплитуды пульсационной скорости и ее градиента в рассматриваемой точке потока.

При  $y^+ \leq y_i^+$ , когда безразмерная пульсационная скорость среды описывается формулой (2.9), а ее ускорение равно:

$$\frac{dw^+(y^+)}{dy^+} = A(y^+)^{1/2} \exp(-0,05y^+) (1,5 - 0,05y^+), \quad (2.12)$$

$$u_t^*(y_0^+) = 2A^2 y^{+2} \exp(-0,05y^+) (1,5 - 0,05y^+), \quad (2.13)$$

при  $y^+ > y_i^+$ , когда пульсационная скорость среды описывается формулой (2.10), а ее ускорение имеет вид:

$$\frac{dw^+(y^+)}{dy^+} = \frac{14 - \left(\frac{0,53}{R^+}\right)y^{+2}}{\left[\left(\frac{0,53}{R^+}\right)y^{+2} + 0,85y^+ + 14\right]^2}, \quad (2.14)$$

$$u_t^*(y_0^+) = \frac{14y^+ - \left(\frac{0,53}{R^+}\right)y^{+3}}{\left[\left(\frac{0,53}{R^+}\right)y^{+2} + 0,85y^+ + 14\right]^3}. \quad (2.15)$$

Совместно обе зависимости дают обобщенную кривую распределения значений скорости турбулентной миграции малых частиц по поперечному сечению потока. Экспериментально установлено, что максимальное значение скорости поперечной турбулентной миграции частиц  $(u_t)_{\max}$  приходится на координату  $y^+ \approx 12,68$  (т.е. вблизи вязкого подслоя):

$$(u_t)_{\max} \approx 39,18A^2 \mu_p^2 \tau^+ u_* \approx 0,015 \mu_p^2 \tau^+ u_* . \quad (2.16)$$

При увеличении координаты  $y$  эффективная и средняя скорость миграции быстро уменьшаются. Расчет можно ограничить областью, в которой их абсолютное значение существенно отличается от нуля:

$$u_t = 0, \text{ при } y_{\text{кр}} = 5,14 \sqrt{\frac{u_* R}{v_{\text{ж}}}} . \quad (2.17)$$

Таким образом, турбулентная миграция, вызванная действием градиента скорости поперечных турбулентных пульсаций, оказывает сильное влияние на частицы диаметром менее 100 мкм, значительно превышает скорость осаждения и соизмерима со скоростью среды. Она действует в пограничном слое в противоположном направлении к действию подъемной миграции, инициируемой продольными пульсациями.

В соответствии с теорией турбулентной миграции можно классифицировать частицы по группам на основании индекса инерционности  $\omega_E \tau_p$  (рис. 2.1), где  $\omega_E$  – угловая частота турбулентных низкочастотных пульсаций энергоемких вихрей,  $\text{с}^{-1}$ . По экспериментальным данным [1] при значениях  $\omega_E \tau_p < 0,01$ , степень увлечения частиц турбулентными пульсациями среды достигает 100% ( $\overline{\mu_p^2} = 1$ ),  $\overline{\mu_p^2} = (1 - \omega_E \tau_p)^{-1}$ .

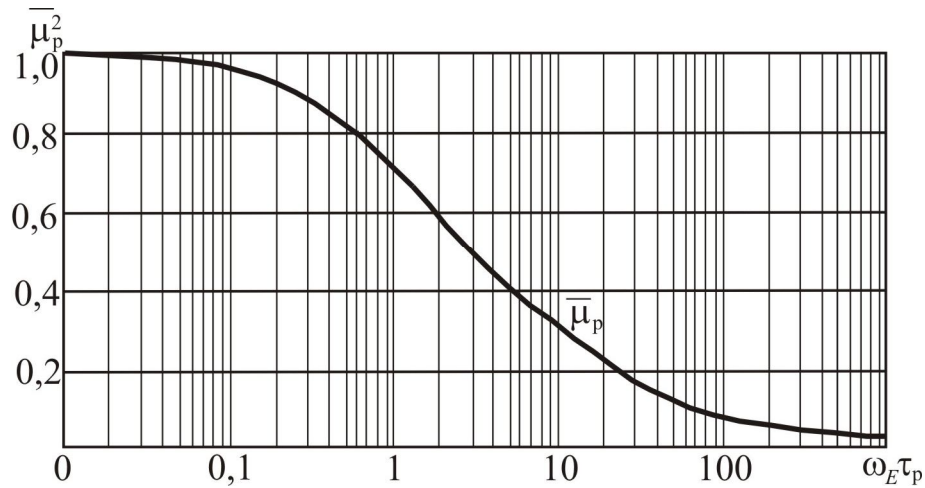


Рис. 2.1. Зависимость средней степени увлечения частиц от индекса инерционности [1, 4]

Поэтому на основе выражения для степени увлечения, полученного в работе [1], для частиц практически полностью увлекаемых турбулентными пульсациями среды можно записать условие:

$$\omega_E \tau_p = \frac{\pi \rho_{\text{ч}} d_{\text{ч}}^2 f}{9 \mu_{\text{ж}}} < 0,01. \quad (2.18)$$

Учитывая, что по Таунсенду  $\omega_E \approx u_* / 0,1R$  и  $\tau_p$  по (2.1) с динамической скоростью  $u_* = W_{\text{ж}} \sqrt{C_f / 2}$  получено выражение для оценки диаметра частиц [5–8]

$$d_{\text{ч}} < 0,3 \sqrt{\frac{\mu_{\text{ж}}}{\pi \rho_{\text{ч}} f}} = 0,134 \sqrt{\frac{R \mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} u_*}} = 0,134 \sqrt{\frac{R \mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} W_{\text{ж}} \sqrt{C_f / 2}}}, \quad (2.19)$$

где  $\omega_E = 2\pi f$  – угловая частота энергоемких пульсаций,  $\text{с}^{-1}$ ;  $f$  – частота турбулентных пульсаций среды,  $\text{с}^{-1}$ ;  $C_f$  – коэффициент гидравлического трения канала ( $C_f = f(\text{Re})$ ).

При больших значениях индекса инерционности  $\omega_E \tau_p > 100$  степень увлечения приближается к нулю ( $\overline{\mu_p^2} \approx 0$ ), (рис. 2.1). По аналогии с (2.18) и (2.19) получаем выражения для частиц, не увлекаемых турбулентными пульсациями

$$\omega_E \tau_p = \frac{\pi \rho_{\text{ч}} d_{\text{ч}}^2 f}{9 \mu_{\text{ж}}} > 100. \quad (2.20)$$

Отсюда имеем

$$d_{\text{ч}} > 30 \sqrt{\frac{\mu_{\text{ж}}}{\pi \rho_{\text{ч}} f}} = 13,4 \sqrt{\frac{R \mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} u_*}}. \quad (2.21)$$

Следует отметить, что динамическую скорость  $u_*$  (коэффициент трения  $C_f$ ) в выражениях (2.19), (2.21) необходимо вычислять с учетом шероховатости поверхности сепарирующих пластин, вызванную осевшими дисперсными частицами. Для этого можно использовать известные полуэмпирические зависимости и диаграммы. Кроме этого наличие в жидкости твердых частиц и капель также вызывает повышение гидравлического сопротивления канала. Для этого используется известная зависимость  $\xi_d = \xi(1 + 2,5C)$ , где  $\xi_d$  и  $\xi$  коэффициенты сопротивления с учетом дисперсной фазы и для гомогенной жидкости, соответственно;  $C$  – концентрация дисперсной фазы в канале, кг/кг.

Из уравнений (2.19) и (2.21) следует, что частица, взвешенная в турбулентном потоке, тем точнее следует за пульсациями среды, чем меньше ее радиус и плотность, чем больше вязкость среды и ниже частота ее пульсаций.

В результате, весь спектр осаждающихся частиц можно разделить на три основные группы [1, 4–8]:

I группа – частицы, полностью увлекаемые турбулентными пульсациями среды. Их диаметр должен удовлетворять условию (2.19);

II группа – частицы, обладающие некоторой инерционностью по отношению к увлечению турбулентными пульсациями:

$$0,134 \sqrt{\frac{R \mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} u_*}} < d_{\text{ч}} < 13,4 \sqrt{\frac{R \mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} u_*}}. \quad (2.22)$$

III группа – частицы, не увлекаемые турбулентными пульсациями среды; должна удовлетворять условию (2.21).

Каждая группа частиц характеризуется действием на них определенных сил и факторов, и тем самым определенным поведением в турбулентном потоке.

## 2.2. Коэффициенты турбулентного переноса

Эмпирические формулы для скорости турбулентного осаждения частиц в газах достаточно многообразны [1] и могут быть представлены в виде следующих зависимостей при значениях коэффициентов:

$$a = -0,7 \div 0,7;$$

$$n = 1 \div 1,5;$$

$$A_0 = 0,9^2 A;$$

$$A = (2,8 \div 7,25) \cdot 10^{-4};$$

$$u_t = a + u_t^n; \quad (2.23)$$

$$u_t^+ = A_0 (l_t^+)^2 = A (\tau^+)^2, \quad (2.24)$$

где  $u_t^+ = \frac{u_t}{u_*}$  – безразмерная скорость турбулентной миграции;  $l_t^+ = l_t u_* / \nu_{ж}$  – средняя безразмерная длина свободного инерционного пробега частицы,  $l_t \approx 0,9 u_* \tau_p$ ;  $\tau^+$  – безразмерное время релаксации,  $\tau^+ = \tau_p u_*^2 / \nu_{ж}$ .

Зависимости (2.23)–(2.24) получены при турбулентном движении аэрозолей и запыленных газов в трубах и не могут использоваться для расчета  $u_t$  в тонкослойных отстойниках и гидроциклонах.

Скорость миграции  $u_t$  характеризует интенсивность осаждения частиц из турбулентного потока на стену канала  $u_t = j/c$  или  $j = u_t c$ , где  $j$  – удельный поток частиц к стенке,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{с})$ ;  $c$  – средняя по поперечному сечению концентрация частиц,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Выражение  $j = u_t c$  является аналогом известного уравнения массоотдачи  $j = \beta \Delta c$ , где  $\beta$  – коэффициент массоотдачи,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\Delta c$  – движущая сила массоотдачи (разность концентраций в ядре потока и на поверхности).

Отсюда следует, что  $u_t = \beta_d$  для процесса осаждения тонкодисперсных частиц. Теоретические методы определения коэффициента переноса дисперсной фазы  $\beta_d$  позволят выполнять расчеты эффективности сепараторов с минимальным привлечением экспериментальных данных.



Используем известный подход, когда турбулентное осаждение мелкодисперсной фазы рассматривается как разновидность диффузионного процесса с использованием обычных уравнений из теории массопередачи.

Для очень малых частиц ( $\omega_E \tau_p \ll 1$ ) (условие (2.19)) их движение практически ничем не отличается от движения несущих турбулентных вихрей среды и тогда  $D_d = D_T$ , где  $D_d, D_T$  – коэффициенты турбулентной диффузии частиц и среды,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Запишем удельный поток частиц, используя аналог первого закона Фика

$$j = -(D_d + D_{\text{бр}}) \frac{dc}{dy}, \quad (2.25)$$

где  $D_{\text{бр}}$  – коэффициент броуновской диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Сопротивление переносу частиц в пристенном слое с учетом броуновской и турбулентной диффузии запишем в виде [6–8]:

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_0^{\delta} \frac{j^* dy}{D_{\text{бр}} + D_d}, \quad (2.26)$$

где  $j^*$  – безразмерная плотность потока частиц.

Для частиц II группы (условие (2.22)) коэффициент турбулентной диффузии частиц можно определить по выражению [1]

$$D_d = \frac{D_T}{1 + \omega_E \tau_p}. \quad (2.27)$$

Обычно с небольшой погрешностью допускают  $D_T \approx \nu_T$ , где  $\nu_T$  – коэффициент турбулентной вязкости,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

В выражении (2.27)

$$\omega_E = \frac{u_*}{0,1R}, \quad \tau_p = \frac{\rho_{\text{ч}} d_{\text{ч}}^2}{18\mu_{\text{ж}}}.$$

Очень маленькие частицы подвержены воздействию броуновского (теплового) движения молекул. Перемещение частиц в этом случае описывается уравнением Эйнштейна, согласно которому средний квадрат

смещения частицы  $\overline{\Delta x}$  составляет  $\Delta x^2 = 2D_{\text{бр}}T$ , где  $T$  – абсолютная температура среды, °К. При справедливости закона Стокса, когда размер частиц больше среднего пути пробега молекул, коэффициент диффузии вычисляются по выражению

$$D_{\text{бр}} = \frac{K_{\text{б}}T}{3\pi\mu_{\text{ж}}d_{\text{ч}}}, \quad (2.28)$$

где  $K_{\text{б}}$  – константа Больцмана.

В литературе известны различные модели турбулентности и функции для  $v_T(y)$  [1, 2, 4, 9–11].

**Модель Прандтля.** Двухслойная модель Прандтля предлагает молекулярный перенос в вязком подслое и турбулентный за его пределами. В вязком подслое  $v_T = 0$ , а при  $y > \delta_1$ ,  $v_T = \chi u_* y$  где  $\chi = 0,4$  – константа Прандтля. Тогда сопротивление переносу мелкодисперсной фазы в пристенном слое запишем в виде

$$\frac{1}{\beta_d} = \frac{\Delta c}{j} = \int_0^{\delta} \frac{j^* dy}{D_{\text{бр}} + D_d} = \int_0^{\delta_1} \frac{dy}{D_{\text{бр}}} + \int_{\delta_1}^{\delta} \frac{dy}{D_d}, \quad (2.29)$$

где  $\delta_1$  – толщина вязкого подслоя, м;  $\delta$  – толщина турбулентного пограничного слоя, м. Для каналов рекомендуется  $\delta \approx 0,4R$ .

После интегрирования (2.29) получено [5]

$$\beta_d = \frac{u_*}{(1 + \omega_E \tau_p) \left[ R_1 \text{Sc}_{\text{бр}} + \frac{1}{\chi} \ln \left( \frac{R_{\delta}}{R_1} \right) \right]}, \quad (2.30)$$

где  $R_1 = \frac{u_* \delta_1}{\nu_{\text{ж}}}$  – безразмерная толщина вязкого подслоя (в модели Прандтля  $R_1 = 11,6$ );  $R_{\delta} = \frac{u_* \delta}{\nu_{\text{ж}}}$  – безразмерная толщина турбулентного пограничного слоя;  $\text{Sc}_{\text{бр}} = \frac{\nu_{\text{ж}}}{D_{\text{бр}}}$  – число Шмидта для частиц.

Безразмерная толщина вязкого подслоя на шероховатой поверхности будет отличаться от  $R_1 = 11,6$  на гладкой пластине [11]. Для пограничного слоя с различными возмущениями (шероховатость, двухфазность и т.п.) получено [10]

$$R_{1m} = 11,6 \sqrt{\frac{C_{f0}}{C_{fm}}}, \quad (2.31)$$

где  $C_{f0}, C_{fm}$  – коэффициенты трения для гладкой пластины и шероховатой, соответственно.

**Модель Кармана.** В трехслойной модели Кармана функции турбулентного обмена имеют вид:

– в вязком подслое при  $y^+ < 5, \nu_T = 0$ ;

– в переходной области при  $5 \leq y^+ \leq 30, \nu_T = u_* y / 5 - \nu$ ; (2.32)

– в турбулентной области при  $y^+ > 30, \nu_T = \chi u_* y - \nu$ .

Допуская, что при  $y^+ > 5$  (т.е. за пределами вязкого подслоя)  $D_T \gg \nu_{ж}$  запишем сопротивление переносу частиц

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_0^{\delta_1} \frac{dy}{D_{\text{бр}}} + \int_{\delta_1}^{\delta_2} \frac{dy}{D_d} + \int_{\delta_2}^{\delta} \frac{dy}{D_d}, \quad (2.33)$$

где  $\delta_1 = 5 \nu_{ж} / u_*$ ;  $\delta_2 = 30 \nu_{ж} / u_*$ .

После интегрирования (2.33) получено [5, 6]

$$\beta_d = \frac{u_*}{5(1 + \omega_E \tau_p) \left[ \text{Sc}_{\text{бр}} + \ln 6 + 0,5 \ln \left( \frac{R_\delta}{30} \right) \right]}. \quad (2.34)$$

**Модель Дайслера и Ханратти.** В данной модели предполагается, что изменение турбулентной вязкости в вязком подслое пропорционально  $D_T \sim y^4$ . На основании этого используются функции

$$\frac{\nu_T}{\nu} = 0,01 \chi^4 (y^+)^4, \quad y^+ < 5;$$

$$\frac{\nu_T}{\nu} = 0,2 y^+ - 0,959, \quad 5 < y^+ \leq 30; \quad (2.35)$$

$$\frac{v_T}{\nu} = 0,4y^+ - 1 \text{ при } y^+ > 30.$$

После интегрирования (2.26), (2.27) с функциями (2.35) и, используя гидродинамическую аналогию Чилтона-Кольборна, получено [5]

$$\beta_d = \frac{u_*}{(1 + \omega_E \tau_p) Sc_{\text{бр}}^{2/3} [5,309 + 2,5 \ln(R_\delta)]}. \quad (2.36)$$

Следует отметить, что на основе использования выше рассмотренных моделей пограничного слоя в работе [10] получены выражения для расчета коэффициентов теплоотдачи и массоотдачи при различных условиях движения турбулентных сред и установлено удовлетворительное согласование с известными экспериментальными данными.

### 2.3. Турбулентная миграция

Одна из концепций свободного инерционного движения частиц из турбулентного потока к стенке сводится к утверждению, что в пристеночной области турбулентного потока имеет место инерционный выброс частиц из несущих турбулентных вихрей в направлении стенки. Вблизи вязкого подслоя происходит затухание турбулентности (по модели Ландау-Левича и в вязком подслое происходит постепенное затухание турбулентности), а взвешенные частицы в силу инерции продолжают свой путь через вязкий подслой вплоть до стенки. Кроме этого, при движении турбулентного потока с дисперсной фазой за счет осаждения частиц на поверхности канала образуется шероховатость, выступы которой могут превышать толщину вязкого подслоя (рис. 2.2).

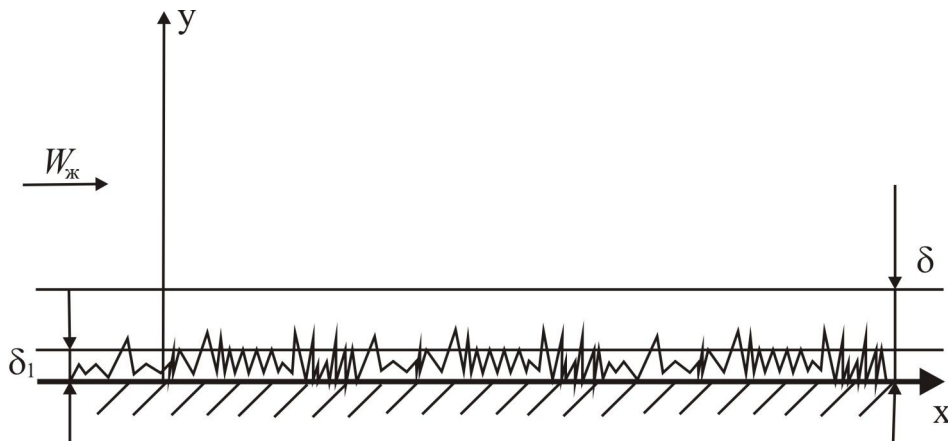


Рис. 2.2. Физическая картина турбулентного течения по шероховатой поверхности (т.е. с наличием осевшей дисперсной фазы)

На основании отмеченных выше факторов можно рассматривать перенос только в турбулентной области, пренебрегая переносом в вязком подслое. Тогда

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_{\delta_1}^{\delta} \frac{dy}{D_d}. \quad (2.37)$$

После интегрирования (2.37) с функцией Прандтля  $v_T = \chi u_* y$  и соотношения (2.27) получено [5]

$$\beta_d = \frac{\chi u_*}{(1 + \omega_E \tau_p) \ln(R_\delta / R_1)}. \quad (2.38)$$

С использованием модели Кармана следует аналогичное выражение:

$$\beta_d = \frac{u_*}{(1 + \omega_E \tau_p) \left[ 8,95 + 0,5 \ln \left( \frac{R_\delta}{30} \right) \right]}. \quad (2.39)$$

Концентрация частиц в потоке жидкости учитывается за счет динамической скорости (коэффициента трения) и шероховатости поверхности, вызванной осевшей дисперсной фазой:

$$u_* = W_{ж} \sqrt{C_{fm} (1 + 2,5C) / 2}. \quad (2.40)$$

Из выражений (2.38)–(2.39) следует слабая зависимость  $\beta_d$  от размера частиц, которые полностью увлекаются турбулентными пульсациями среды (I группа частиц). Для частиц II группы, обладающей некоторой инерционностью по отношению к увлечению турбулентными пульсациями зависимость  $\beta_d$  от диаметра частиц  $d_{ч}$  более значительная (рис. 2.3). Частицы III группы, не увлекаемые турбулентными пульсациями, осаждаются за счет сил тяжести и в этом случае расчет сепаратора дисперсной фазы не представляет трудностей.

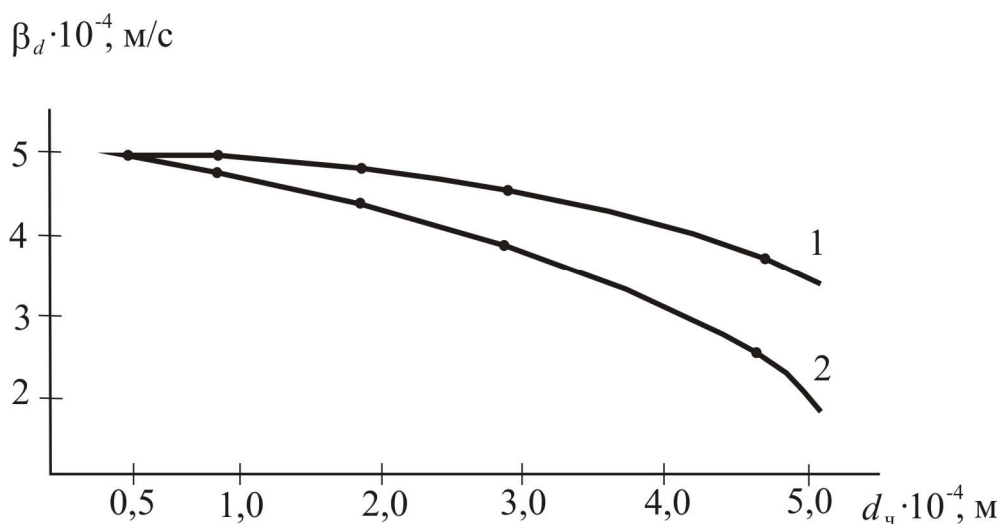


Рис. 2.3. Зависимость коэффициента переноса от диаметра частиц: 1 –  $\rho_{\text{ч}} = 2650 \text{ кг/м}^3$ ; 2 –  $\rho_{\text{ч}} = 7560 \text{ кг/м}^3$ ;  $\mu_{\text{ж}} = 0,656 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ;  $u_* = 0,005 \text{ м/с}$ ;  $\delta = 0,01 \text{ м}$

Расчет по уравнению (2.38). Аналогичные результаты следуют и из уравнения (2.39).

## 2.4. Эффективность сепарации

Принцип действия любого аппарата основан на использовании одного или нескольких механизмов, взвешенных в потоке дисперсных частиц. Влияние каждого из механизмов на общую эффективность сепарации зависит от размеров и плотности частиц, физических свойств среды и условий протекания процесса. При одновременном действии нескольких механизмов общая эффективность определяется по правилу аддитивности

$$\eta_{\Sigma} = 1 - \prod_i (1 - \eta_i), \quad (2.41)$$

где  $\eta_i$  – эффективность сепарации за счет  $i$ -го механизма.

Долю осевших частиц или эффективность сепарации безынерционных и слабо инерционных частиц можно выразить величиной эффективности турбулентного осаждения [1–4]

$$\eta_t = \frac{c_{\text{Н}} - c_{\text{К}}}{c_{\text{Н}}} = 1 - \exp\left(-\frac{4u_t}{d_3} t_{\text{ср}}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{4Lu_t}{d_3 W_{\text{ж}}}\right), \quad (2.42)$$

где  $c_H, c_K$  – начальная и конечная концентрация частиц,  $\text{кг/м}^3$ ;  $d_э$  – эквивалентный диаметр канала, м;  $t_{cp} \approx L/W_{ж}$  – среднее время пребывания потока, с;  $W_{ж}$  – средняя скорость жидкости в канале, м/с.

Имея уравнения для расчета  $u_t = \beta_d$  можно записать известные выражения для эффективности проводимого процесса (КПД).

Пусть на входе в канал жидкость содержит дисперсную фазу с концентрацией  $c_H$ , а на выходе  $c_K$ . В ядре потока концентрация равна  $c_\infty$  и соответствует средней концентрации.

Для элемента поверхности канала  $dF$  выражения для потока частиц имеют вид:

$$j = -V_{ж} \rho_{ж} dc, \quad j = \beta_d c_\infty dF, \quad (2.43)$$

где  $V_{ж}$  – объемный расход жидкости,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Из (2.43) следует

$$\beta_d c_\infty dF = V_{ж} \rho_{ж} dy. \quad (2.44)$$

После разделения переменных и интегрирования по всей поверхности записывают (при  $\beta_d = \text{const}$ )

$$\int_{c_K}^{c_H} \frac{dy}{c_\infty} = \frac{\beta_d F}{V_{ж}} = N, \quad (2.45)$$

где  $F$  – площадь поверхности канала (пластин),  $\text{м}^2$ .

В теории массопередачи величину  $N$  называют числом единиц переноса, отнесенным к концентрациям потока.

Эффективность процесса разделения по модели идеального вытеснения

$$\eta = 1 - \exp(-N), \quad (2.46)$$

и по модели идеального смешения

$$\eta = \frac{N}{1 + N}. \quad (2.47)$$

Число единиц переноса (2.45) запишем с использованием геометрических характеристик канала

$$N = \frac{\beta_d F}{V_{\text{ж}}} = \frac{4L\beta_d}{d_{\text{э}}W_{\text{ж}}}, \quad (2.48)$$

где для двух параллельных пластин  $F = 2bL$ ;  $b$  – ширина канала, м;  $V_{\text{ж}} = bHW_{\text{ж}}$  – объемный расход жидкости, м<sup>3</sup>/с.

Аналогичное выражение следует и для трубы.

В итоге из (2.46) и (2.48) получим [8]

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{4L\beta_d}{d_{\text{э}}W_{\text{ж}}}\right). \quad (2.49)$$

Нетрудно заметить, что выражения (2.42) и (2.49) полностью совпадают при  $u_t = \beta_d$ , что отмечено выше.

## 2.5. Осаждение в трубах

По полученным выражениям можно сделать оценку интенсивности турбулентного осаждения тонкодисперсной фазы при движении суспензий или эмульсий в трубопроводах.

В качестве примера рассмотрим движение суспензии (вода с твердой фазой,  $t=20^{\circ}\text{C}$ ) в трубе с диаметром  $d_{\text{э}}=100$  мм (0,1 м) и длиной  $L=10$  м. Концентрация  $C=0,01$  кг/кг. Плотность твердой фазы  $\rho_{\text{ч}}=2200$  кг/м<sup>3</sup>. Плотность и вязкость воды  $\rho_{\text{ж}}=998$  кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_{\text{ж}}=0,001$  Па·с. Расход суспензии 1)  $V_{\text{ж}}=8,5$  м<sup>3</sup>/час; 2)  $V_{\text{ж}}=17$  м<sup>3</sup>/час.

**Решение.** Скорость суспензии в трубе:

$$1) W_{\text{ж}} = \frac{V_{\text{ж}}}{S \cdot 3600} = \frac{V_{\text{ж}}}{\frac{\pi d_{\text{э}}^2}{4} \cdot 3600} = 0,3 \text{ м/с}; 2) W_{\text{ж}} = 0,6 \text{ м/с}.$$

$$\text{Число Рейнольдса } Re = \frac{W_{\text{ж}} d_{\text{э}}}{\nu_{\text{ж}}} = 30 \cdot 10^3; 2) Re = 60 \cdot 10^3.$$

Коэффициент гидравлического сопротивления по Блазиусу для гладкой поверхности

$$1) \lambda = \frac{0,316}{Re^{0,25}} = 0,024; 2) \lambda = 0,02.$$



Динамическая скорость

$$1) u_* = W_{\text{ж}} \sqrt{\frac{\lambda}{8}} = 0,0164 \text{ м/с}; 2) u_* = 0,03 \text{ м/с.}$$

Диаметр частиц полностью увлекаемых турбулентными пульсациями среды (2.19)

$$1) d_{\text{ч}} < 0,134 \sqrt{\frac{R\mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} u_*}} < 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}; 2) d_{\text{ч}} < 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ м.}$$

Результаты расчета представлены в табл. 2.1. и 2.2.

Таблица 2.1. Результаты расчета эффективности переноса частиц в трубах при  $Re = 30 \cdot 10^3$ ,  $W_{\text{ж}} = 0,3 \text{ м/с}$

Уравнения	$Sc_{\text{бр}} = 1$		$Sc_{\text{бр}} = 10$		$Sc_{\text{бр}} = 100$	
	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$	$\eta$
(2.30)	$8,19 \cdot 10^{-4}$	0,66	$1,31 \cdot 10^{-4}$	0,16	$1,39 \cdot 10^{-5}$	0,02
(2.34)	$8,19 \cdot 10^{-4}$	0,66	$2,51 \cdot 10^{-4}$	0,28	$3,17 \cdot 10^{-5}$	0,04
(2.36)	$8,25 \cdot 10^{-4}$	0,67	$1,78 \cdot 10^{-4}$	0,21	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,04

Таблица 2.2. Результаты расчета эффективности переноса частиц в трубах при  $Re = 60 \cdot 10^3$ ,  $W_{\text{ж}} = 0,6 \text{ м/с}$

Уравнения	$Sc_{\text{бр}} = 1$		$Sc_{\text{бр}} = 10$		$Sc_{\text{бр}} = 100$	
	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$	$\beta_d$	$\eta$	$\beta_d$
(2.30)	$1,38 \cdot 10^{-3}$	0,60	$2,76 \cdot 10^{-4}$	0,15	$2,54 \cdot 10^{-5}$	0,02
(2.34)	$1,38 \cdot 10^{-3}$	0,60	$4,48 \cdot 10^{-4}$	0,25	$5,77 \cdot 10^{-5}$	0,04
(2.36)	$1,39 \cdot 10^{-3}$	0,60	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,19	$6,49 \cdot 10^{-5}$	0,04

Из полученных результатов следует, что при  $Sc_{\text{бр}} = 1$  выражения (2.30), (2.34) и (2.36) дают практически одинаковые значения  $\beta_d$ . При  $Sc_{\text{бр}} \gg 1$  уравнение (2.30) дает меньшее значение коэффициента переноса частиц, чем (2.34), (2.36). Удовлетворительная сходимость результатов расчета  $\beta_d$  ( $\pm 20\%$ ) по (2.34) и (2.36) и эффективности турбулентной сепарации  $\eta$  по (2.49) позволяет рекомендовать данный метод к практическому применению.

## 2.6. Осаждение дисперсной фазы в отстойниках

Сепарация дисперсной фазы в гравитационных отстойниках является наиболее простым в аппаратном оформлении процессом. Однако при использовании в качестве отстойников полых емкостей эффективность процесса разделения ограничивается целым рядом факторов.

Экспериментальные исследования выделения нефтепродуктов и других примесей в отстойниках показали, что поток в зоне выделения частиц не является ламинарным даже при низких значениях критерия Рейнольдса [12–14]. Основными причинами этого являются:

- перепады температур в различных частях аппарата;
- неравномерность поля концентрации дисперсной фазы в различных его частях;
- неравномерность подвода сплошной фазы по поперечному сечению отстойника и отвода очищенной жидкости из него;
- наличие и работа устройств для отвода фаз;
- различные конструктивные неоднородности в виде технологических перегородок, люков, патрубков и др.

Все эти факторы приводят к перемешиванию в отстойниках и выравниванию концентрации дисперсной фазы по глубине слоя. Снижение эффективности выделения частиц будет тем значительней, чем меньше разность плотностей сплошной и дисперсной фаз.

Фактором, существенно ограничивающим эффективность процесса осаждения в полых отстойниках, является большая высота зоны осаждения. Для ее уменьшения в полых отстойниках устанавливают горизонтальные или наклонные перегородки, пластины или трубы, которые повышают эффективность процесса (глава 1). В полученных таким образом тонкослойных отстойниках процесс отстаивания происходит в объеме, разделенном на параллельные слои или каналы. Эффективность сепарации дисперсной фазы в таких отстойниках повышается в несколько раз по сравнению с пустотелыми.

Рассмотрим два режима движения жидкости между пластинами – ламинарный и турбулентный.

Для того, чтобы частицы успели осесть на пластины при ламинарном режиме достаточно простых оценок. Время пребывания потока  $t_{\text{пр}}$  должно быть больше, чем время осаждения дисперсной фазы  $t_{\text{ос}}$  ( $t_{\text{пр}} > t_{\text{ос}}$ ), где  $t_{\text{пр}} = H/u_{\text{ос}}$ ,  $t_{\text{ос}} = L/W_{\text{ж}}$ , где  $H$  – расстояние между пластинами, м;  $u_{\text{ос}}$  – скорость осаждения частицы, м/с;  $L$  – длина сепарационной зоны (пластин), м;  $W_{\text{ж}}$  – средняя скорость жидкости в канале между пластинами, м/с.

Ламинарный режим движения жидкости в тонкослойном отстойнике характеризуется критерием Рейнольдса [15, 16]  $Re_H = W_{ж} R / \nu_{ж} < 500$ , где  $R$  – гидравлический радиус, м;  $\nu_{ж}$  – коэффициент кинематической вязкости жидкости, м<sup>2</sup>/с.

Гидравлический радиус для канала

$$R = \frac{BH}{2(B+H)},$$

где  $H$  – расстояние между пластинами (глубина потока), м;  $2(B+H)$  – смоченный периметр, м;  $B$  – ширина канала, м.

Для промышленных отстойников  $B \gg H$  и тогда  $R = H/2$ .

При проектировании тонкослойных отстойников рекомендуется проводить процесс в ламинарном режиме. Однако, при модернизации действующих в промышленности отстойников приходится решать задачи, когда расход жидкости и размеры отстойника заданы. При этом часто  $Re > 500$ , т.е. режим турбулентный. Кроме этого для обеспечения равномерного профиля скорости потока перед входом в тонкослойные элементы устанавливаются проницаемые поперечные перегородки (например, перфорированные, сетчатые и др.). Эти перегородки могут служить дополнительными источниками турбулентности.

В качестве примера рассмотрим осаждение кварцевого песка ( $\rho_{ч} = 2650$  кг/м<sup>3</sup>) и свинцового блеска ( $\rho_{ч} = 7560$  кг/м<sup>3</sup>) с концентрацией  $C = 0,2$  кг/кг в тонкослойном отстойнике ( $H = 0,02$  м,  $d_{э} = 0,04$  м) в воде ( $t = 40^\circ\text{C}$ ) ( $\rho_{ж} = 998$  кг/м<sup>3</sup>,  $\mu_{ж} = 0,656 \cdot 10^{-3}$  Па·с). Скорость воды  $W_{ж} = 0,039$  м/с;  $Re_{э} = 2400$ . Для гладкого канала  $C_f = \lambda/4 = 0,079 Re_{э}^{0,025}$ , где  $\lambda$  – коэффициент сопротивления по Никурадзе. Получим  $C_f = 0,01$ . С учетом шероховатости стенок канала при  $d_{э}/k \approx 100$  [11], где  $k$  – высота выступов шероховатости, имеем  $C_f = 0,022$ . С учетом концентрации дисперсной фазы  $C_{fd} = C_f(1 + 2,5C) = 0,033$  и динамическая скорость  $u_* = 0,005$  м/с. По выражению (2.19) для кварцевого песка получим  $d_{ч} < 9,3 \cdot 10^{-5}$  м и свинцового блеска  $d_{ч} < 5,5 \cdot 10^{-5}$  м. По (2.21) соответственно  $d_{ч} > 9,3 \cdot 10^{-3}$  м и  $d_{ч} > 5,5 \cdot 10^{-3}$  м. Т.е. частицы с диаметром  $d_{ч} < 9,3 \cdot 10^{-5}$  м и  $d_{ч} < 5,5 \cdot 10^{-5}$  м полностью увлекаются турбулентными пульсациями среды, а при  $d_{ч} > 9,3 \cdot 10^{-3}$  м и  $d_{ч} > 5,5 \cdot 10^{-3}$  м не увлекаются.

Результаты расчета по выражению (2.49) для примера, приведенного выше, даны на рис. 2.4.

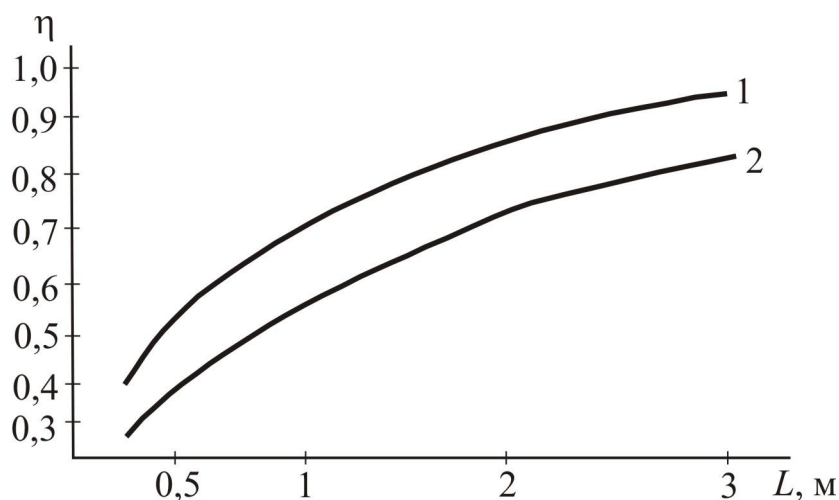


Рис. 2.4. Зависимость эффективности турбулентной сепарации частиц от длины тонкослойных элементов: 1 –  $d_{\text{ч}} = 5,5 \cdot 10^{-5}$  м; 2 –  $d_{\text{ч}} = 5 \cdot 10^{-4}$  м.  $\rho_{\text{ч}} = 7560$  кг/м<sup>3</sup>.

В рассмотренном случае длина пластин в сепарационной зоне тонкослойного отстаивания должна быть не менее 3 м при КПД  $\approx 90\%$ . Это подтверждается численными исследованиями тонкослойного отстойника [13] и результатами промышленной эксплуатации отстойников после их оборудования тонкослойными элементами [14].

Реальная эффективность отстойников будет иметь значения между данными, полученными по модели идеального смешения (2.47) и идеального вытеснения (2.46). Чтобы учесть перемешивание потока в тонкослойных элементах необходимо использовать модели структуры потоков (диффузионную или ячеечную). Это является отдельным предметом научного и практического исследования тонкослойных отстойников с использованием предложенного в данной работе подхода.

Суммарная эффективность тонкослойных отстойников должна вычисляться по выражению (2.41) с учетом различных механизмов переноса.

## 2.7. Разделение в гидроциклоне

Одним из наиболее простых и широко распространенных способов очистки промышленных газовых потоков и жидких сред от взвешенных в них твердых частиц является центробежное разделение в циклонах различных конструкций.

Процесс разделения в поле центробежных сил основан на разности плотностей сплошной взвешенной фазы, находящейся во вращательном движении. При вращении среды обеспечивается более высокая движущая сила процесса по сравнению с гравитационным методом разделения. Количественно увеличение разделительной способности в аппаратах циклонного типа характеризуется фактором разделения.

В циклонах и гидроциклонах вращательное движение среде сообщается путем изменения прямолинейного движения потока во вращательно-осевое в результате тангенциального ввода или посредством статического закручивающего элемента с жесткими направляющими стенками. В этом случае эффективность разделения возрастает с увеличением скорости и уменьшением радиуса аппарата.

Основными параметрами, характеризующими работу циклонов, являются степень очистки и величина потери напора среды на гидравлическое сопротивление.

Основным размером циклона является диаметр цилиндрической части. Остальные размеры определяют обычно в зависимости от диаметра  $D$ .

Достоинство гидроциклонов: высокая производительность, отсутствие в них движущихся частей, компактность, простота и легкость обслуживания, относительно небольшая стоимость, а также широкая область применения. Кроме того, в гидроциклонах может быть достигнута более тонкая сепарация с большей плотностью слива и без укрупнения (флокуляции) мелких частиц.

Для коэффициента турбулентной диффузии в гидроциклоне получена формула [17]

$$D_T = 0,0112V_t r, \quad (2.50)$$

где  $V_t$  – тангенциальная составляющая скорости потока, м/с;  $r$  – расчетный радиус гидроциклона, м.

Коэффициент переноса частиц на основании (2.26), (2.27) и (2.50) можно определить путем интегрирования выражения

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_0^{\delta} \frac{dr}{D_{\text{бр}} + 0,0112V_t r}. \quad (2.51)$$

При известной функции  $V_t(r)$  выражение для вычисления  $\beta_d$  может быть получено в аналитическом виде.

Динамическую скорость на стенке гидротока можно определить, используя средний коэффициент трения  $C_f$  или среднюю объемную диссипацию энергии  $\bar{\varepsilon}$ .

Используя подход определения  $u_*$  через скорость диссипации энергии, запишем [10, 14]

$$u_* = K \left( \frac{\bar{\varepsilon} V_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{0,25}, \quad (2.52)$$

где среднюю диссипацию энергии выразим через перепад давления  $\Delta p$  в аппарате

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta p S u_{\text{вх}}}{V_{\text{ж}}}, \quad (2.53)$$

где  $S$  – площадь входного патрубка,  $\text{м}^2$ ;  $u_{\text{вх}}$  – скорость среды во входном патрубке,  $\text{м/с}$ ;  $V_{\text{ж}}$  – объем жидкости в гидроциклоне,  $\text{м}^3$ ;  $K \approx 1,8$ .

**Пример.** В гидроциклоне диаметром 300 мм очищается целлюлозная масса плотностью  $\rho_{\text{ж}} = 1000 \text{ кг/м}^3$ , вязкостью  $\mu = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Плотность частиц  $\rho_{\text{ч}} = 2500 \text{ кг/м}^3$ . Производительность  $Q = 3200 \text{ л/мин}$ . Определить минимальный диаметр улавливаемых частиц и диаметр частиц, увлекаемых турбулентными пульсациями. Стенки гидроциклона гладкие.

**Решение.** Рабочая длина гидроциклона по известным рекомендациям  $L = 5 \cdot 300 = 1500 \text{ мм}$  (1,5 м).

Диаметр входного патрубка  $b = 0,28 \cdot 300 = 84 \text{ мм}$  (0,084 м).

Принимаем  $b = 100 \text{ мм}$  (0,1 м).

Скорость во входном патрубке гидроциклона находим по формуле:

$$u_{\text{вх}} = \frac{4Q}{\pi b^2} = 6,8 \text{ м/с}.$$

Задавшись отношением  $\frac{Q_1}{Q} = 0,9$ , критерий Эйлера вычисляем по формуле [18]:

$$Eu = 1 + 3,5A \left( \frac{Q_1}{Q} \right)^{0,8},$$

$$Eu = 1 + 3,5 \cdot 3 \cdot 0,9^{0,8} = 10,56,$$

где величина  $A$  определена по графику 5 – 6 [18],  $A = 3,0$ .

Гидравлическое сопротивление гидроциклона находим по выражению [18]

$$\Delta p = Eu \cdot \rho \cdot u_{\text{ВХ}}^2 = 10,56 \cdot 1000 \cdot 6,8^2 = 486000 \text{ Н/м}^2.$$

Минимальный диаметр улавливаемых частиц определяем по формуле [18]

$$d_{\text{ч}} = \sqrt{\frac{K\mu}{L \left( \frac{\rho_1 - \rho}{\rho} \right) \frac{\Delta p}{Q}}} = \sqrt{\frac{3,5 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}}{1,5 \left( \frac{2500 - 1000}{1000} \right) \frac{486000}{3200 / (60 \cdot 1000)}}}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ м},$$

где  $K = 3,5$ ;  $Q \sim \text{м}^3/\text{с}$ .

Диссипация энергии (2.53)  $\bar{\varepsilon} = 518853 \text{ Вт/м}^3$ .

Динамическая скорость (2.52)  $u_* = 0,29 \text{ м/с}$ .

Сделаем оценку размеров частиц по выражению (2.19):

$$d_{\text{ч}} = 0,134 \sqrt{\frac{0,15 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}}{2500 \cdot 0,29}} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ м},$$

т.е. частицы в гидроциклоне ( $R = r = 0,15 \text{ м}$ ) с размерами  $d_{\text{ч}} < 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}$  будут полностью увлекаться турбулентными пульсациями среды и для расчета эффективности турбулентной сепарации можно воспользоваться рассмотренным в данной главе подходом.

## Выводы

Внедренческая практика авторов [5, 13, 14, 19, 20] указывает на необходимость применения в промышленности высокоэффективных аппаратов разделения дисперсий. Вследствие этого разработана методика расчета

процесса осаждения с использованием теорий турбулентной миграции частиц, пограничного слоя и моделей идеального смешения и вытеснения.

Используя теорию турбулентной миграции и математические модели пограничного слоя при равных условиях, пришли к выводу, что при числе Шмидта  $Sc_{бр} \gg 1$ , целесообразно использовать выражения для определения коэффициента переноса частиц по модели Кармана и модели Дайслера и Ханратти. В свою очередь это способствует определению эффективности работы тонкослойных отстойников и гидроциклонов с минимальным привлечением экспериментальных данных.

### Литература ко второй главе

1. **Медников Е.П.** Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей / Е.П. Медников. – М.: Наука, 1980.

2. **Медников Е.П.** Миграционная теория осаждения аэрозольных частиц из турбулентного потока на стенках труб и каналов / Е.П. Медников // Доклады Академии наук СССР. – 1972. – т.206. – №1. – С.51–54.

3. **Сугак Е.В.** Очистка газовых выбросов в аппаратах с интенсивными гидродинамическими режимами / Е.В. Сугак, Н.А. Войнов, Н.А. Николаев. – Казань: РИЦ «Школа», 1999.

4. **Алексеев Д.В.** Комплексная очистка стоков промышленных предприятий методом струйной флотации / Д.В. Алексеев, Н.А. Николаев, А.Г. Лаптев. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2005.

5. **Башаров М.М.** Энергоресурсосберегающая модернизация теплоиспользующих установок в производстве фенола. Дис. ... канд. техн. наук. / М.М. Башаров, – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2011.

6. **Лаптев А.Г.**, Определение эффективности тонкослойных отстойников при турбулентном режиме / Лаптев А.Г., Башаров М.М. // Вода: химия и экология, – 2011. – №5. – С. 20–25.

7. **Лаптев А.Г.** Эффективность турбулентной сепарации мелко дисперсной фазы в тонкослойных отстойниках / А.Г. Лаптев, М.М. Башаров, А.И. Фарахова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2011. – №5. – С. 43–46.

8. **Лаптев А.Г.** Явления турбулентного переноса тонкодисперсных частиц в жидкой фазе динамических сепараторов / А.Г. Лаптев, М.М. Башаров, А.И. Фарахова // Научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2011. – №68(04). Режим доступа: <http://www.ej.kubagro.ru/2011/04/pdf/43.pdf>.



9. **Медников Е.П.** Поперечная миграция частиц, взвешенных в турбулентном потоке / Е.П. Медников // Доклады Академии наук СССР. – 1972. – т.206. – №3. – С.543–546.
10. **Лаптев А.Г.** Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов / А.Г.Лаптев. – Казань: Издательство Казанского Университета, 2007.
11. **Шлихтинг Г.** Теория пограничного слоя / Г. Шлихтинг. – М.: Наука, 1974.
12. **Покровский В.Н.** Очистка сточных вод тепловых электростанций / В.Н. Покровский, Е.П. Аракчеев – М.: Энергия, 1980.
13. **Фарахов М.И.** Численное исследование структуры потока и модернизация гравитационных отстойников / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев // Вода: химия и экология. – 2008. – №2. – С. 36–40.
14. **Лаптев А.Г.** Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006.
15. **Проскуряков В.А.** Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, Ленингр. отд. 1977.
16. **Демура М.В.** Проектирование тонкослойных отстойников / М.В. Демура. – Киев: Будивельник, 1981.
17. **Адельшин А.Б.** Энергия потока в процессах интенсификации очистки нефтесодержащих сточных вод. Часть 1. Гидроциклоны / А.Б. Адельшин. – Казань: Казан. гос. архитект.-строит. акад-я, 1996.
18. **Бушмелев В.А.** Процессы и аппараты целлюлозно-бумажного производства / В.А. Бушмелев, Н.С. Вольман. – М.: Лесная промышленность, 1969.
19. **Лаптев А.Г.** Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике: Пособие к расчету аппаратов / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Издательство Казанского Университета, 2008.
20. **Лаптев А.Г.** Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. Учебно-справочное пособие / А.Г. Лаптев, Н.А. Николаев, М.М. Башаров. – М.: Теплотехник, 2011.

### ГЛАВА 3

## РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЭС

*Л.А. Николаева, Е.Н. Бородай*

Исследования, проведенные в последние десятилетия во многих странах мира, показали, что всё возрастающее разрушительное воздействие антропогенных факторов на окружающую среду привело ее на грань кризиса.

Среди различных составляющих экологического кризиса (истощение сырьевых ресурсов, нехватка чистой пресной воды, возможные климатические катастрофы) наиболее угрожающий характер приняла проблема загрязнения воды – отходами промышленности.

Несмотря на давность и большое количество исследований в области экологически чистого производства, проблема утилизации и переработки промышленных отходов остается актуальной до сих пор. Поэтому, появилась экономически, технологически и экологически обоснованная необходимость в разработке и внедрении всё новых прогрессивных и безопасных методов решения проблемы загрязнения биосферы отходами производства и потребления. Для выбора более рационального пути решения проблемы необходим предварительный учет и оценка отходов.

С этой точки зрения, необходимость исследований, направленных на создание и изучение бессточных технологических систем в отрасли энергетики, особенно актуальна.

В настоящее время актуальной стала проблема поиска новых сорбентов. Вопрос применения дешевых минеральных сорбентов, а также различного рода отходов для очистки воды является актуальным из-за низкой рентабельности систем очистки сточных вод и одновременно низкой стоимости.

Водоподготовка на ТЭЦ необходимый процесс работы теплоэлектростанции. На ТЭЦ, при производстве электрической и тепловой энергии в результате подготовки больших объемов воды для восполнения потерь, связанных с отпуском технологического пара на производство, образуются значительные объемы отходов водоподготовки – шлама химической водоочистки (ХВО). Ежегодно в зависимости от объемов производства электрической и тепловой энергии образуется от 6,5 до 7 тысяч тонн шлама. Данные шламы образуются на стадии предварительной очистки воды, которая включает в себя осветление воды (процессы известкования и коагуляции), а также снижение щелочности и частичное ее умягчение. Шлам ХВО, преимущественно состоящий из карбонатов кальция и магния, удаляется

из осветлителей с влажностью 90 % в результате непрерывной продувки в виде пульпы, которая направляется на шламоотвалы для осаждения осадка и обезвоживания шлама.

Большие объемы накопленного шлама представляют серьезную проблему, так как очистка шламоотвалов и утилизация крупнотоннажных отходов водоподготовки сопряжены с рядом экономических и экологических проблем. В настоящее время шламы ХВО складываются на шламоотвалах. После заполнения шламоотвалов до проектной отметки сброс шламовых вод прекращается, шламоотвал оставляется для обезвоживания шлама с целью его последующей очистки и подготовки к дальнейшему временному накоплению отхода. В этой связи самой большой проблемой в энергетике является образование и утилизация большого количества шлама ХВО, который, накапливаясь, способствует отчуждению больших территорий [1].

Разработка способов утилизации промышленных отходов с получением хозяйственно–полезной продукции позволяет снизить потребление природных ресурсов и создать реальную основу для рационального (сбалансированного) природопользования.

Одним из перспективных способов утилизации шлама ХВО является его использование в качестве сорбента для очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов [2, 3].

В настоящее время активно ведется разработка методов снижения экологической нагрузки на окружающую среду с помощью вторичного использования отходов производства. Ежегодно происходит увеличение объемов шлама, образующегося на ТЭС на стадии предварительной очистки при коагуляции и известковании, усиливая экологическую нагрузку на прилегающие территории. Одним из направлений является обезвоживание и утилизация шламовых вод, с последующим захоронением в поверхностных хранилищах, не оборудованных средствами защиты окружающей среды от фильтрационных вод.

Отечественный и зарубежный опыт показывает, что шламы ХВО ТЭС, являющиеся производственным отходом, могут служить ценным сырьем для многих отраслей промышленности и сельского хозяйства.

Проведенные ниже исследования показали, что шламы ХВО, являющиеся дешевым и доступным сырьем, образующимся непосредственно в цикле станций, обладают высокой сорбционной способностью и может быть использован в качестве фильтрующего материала на последних стадиях технологической очистки сточных вод от нефтепродуктов.

Одними из основных достоинств шлама ХВО как сорбента являются его высокая сорбционная способность и возможность последующей утилизации путем совместного сжигания с вспомогательным топливом на ТЭС, о чем

свидетельствует достаточно высокая теплота сгорания 5480,4 ккал/кг, сравнимая с теплотой сгорания каменных углей. Данный вид утилизации позволит не только ликвидировать вторичное загрязнение воды, неизбежное при регенерации отработанного сорбента, но и в определенной степени решить проблему поиска альтернативного вида топлива.

Выполнены расчеты использованного оборудования технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов на адсорбенте. Экономический эффект при замене в технологической схеме активированного угля на шлам ХВО составит 1461 тыс.руб./год и сократит сброс нефтепродуктов в природные водоемы в размере более 0,0438 т/год.

### **3.1. Использование шлама ХВО для очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов**

Республика Татарстан относится к числу районов, достаточно обеспеченных водными ресурсами, с разветвленной речной сетью, несколькими тысячами озер и четырьмя водохранилищами. Запасы поверхностных и подземных вод РТ, их качество являются жизне- и средообразующей составляющей, определяющей социальное, экономическое и экологическое благополучие.

В 2008 г. общий объем сброшенных сточных вод по Республике Татарстан составил 614,14 млн. м<sup>3</sup>, из них наибольшие объемы отведены предприятиями отраслей: ЖКХ – 60,6 %, энергетики (в том числе теплоэнергетики) – 21,2 %, химической и нефтехимической промышленности – 14,8 %.

Загрязнения, содержащиеся в сточных водах, подразделяют на нерастворенные, коллоидные и растворенные вещества. По происхождению загрязнения бывают минеральные, органические и бактериальные. Минеральные соединения состоят из песка, растворов минеральных солей, кислот и др. Органические загрязнения являются хорошей средой для развития бактерий, вирусов, грибов, составляющих бактериальное загрязнение.

Вклад отраслей в сбросы основных загрязняющих веществ (легко окисляемые органические вещества по показателю БПК, взвешенные вещества, нефтепродукты, сульфаты, хлориды, фосфаты, азот аммонийный, нитраты, нитриты, СПАВ, медь, цинк, никель, хром, марганец, фенолы) в поверхностные водные объекты РТ в 2008 году представлен на рис. 3.1.

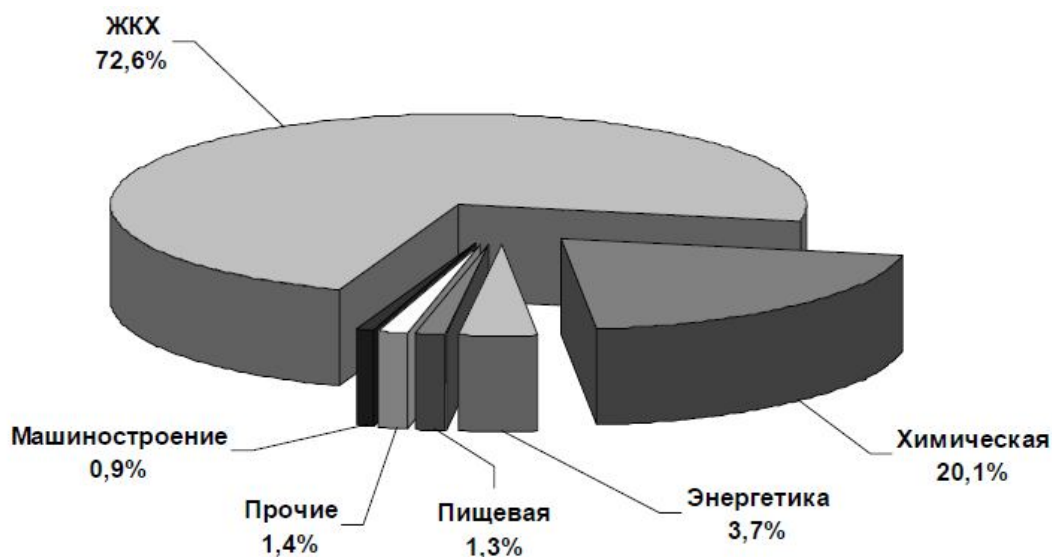


Рис. 3.1. Вклад отраслей в сбросы загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты РФ в 2008 году

Сопоставление вышеприведенных данных позволяет сделать вывод, что на долю предприятий энергетики приходится третья часть всего водопотребления и пятая часть от общего объема сброшенных сточных вод. В целом же по РФ теплоэнергетика потребляет 50 % воды, забираемой промышленностью из природных водных источников [4]. В связи с этим предприятия теплоэнергетики оказывают существенное влияние на состояние окружающей природной среды в части выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и сбросов в водные объекты.

Современные ТЭС являются источниками следующих видов сточных вод:

- 1) воды охлаждения конденсаторов турбин, вызывающее тепловое загрязнение воды;
- 2) регенерационные и промывочные воды от водоподготовительных установок и узлов очистки конденсата;
- 3) воды от обмывок наружных поверхностей котлов пиковых подогревателей, работающих на сернистом мазуте;
- 4) отработавшие растворы после химической очистки теплового оборудования и его консервации;
- 5) воды систем гидрозолошлакоудаления на ТЭС, работающих на твердом топливе;
- 6) коммунально-бытовые и хозяйственные воды;
- 7) дождевые и талые воды с территории ТЭС (основными загрязняющими компонентами которых являются нефтепродукты и взвешенные вещества);
- 8) воды, загрязненные нефтепродуктами.

Две последние категории представляют наибольшую угрозу. В большинстве случаев сточные воды, загрязненные нефтепродуктами – это воды

от сальниковых уплотнений насосов, открытых распределительных устройств (ОРУ), компрессорной, мазутного хозяйства, гаражей [5,6].

Кроме того, мазуты и другие нефтепродукты, как правило, мало растворимы в воде и устойчивы к биохимическому окислению, что усиливает опасность загрязнения ими природных вод. Так, количество нефтепродуктов в воде при температуре до 5°С уменьшается в течение 2–7 суток лишь на 15 %, а при температуре до 20°С – на 40–50 %. К числу главных проблем при очистке нефтесодержащих сточных вод относится выделение эмульгированных минеральных масел, мазута и других видов нефтепродуктов. Поэтому однозначно дать рекомендацию о выборе метода очистки, не имея четкого представления о качестве и количестве загрязненной воды, практически невозможно [7, 8].

### ***Образование шлама ХВО на ТЭС. Состав и пути его утилизации***

Десятки тысяч тонн шламов образуются в процессе снижения окисляемости, жесткости, кремнесодержания воды и взвешенных веществ на стадии предварительной очистки на тепловых электроцентралях и в котельных. Для умягчения воды добавляют известковое молоко, которое переводит растворимые бикарбонаты кальция и магния в нерастворимые карбонаты. Затем воду обрабатывают сульфатом железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (или сульфатом алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), который, являясь коагулянтом, осаждает все взвеси и примеси в виде коллоидной массы. В процессе коагуляции двухвалентное железо окисляется и образует гидроксид железа (III). Скоагулировавшиеся частицы гидроксида железа соединяются в цепочки, на поверхности которых адсорбируются коллоидные примеси воды. В процессе построения цепочечных структур, сочлененных в кольца, образуются поры, заполненные водой. В результате сорбции гидроксидом железа коллоидных частиц примесей воды формируются хлопья. Укрупнившиеся хлопья оседают под действием силы тяжести, увлекая за собой взвешенные частицы.

Перед складированием шлам, содержащий 97–99 % влаги, предварительно обезвоживается в цехе термоосушки (рис. 3.2.).

Цех по переработке шлама включает в себя следующие сооружения:

- приемное отделение и шламохранилище (на холодный период) – одноэтажное отапливаемое помещение 24×12 м с грейферным краном грузоподъемностью 3,2 т и выносной эстакадой для бункера;

- основной корпус 36×18 м, в котором размещаются сушильное, помольное и фасовочное отделения, склад готовой продукции. Кроме того, в корпусе располагаются аспирационное оборудование и венткамера.

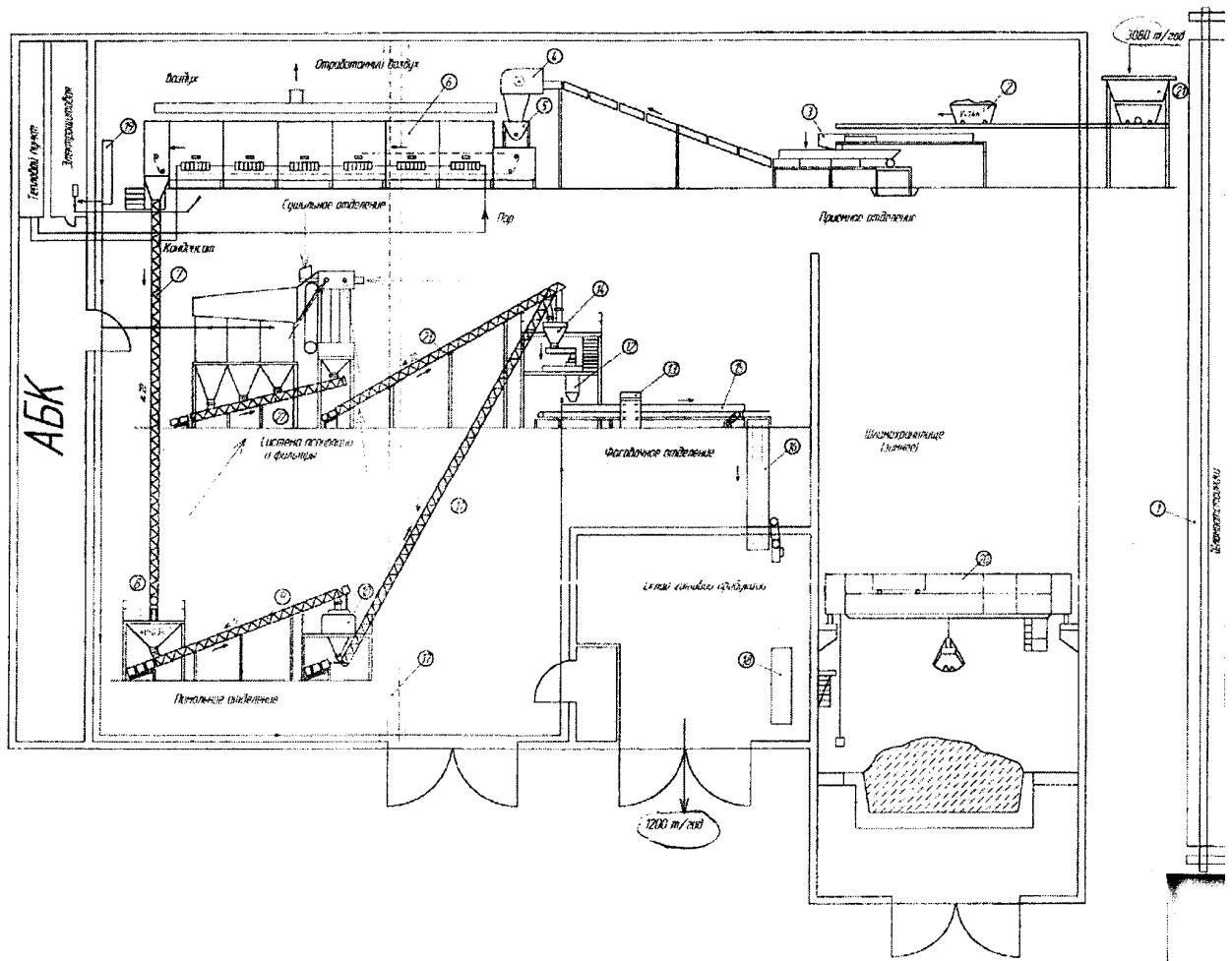


Рис. 3.2. Технологическая схема цеха ППШ Казанской ТЭЦ-1: 1 – кран козловой; 2 – бункер передвижной с секторным затвором; 3 – питатель пластинчатый; 4 – конвейер пластинчатый; 5 – питатель формующий; 6 – сушилка ленточная одноярусная секционная; 7, 9, 11 – конвейер винтовой; 8 – бункер запаса; 10 – установка тонкого растирания; 12 – дозатор весовой тензометрический дискретного действия; 13 – мешкооплавочная машина; 14 – бункер приемный; 15, 16 – конвейер ленточный; 17 – кран мостовой однобалочный подвесной; 18 – автопогрузчик; 19 – компрессор; 20 – кран мостовой грейферный; 21 – воронка приемная; 22, 23 – конвейер винтовой.

Приемное отделение оборудовано питателем и передвижным бункером с секторным затвором. В теплый период загрузка шлама в бункер осуществляется козловым грейферным краном г/п 11 т из шламоотстойников. Предусматривается неполное заполнение грейфера, объем загружаемого шлама в передвижной бункер должен быть не более  $1 \text{ м}^3$ . Бункер перемещается в цех по эстакаде и выгружает шлам в питатель. Отдозированный шлам подается на пластинчатый конвейер и далее в сушильное отделение. В холодный период загрузка шлама происходит мостовым грейферным краном. Шлам доставляется в хранилище автотранспортом для последующего отстаивания и хранения в

холодный период года. Объем шламохранилища обеспечивает запас шлама на 15 суток.

Из приемного отделения шлам пластинчатым конвейером подается в формирующий питатель, установленный над натяжной станцией сушилki и обеспечивающий равномерное распределение шлама на транспортной ленте, имеющей туннельную конструкцию, диаметром 30 мм, секции которой теплоизолированы. На прямой и обратной ветвях транспортной ленты закреплены перфорированные лотки, на которые засыпается высушиваемый продукт. В промежуточных секциях установлены вентиляторы и система регулирования расхода пара. Их конструкция предусматривает возможность изменения направления движения горячего воздуха через высушиваемый продукт с помощью перегородки.

Для очистки транспортной ленты от налипшего шлама используется ударный механизм.

Высушенный шлам высыпается в винтовой конвейер и подается в бункер запаса, рассчитанный на сменный объем выработки.

Из бункера запаса винтовым конвейером высушенный гранулированный шлам подается в установку тонкого растирания, где размалывается до размеров не более 1,5 мм и подается на фасовку.

В фасовочном отделении осуществляется загрузка порошка полуавтоматическим дозатором в полиэтиленовые мешки по 30 кг и их упаковка (оплавление). Перемещение мешков и их подача на склад осуществляется ленточным конвейером. Склад рассчитан на 15 суток.

При исследовании химического состава обезвоженного шлама установлены возможные колебания в содержании основных соединений (%):  $\text{SiO}_2$  – 0–4,9;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – 5,8–7,1;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 3–9,5;  $\text{CaCO}_3$  – 62,8–68,2;  $\text{MgCO}_3$  – 3,9–6,6; органические вещества – 5,2–8,9. Основным компонентом шламов является карбонат кальция. Колебания состава шламов водоочистки в узком диапазоне позволяют сделать вывод с достаточной стабильности соотношений слагающих его компонентов.

Учитывая, что на долю тепловых электростанций в России приходится около 77 % вырабатываемой электроэнергии, масштабы образуемых шламовых отходов при технологии химической подготовки воды являются существенными для организации промышленной переработки.

По данным Государственного доклада о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан, в 2008 году на энергетических предприятиях Республики Татарстан образовалось 56,99 тысяч тонн отходов, что составляет 1,62 % от общего объема образовавшихся отходов



в республике, хотя в энергетике Татарстана объем образования отходов уменьшился по сравнению с 2007 годом на 2,68 %.

Проблема утилизации и переработки отходов стоит сегодня особенно остро. По официальным данным не более 2 % извлекаемых из недр сырья превращается в конечный продукт, оставшиеся 98 % – это отход. Поэтому необходимо как можно быстрее научиться перерабатывать их, использовать.

В настоящее время не существует универсального метода обработки и утилизации шлама ХВО. Шлам ХВО – это продукт известкования и коагуляции природной воды, сырые и устойчивые смеси следующего химического состава:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  – это отход 5 класса (практически не опасен). Фазовый состав шлама ХВО Нижнекамской ТЭЦ представлен на рис. 3.3.

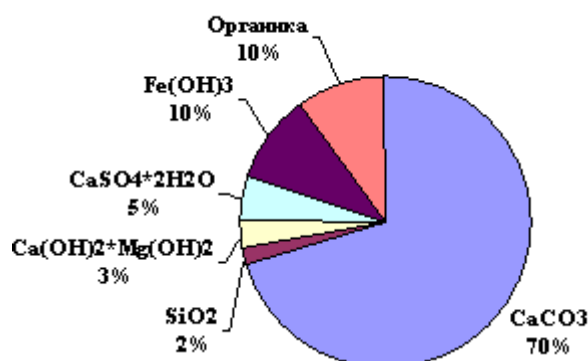


Рис. 3.3 Фазовый состав шлама ХВО

В данный момент шлам ХВО утилизируется как отход. Однако способы хранения шламовых отходов, наиболее практикуемые в настоящее время, имеют ряд недостатков. Шламовые отходы захороняются в поверхностных хранилищах, не оборудованных средствами защиты окружающей среды от фильтрационных вод. Несмотря на то, что в данных шламах не содержится высокотоксичных веществ, остаются проблемы с их складированием. При этом происходит отчуждение больших площадей, создается угроза их засоления, минерализации подземных вод прилегающих территорий и ухудшения гидрохимического режима близлежащих водоемов. Все это влечет за собой изменение устойчивости геологической среды и снижение эстетического потенциала. Частично проблему ограниченности свободных площадей, относящихся к категории земель промышленности, снимает цикличность эксплуатации шламоотвалов, то есть их периодическое заполнение и очистка. На многих предприятиях сушка и сжигание шламов является одним из основных методов ликвидации данных методов. Однако такой способ является

экологически не безопасным, поскольку требуется очистка выбрасываемых газов от загрязняющих веществ. При этом расходуется значительное количество энергии, а проблема утилизации минеральной части осадка остается.

Токсичность отходов связана не только с их химическим составом. Степень экологической опасности зависит от агрегатного состояния отходов (твердых, жидких, газообразных). Твердые отходы сравнительно легко «фиксируются» и хранятся на местности. Имеется большое количество решений по улавливанию газообразных отходов. Самыми опасными отходами являются «мокрые» – суспензии, пульпы, осадки сточных вод – шламы [9–11].

Одним из способов последующей утилизации шлама ХВО является традиционный способ получения вяжущих веществ в строительных материалах. Наиболее близким по технической сущности является способ производства вяжущих на базе карбонатного сырья, в основном карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , основанный на технологии обжига при  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ . По данной технологии получают строительную известь. Другим вяжущим, при производстве которого используется большое количество карбонатного компонента (до 25 %), является портландцемент. В процессе производства портландцемента температура обжига достигает  $1450^\circ\text{C}$  [12].

Длительное хранение шлама в шламоотвалах в больших количествах также приводит к дополнительным издержкам.

Одной из задач работы является разработка экологически безопасной технологии утилизации шламов химводоподготовки ТЭЦ за счет комплексного использования сырьевых ресурсов при технологии получения электроэнергии на теплоэлектростанциях.

Возможные пути использования шлама ХВО:

- 1) в качестве наполнителя в резинотехнические смеси;
- 2) в качестве сырья для получения сульфатсодержащих вяжущих веществ;
- 3) в качестве минерального удобрения для сельскохозяйственных угодий;
- 4) в качестве адсорбента нефтепродуктов сточных вод ТЭС.

Однако из-за низкой концентрации твердых веществ в шламовых водах осветлителей химводоподготовки непосредственное их использование невозможно. Необходимо предварительное удаление основной части влаги и снижение влажности шлама.

В то же время в отходах ТЭЦ (зола и шлам) содержатся ценные компоненты, извлечение и утилизация которых позволяет не только обезвредить отходы, но и обеспечить экономию первичного сырья [13].

Анализ современной литературы [14, 15] показал, что использование шлама химводоподготовки ТЭЦ ограничивается применением их в качестве

второстепенных компонентов при добавлении в смеси строительного назначения. Меньшее внимание уделено получению на их основе систем, самостоятельно обладающих вяжущими свойствами.

Были проведены исследования возможности использования утилизированного шлама химводоподготовки двух ТЭЦ Татарстана: Казанской ТЭЦ–1 и Нижнекамской ТЭЦ–1 для получения вяжущего. По данным специалистов Казанской ТЭЦ–1, шлак аналогичного химического состава может быть использован как исходное сырье:

- взамен части цемента в бетонах;
- в качестве известкового удобрения при известковании кислых почв;
- при производстве цементно–известковых растворов;
- как наполнитель в строительных шпаклевках (масляных и синтетических) вместо мела;
- в сухих строительных смесях;
- в асфальтовом бетоне для прочности дорожных покрытий;
- в качестве посыпки для кровельных материалов.

В настоящее время существует тенденция к расширению использования в керамических массах различных кальцийсодержащих материалов, поскольку на их основе возможно получение керамических изделий, прежде всего строительной керамики и различного рода отделочно–декоративных фаянсовых материалов [16, 17]. Основные реакции в кальцийсодержащих массах уже в интервале температур 900–1000°С при определенном соотношении компонентов появляются различные кальцийсодержащие соединения типа анортита. Формирование анортита происходит в условиях низкотемпературного твердофазового спекания.

На протекание твердофазовых реакций большое влияние оказывает активность используемых реагентов, особенно материалов с дефектной структурой и, следовательно, повышенной реакционной способностью. В этой связи и представляют интерес кальцийсодержащие отходы химводоподготовки ТЭС, имеющие повышенную реакционную способность.

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов входят в состав шлаков и шламов ТЭЦ, что предполагает при их использовании повышение физико–механических характеристик керамического материала, достигаемых при пониженных температурах обжига [17].

ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» был запатентован способ регенерации коагулянта из гидроксидосодержащего шлама водоочистки. После реагентной обработки промышленных стоков осуществлялась регенерация алюминий содержащего коагулянта. Регенерация последнего из маслогидроксидсодержащего шлама проводится обработкой кислот

алюмосодержащим раствором, полученным в промышленных условиях в результате разложения катализаторного комплекса процесса Фриделя–Крафтса–Густавсона водой и представляющим отход производства со следующими показателями:

- рН=0,6–1,0;
- содержание свободной соляной кислоты – 0,94–2,20 %;
- содержание хлорида алюминия – 0,79–1,86 %;
- содержание алкилароматических углеводородов – 200–500 мг/дм<sup>3</sup>.

Полученный вторичный раствор коагулянта имеет хорошие физико–химические и коагуляционные свойства. Использование его в процессе коагуляционной очистки промышленных стоков позволяет не только утилизировать отходы производства, но и получить осветленную воду хорошего качества [18].

Компанией «Luarst Research Development» был запатентован способ обезвоживания шламов ХВО, исходное значение рН которых меньше или равно 8. Данный способ включает добавку щелочного реагента в шламы с рН≤8, добавку органических соединений, одним из которых является флокулянт, последующую флокуляцию и разделение получившейся суспензии на обезвоженные шламы и жидкую фазу. При этом щелочной реагент представляет собой известково–магнезиальное соединение формулы:  $x\text{CaCO}_3(1-x)[y\text{Mg}(\text{OH})_2+(1-y)\text{MgO}]$ , где:  $x, y$  – мольные доли,  $0,45 \leq x \leq 0,75$  и  $0 \leq y \leq 1$ .

Обработанные шламы, после разделения, имеют рН, который меньше рН разложения одного из органических компонентов. Это обеспечивает повышение степени обезвоживания шламов при использовании традиционных флокулянтов и получение оптимальных технологических свойств – устойчивости в насыпном состоянии и способности к окомковыванию [19].

Для обезвоживания шлама ХВО на Нижнекамской ТЭЦ в настоящее время внедрен ленточный фильтр–пресс, который является современным высокотехнологичным устройством производства ЗАО НПП «Биотехпрогресс» по сгущению шлама для дальнейшей его утилизации.

В 2008 году на Нижнекамской ТЭЦ проведены исследования на участке установки регенерации извести ХВО–2 с использованием ленточного фильтр–пресса с целью определения возможности и эффективности применения технологии обезвоживания шлама для дальнейшей его утилизации. Первоначально был проведен анализ состояния и определены точки подключения оборудования к линии подачи шламовых вод, линии условно–чистой воды для промывки пресса и приготовления реагента, к силовым щитам электропитания.

Технология сгущения шлама на ленточном фильтр–прессе имеет следующие преимущества:

1. Компактность установки за счет объединения ленточного фильтр–пресса и сгустителя в одном аппарате;
2. Непрерывность процесса, высокая эффективность в работе и надежность эксплуатации;
3. Высокая устойчивость к механическому воздействию и истиранию, что позволяет обезвоживать осадки с высоким содержанием абразивных веществ;
4. Простота в обслуживании;
5. Малое энергопотребление и низкие эксплуатационные затраты;
6. Возможность установки в существующем здании.

Принципиальная технологическая схема установки представлена на рис. 3.4.

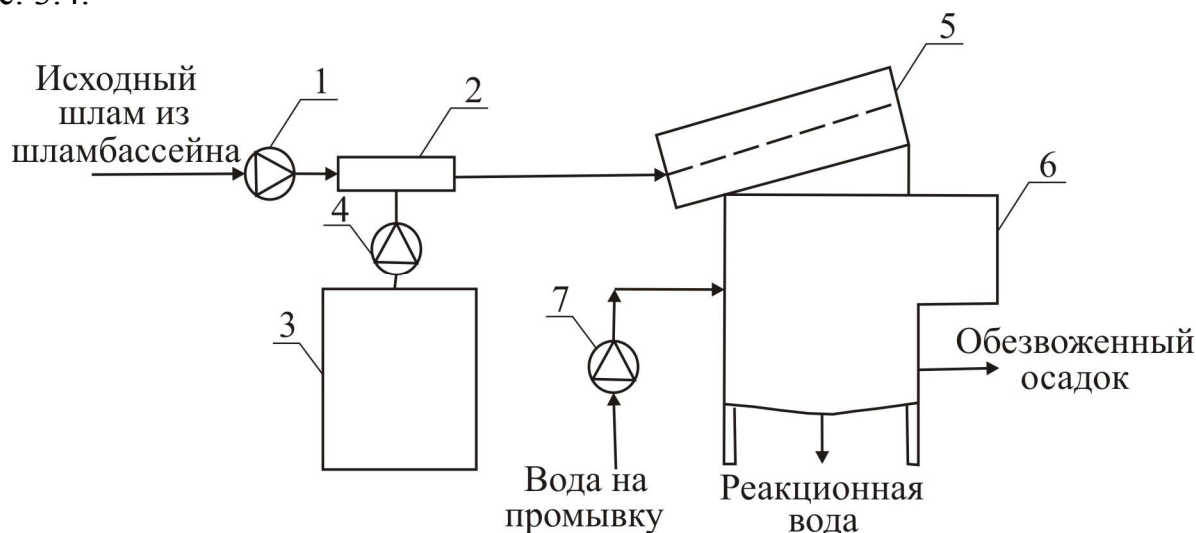


Рис. 3.4 Принципиальная технологическая схема установки фильтр–пресса типа РМТ для обезвоживания шлама: 1 – винтовой насос; 2 – смесительное устройство; 3 – расходная емкость; 4 – насос–дозатор для подачи раствора флокулянта; 5 – вращающийся барабанный сгуститель; 6 – фильтр–пресс; 7 – насос для промывки барабанного сгустителя и фильтровального полотна фильтр–пресса

В барабанном сгустителе происходит разделение образующихся в процессе флокуляции осадка и воды. Осадок при помощи вращающегося внутри барабанного сгустителя шнека транспортируется на фильтровальную ленту, где происходит его окончательное обезвоживание путем отжима на валках. Фильтрат (режекционная вода) сливается на поддон, а образующийся осадок собирается в специальную емкость.

В результате проведенных пилотных испытаний была выявлена высокая эффективность применения технологии обезвоживания шлама на ленточном

фильтр–прессе типа РМТ. В процессе испытаний был получен осадок 72–73% влажности. Осадок пригоден для транспортировки и дальнейшей утилизации. Определены параметры технологических режимов обезвоживания шлама, обеспечивающих требуемое качество осадка. Осуществлен подбор флокулянта и определена его оптимальная дозировка.

Применение на Нижнекамской ТЭЦ технологии обезвоживания шлама на ленточных фильтр–прессах позволит:

- значительно снизить затраты на хранение шлама в объектах размещения отходов (шламоотвалах) – уменьшить экологические платежи;
- упростить транспортировку шлама к местам его использования или подготовки для дальнейшего использования;
- решить проблему отчуждения значительных площадей под шламоотвалы и исключить затраты на строительство новых шламоотвалов;
- экономить природные минерально–сырьевые ресурсы [11].

Одним из современных направлений использования шлама ХВО является полимерная промышленность. В теплоэнергетике полимерные материалы используются как изоляционные материалы (поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен), изоляционные лаки и эмали. Полимерные покрытия используются для специальных антикоррозионных покрытий [20, 21].

На водоподготовительных установках ТЭС используется резина для гуммирования внутренних поверхностей механических и ионитных фильтров. Была рассмотрена возможность использования шлама ХВО в качестве наполнителя резины и резинотехнических изделий на основе СКТВшц (высокомолекулярного винилового силоксанового каучука).

Эксперименты в лабораторных условиях проводились с использованием высушенного шлама ХВО Казанской ТЭЦ–1. Очистка шлама производилась многократной промывкой теплой дистиллированной водой (40–50°С), с последовательным высушиванием при температуре (140–150°С) [22].

Шлам ХВО как минеральный наполнитель использовался в рецептурах силоксановых резиновых смесей. Специфика силоксанов состоит в том, что используемые в рецептурах резиновых смесей ингредиенты должны быть нейтральными и не выделять в процессе изготовления резин продуктов кислого или щелочного характера, способствующих деструкции полисилоксановых цепей при повышенных температурах. Наполнители для таких резин должны отвечать двум основным требованиям: они должны быть устойчивыми при всех условиях, в которых резина может работать, и, как правило, должны быть инертными ко всем остальным составным частям смеси.

Силоксановые каучуки обладают очень низкими физико–механическими показателями. Так, предел прочности при разрыве наполненных вулканизатов

составляет 0,2–0,5 МПа. Поэтому в состав резиновых смесей обязательно входит усиливающий наполнитель с удельной поверхностью не менее  $170 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером частиц не более 40 мкм. Шлам ХВО по своему химическому составу в качестве усиливающего наполнителя не подходит. Его используют в качестве инертного неактивного наполнителя, благодаря ряду его ценных свойств:

- низкая стоимость;
- не токсичность;
- отсутствие запаха;
- отсутствие кристаллизационной воды;
- большие запасы сырья;
- легкость распределения частиц наполнителя в полимере, способность облегчать введение других ингредиентов в резину;
- относительно низкая жесткость сырых резиновых смесей даже при высоких степенях наполнения, что значительно облегчает их переработку.

Шлам ХВО вводился в силоксановый полимер на стадиях приготовления резиновой смеси в смесителе совместно с другими компонентами. Резиновую смесь готовили согласно общепринятой методике [23].

Шлам в качестве опытного наполнителя был опробован в стандартных резиновых смесях на основе каучуков марок БНКС – 28 АМН и СКМС – 30 АРКМ – 15 вместо минерального наполнителя – каолина.

Результаты испытаний резины показали, что при введении шлама в резины на основе бутадиен–нитрильного синтетического каучука и бутадиен– $\alpha$ –метилстирольного каучука прочность при разрыве снижается в 1,5–2 раза, пластичность, тепловое старение, температура хрупкости, значение коэффициента морозостойкости, относительное удлинение, остаточное удлинение, эластичность и твердость изменяются в пределах ошибки эксперимента, твердость по Шору возрастает. Уменьшение прочности резины связано с неоднородным составом шлама при температуре изготовления силоксановой смеси [24].

Введение шлама позволяет не только получить резину соответствующих физико–химических свойств, но и снизить стоимость резины. Снижение стоимости резин достигается за счет замены стандартных наполнителей (аэросила, каолина) более дешевым шламом. Стоимость высушенного шлама  $\approx 1000$  рублей, стоимость аэросила, каолина  $\approx 2000$  рублей (данные 2007 года). Полученные наполненные шламом резины на основе силоксанового винилового каучука могут использоваться как прокладочные и уплотнительные материалы при температуре от минус  $60^\circ\text{C}$  до  $180^\circ\text{C}$ .

### *Зарубежные технологии переработки шламов*

Помимо резин и резинотехнических изделий зарубежными авторами предлагается добавление шламов ХВО для получения легкого заполнителя путем обработки зольной пыли и шлама сточных вод. Зольная пыль и шлам очистки сточных вод смешиваются вместе и затем агломерируются в окатыши с использованием связующего или без него. Затем они высушиваются. Высушенные окатыши вводят во вращающуюся обжиговую печь в направлении, параллельном с потоком топлива и воздуха через печь. В печи они затвердевают и подвергаются полному обжигу, так же как и в различной степени пиролизу и спеканию. Полученный из печи продукт является шаровидным материалом с низкой плотностью, но с твердой и пористой структурой. Продукт из печи затем поступает в холодильник. Смесь зольной пыли и шлама очистки сточных вод имеет значительную калорийность топлива, что можно использовать в печи. Кроме того, тепловую калорийность отходящих из печи газов можно использовать для сушки материала [25, 26]. Из разработанных за рубежом новых технологий переработки шламов наибольший интерес вызывает одна из них, схема которой представлена на рис. 3.5. Эта технология выгодно отличается тем, что пригодна для переработки различных видов шламов, в том числе старых высокостабильных.

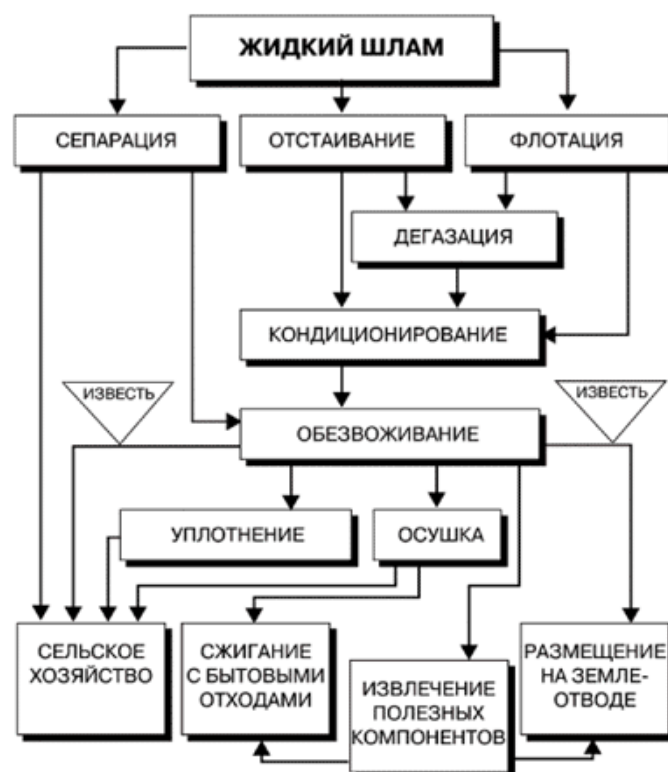


Рис. 3.5 Схема комплексной переработки шламов



Технология представляет собой комбинацию нескольких процессов — сепарации, отстаивания, флотации, дегазации, кондиционирования, обезвоживания, добавления извести, уплотнения и осушки. Полученные продукты могут быть утилизированы путем сжигания, направлены на дополнительную переработку с целью извлечения полезных компонентов или использованы в сельском хозяйстве. Таким образом, данная технология представляет собой замкнутый цикл переработки нефтешлама с полной утилизацией конечных продуктов.

В технологии, разработанной и используемой в США, применяется кавитационный метод разделения эмульсий энзимами. Поддерживающее технологическое оборудование может исполняться как в стационарной, так и мобильной формах и отличается надежностью.

Аналогичный принцип заложен в технологию переработки буровых шламов. В ней применяется последовательное разделение механических примесей, а на заключительном этапе полученная эмульсия разделяется на нефть и воду. При этом степень очистки твердых частиц (песка) и воды чрезвычайно высока — вплоть до качества, соответствующего требованиям к водам рыбохозяйственного назначения. И хотя оборудование для этой технологии достаточно дорогое, такие установки продолжают внедряться [27].

### ***Использование шлама ХВО в качестве сорбента нефтепродуктов***

Первичную подготовку вод, забираемых из поверхностных водоемов (осветление), большинство объектов теплоэнергетики осуществляет с использованием в качестве коагулянтов гидролизующихся солей алюминия. Сточные воды осветлителей, как правило, содержат до  $5 \text{ г/дм}^3$  аморфной гидроокиси алюминия с осажденными на ней компонентами сырых вод.

Сброс таких вод в водоемы недопустим без предварительной очистки, но часто осуществляется в рамках предельно допустимых и временно согласованных сбросов «на период достижения нормативных качеств очищаемых вод».

Сегодня вопросы утилизации алюмосодержащих стоков осветлителей энергообъектов не имеют оптимального технологического решения. Механическое обезвоживание или отстаивание при длительном депонировании, перемещение и утилизация гелеобразных, плохо отдающих воду алюмосодержащих шламов сопровождается большими экономическими издержками.

В качестве одного из направлений утилизации рассматривается возможность сброса шламовых вод осветлителей в канализационные системы

для очистки коммунальных стоков. Данный способ не требует существенных затрат и позволяет «автоматически» решить часть эколого–экономических проблем предприятия, связанных с контролем стока и платой за наличие загрязняющих веществ с учетом ПДК для рыбохозяйственных водоемов. При этом в очищенных стоках канализационных очистных сооружений, принимающих алюмосодержащие шламовые воды, возможно значительное снижение содержания фосфатов и других эвтрофирующих веществ за счет оптимизации процесса биологической очистки.

Для Киришской ГРЭС и бытовых стоков Киришей были проведены модельные и производственные эксперименты по совместной очистке сточных вод осветлителей высокоцветных вод р. Волхов.

Модельная установка включала первичные отстойники, аэротенки и вторичные отстойники на натуральных бытовых стоках. Концентрация активного ила поддерживалась на том же уровне, что и в производственных аэротенках – 1,5–2,0 г/дм<sup>3</sup>.

За величину дозы сточных вод осветлителей принималось отношение количества сухого вещества сбрасываемого осадка (кг/сут) к пропускной способности очистных сооружений (м<sup>3</sup>/сут), выраженное в мг/л сухого вещества. В модельном эксперименте исследовали влияние алюмосодержащих стоков вод в дозах сухого вещества 110 и 200 мг на 1 дм<sup>3</sup> бытовых стоков, в производственном эксперименте – в дозе 35 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Особенности «сырой» воды р. Волхов, формирующей качество стоков осветлителей Киришской ГРЭС, являются значительное насыщение гуминовыми веществами; высокая окисляемость (20–40 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>); высокое содержание железа (0,7–1,8 мг/дм<sup>3</sup>) и ионов алюминия (до 0,35 мг/дм<sup>3</sup>).

Алюмосодержащие стоки осветлителей ГРЭС представляют собой сложную двухфазную органоминеральную систему. Жидкая фаза характеризуется следующим качественным составом: рН=5,3–5,9; величина ХПК<sub>перм</sub> составляет 5–10 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; содержание Fe – 0,145–0,56 мг/дм<sup>3</sup>, Al – 0,15–0,5 мг/дм<sup>3</sup>, Mn – 0,07–0,09 мг/дм<sup>3</sup>, фосфатов – 0,03–0,09 мг/дм<sup>3</sup>. Твердая фаза – алюмосодержащий шлам (4,5–5,0 г/дм<sup>3</sup>) – состоит из хлопьев устойчивой в диапазоне рН=4,2–8,0 аморфной гидроокиси алюминия, темно–коричневого цвета (за счет сорбции речных гуминовых веществ). Сухой осадок: зольность – до 41,5 %, С<sub>орг</sub> – до 18 %, битумы – до 0,15 %, гуминовые вещества – до 7 %. Гуминовый комплекс осадка относится к фульватному типу (СГК/СФК=0,17).

Инфракрасная спектроскопия осадка выявила типовой набор функциональных групп гуминовых веществ: ОН и NH, CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>, ароматических C=C связей, C–O–карбокисильных групп и ОН–спиртовых групп.

Именно присутствием функциональных групп гуминовых веществ многие исследователи объясняют повышенную способность алюмосодержащих шламов первичной очистки «сырых» вод связывать эвтрофицирующие вещества и ионы металлов, содержащихся в сточных водах.

Шламы осветлителей ГРЭС вводились в канализационные очистные сооружения в дозе 35 мг сухого вещества на 1 дм<sup>3</sup> бытовых стоков непосредственно в первичный отстойник, минуя приемную камеру и решетки, что обеспечило сохранение их исходной концентрации и реакционной способности. Место ввода сбросных вод осветлителей – весьма важный критерий при оценке результатов эксперимента, т.к. их контакт с крупнодисперсной фазой бытовых стоков в приемной камере приводит к значительному (до 40–60 %) удалению хлопьев аморфной гидроокиси алюминия перед поступлением в первичный отстойник.

Проведенные исследования выявили значительный эффект дефосфатизации сбросных вод станции аэрации. Испытанные дозы отходов осветлителей не оказали токсического воздействия на биоценоз активного ила. Выявленный диапазон эффективного и безопасного дозирования составил 35–110 мг/дм<sup>3</sup> по сухому веществу.

Основная ценность данного подхода с точки зрения решения эколого–экономических проблем состоит в возможности значительного сокращения экологических издержек, снижения уровня техногенной нагрузки на водосборе р. Волхов и оздоровления экологической обстановки в Ладожском водном бассейне.

Использование стоков осветлителей высокоцветных вод других ТЭС в качестве вторичного коагулянта, способствующего дефосфатизации сточных вод, можно рассматривать в качестве технологического приема оптимизации работы принимающих очистных сооружений и как элемент безотходной технологии энергообъектов [28].

Аналогичные исследования проводились для сточных вод Красноярской ТЭЦ–2. Для очистки сточных вод от нефтепродуктов до требований, предъявляемых к воде, подаваемой в системы централизованного горячего водоснабжения с открытым водозабором (ПДК 0,1 мг/дм<sup>3</sup>), к воде, идущей для питания барабанных котлов высокого давления (ПДК 0,3 мг/дм<sup>3</sup>) и для обратного водоснабжения ТЭС, а также сброса в природные водоемы рыбохозяйственного назначения (ПДК 0,05 мг/дм<sup>3</sup>) были предложены три способа очистки:

- 1) углевание с коагуляцией шламом осветлителей;
- 2) подщелачивание, углевание с коагуляцией шламом осветлителей;
- 3) осаждение зольной водой из системы гидрозолоудаления.

Концентрация нефтепродуктов в исходной воде изменялась в пределах 1,8–93,6 мг/дм<sup>3</sup>. Для углевания использовалась сточная вода, отобранная из приемка цеха топливоподачи с концентрацией угольной взвеси в пределах 10,1–15,1 г/дм<sup>3</sup> и значением рН, равным 6,0. Для подщелачивания нефтесодержащих стоков использовалась осветленная зольная вода, отобранная из пруда системы ГЗУ Красноярской ТЭЦ–2 со значением рН 12,2–12,5 и концентрацией нефтепродуктов в пределах 0–0,15 мг/дм<sup>3</sup>. В качестве коагулянта применялся шлам осветлителей, полученный от коагуляции природной взвеси р. Енисей сульфатом алюминия дозой 0,2–0,4 моль/м<sup>3</sup>.

Кроме этого, были определены технологические параметры очистки стоков с концентрацией нефтепродуктов в интервале 77,1–93,6 мг/дм<sup>3</sup> до требований, предъявляемых к воде в оборотном техническом водоснабжении станций для охлаждения оборудования (20,0 мг/дм<sup>3</sup>).

По результатам проведения экспериментов по первому способу установлено, что углевание рекомендуется проводить дозой 3,797–4,667 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на асфальто–смолистые вещества (а.с.в.) нефтесодержащих стоков. Для очистки нефтесодержащих стоков с концентрацией в интервале 12,4–24,5 мг/дм<sup>3</sup> до остаточной концентрации 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, позволяющей использовать их в системах централизованного горячего водоснабжения с открытым водоразбором, требуемое время отстаивания равно 3 часам, а доза шлама составляет 2,74–3,025 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на а.с.в.). Получить остаточную концентрацию нефтепродуктов 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, чтобы подать эти воды для питания барабанных котлов, возможно после отстаивания в течение 2,2 ч при той же дозе угля и шлама.

Увеличение дозы шлама до 5,488–6,860 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на а.с.в.) стоков после углевания при прочих равных условиях обеспечивает снижение остаточной концентрации нефтепродуктов до 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, что сопоставимо со степенью сорбционной очистки нефтесодержащих стоков на активных углях и позволяет использовать их для всего диапазона потребителей ТЭС или сбрасывать в природные водоемы без нанесения им ущерба.

Для очистки нефтесодержащих стоков с более высокой начальной концентрацией в пределах 77,1–93,6 мг/дм<sup>3</sup> до остаточной концентрации 20,0 мг/дм<sup>3</sup>, позволяющей использовать их в оборотном водоснабжении для

охлаждения механизмов и оборудования, требуемая доза шлама равна 2,110–2,221 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на а.с.в.) и время отстаивания составляет 0,2 часа.

Для очистки таких же стоков до той же остаточной концентрации, но при дозе шлама 1,389–1,499 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на а.с.в.) потребуется 0,7 часа.

Второй способ очистки предполагает первоначальное подщелачивание нефтесодержащих стоков зольной водой из системы ГЗУ с последующим углеванием и коагулированием.

Полученные результаты показали, что требуемая степень очистки (0,1 мг/дм<sup>3</sup>) достигается при последовательном смешении нефтесодержащих стоков, зольной воды, сточной воды цеха топливopодачи и шлама осветлителей в объемах соответственно 650:130:230:90 и времени отстаивания 80 минут. При этом применение предварительного подщелачивания нефтесодержащих стоков при тех же дозах коагулянта сокращает время отстаивания на 25–29 % при одинаковой степени очистки стоков и его следует признать эффективным средством интенсификации осветления нефтесодержащих стоков.

Очистка нефтесодержащих стоков по третьему способу осуществлялась путем добавления к ним зольной воды с последующим отстаиванием. Соотношение смешиваемых зольной воды и нефтесодержащих стоков в первой, второй и третьей сериях опытов составила соответственно 1:4; 1:1,5; 1:1. Оптимальное время отстаивания до остаточных концентраций 0,3 и 0,1 мг/дм<sup>3</sup> составило соответственно 5 и 24 часа при соотношении зольной воды и нефтесодержащих стоков 1:1. Высота слоя осадка в конце серии составляла 5 мм.

Анализ характера кинетики отстаивания стоков показал, что очистка стоков от нефтепродуктов происходит синхронно с очисткой стоков от взвешенных веществ, представленных карбонатом кальция. Этот вывод является косвенным доказательством того, что при смешении нефтесодержащих стоков с зольной водой, когда идет образование кристаллов карбоната кальция, последние связывают растворенные в воде нефтепродукты и оседают вместе с кристаллами, уменьшая их концентрацию в стоках.

Проведенные исследования позволили разработать и внедрить ресурсосберегающую технологию очистки нефтесодержащих стоков Красноярской ТЭЦ–2 (рис. 3.6).

Экономический эффект от внедрения этой технологии на ТЭС Красноярского края составит около 265 млн. руб./год и сократит сброс нефтепродуктов в природные водоемы в размере более 1742 т/год.

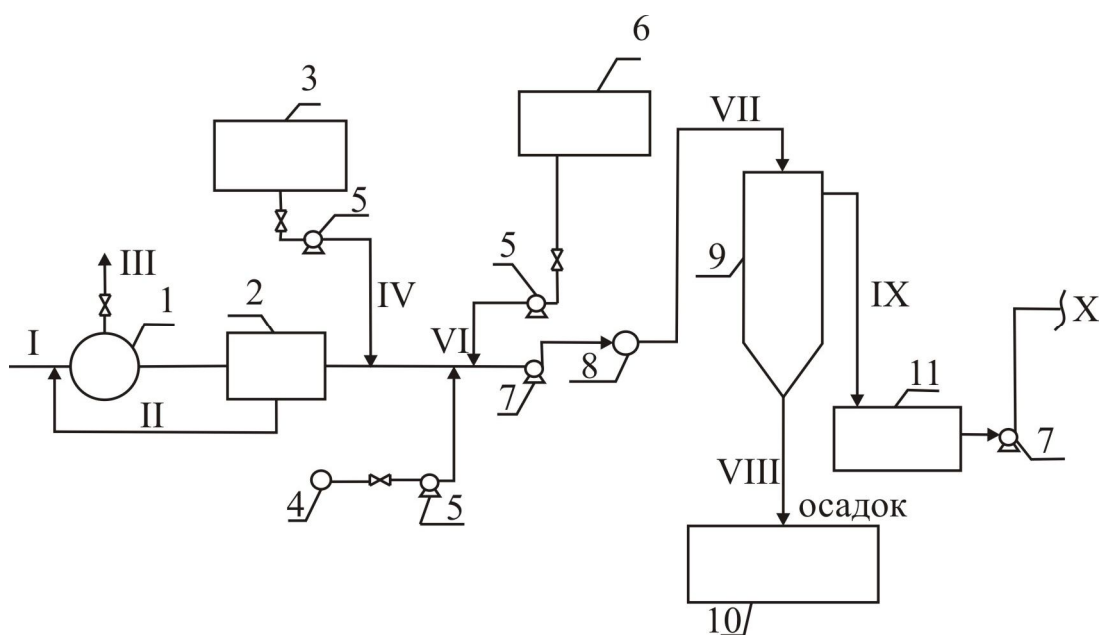


Рис. 3.6. Схема очистки нефтесодержащих стоков Красноярской ТЭЦ–2 (расход стоков  $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ ): 1 – емкость для сбора нефтесодержащих стоков и предотвращения аварийных сбросов нефти; 2 – нефтеловушка; 3 – расходная емкость щелочной воды из системы ГЗУ; 4 – расходная емкость угольной суспензии; 5 – насосы–дозаторы; 6 – расходная емкость для коагулянта; 7 – насосы; 8 – камера реакции (хлопьеобразования); 9 – вертикальный отстойник; 10 – угольный склад; 11 – емкость очищенной воды; I – подача нефтесодержащих стоков в сборную емкость; II – отвод выделенных нефтепродуктов с возвратом в емкость для сбора нефтесодержащих стоков; III – возврат выделенных нефтепродуктов для сжигания в пиковой котельной; IV – подача зольной воды для подщелачивания стоков; V – подача угольной суспензии для углевания стоков; VI – подача коагулянта (избыточного шлама осветлителей); VII – подача стоков на отстаивание; VIII – отвод осадка для обезвоживания и далее на склад угля; IX – подача очищенной воды в расходную емкость; X – возврат очищенной воды в технический трубопровод станции (в том числе, в хим.цех на дополнительную обработку и дальнейшее использование для питания котлов, в систему централизованного горячего водоснабжения с открытым водоразбором) [29].

Высушенный шлам осветлителей Казанской ТЭЦ–1 применялся в качестве реагента в модельном эксперименте по биологической очистке сточных вод завода синтетического каучука им. Кирова г. Казани.

Опыты проводились на пилотной установке, воспроизводящей работу аэротенков и вторичных отстойников на реальных сточных водах предприятия

синтетического каучука, где концентрация активного ила поддерживалась на уровне  $1,5-2 \text{ г/дм}^3$ .

Было установлено отсутствие негативного воздействия введенной дозы шлама на биоценоз аэротенков.

Введенная доза шлама (в количестве  $600 \text{ мг/дм}^3$ ) способствовала максимальному снижению в осветленных водах экспериментального аэротенка концентрации фосфатов в среднем на 89 %, аммонийного азота на 60 %, значения БПК на 88 %, значения рН до 6,22, а также ХПК на 40 %.

В аэротенке совмещаются процессы сорбции и биохимического окисления за счет одновременного использования шлама и активного ила. Снижение БПК, ХПК, фосфатов, аммонийного азота сточной воды имеет место возможно благодаря высокой сорбционной способности шлама по отношению как к бактериям и другим микроорганизмам, так и к самым различным классам органических соединений со слабыми гидрофильными свойствами. Дальнейшее добавление шлама в сточную воду не приводит к изменению показателей качества сточной воды, то есть при контакте шлама со сточной водой процесс биосорбции (как и большинство биохимических процессов) стабилизируется. В начальный период (15–40 часов) намечается развитие микрофлоры (биопленки) на шламе. Очистка сточных вод обусловлена сорбцией загрязнений на поверхности шлама, которая снижается во времени. В следующий период (40–100 часов) увеличивается вклад в биосорбционный процесс биохимического окисления растущей биопленкой, а после 50–150 часов ее вызревания скорость биохимической очистки достигает максимального значения и стабилизируется. Толщина образовавшейся биопленки зависит от места прикрепления к поверхности, вида загрязнения и времени роста.

При добавлении шлама на его поверхности протекают одновременно три процесса: сорбция и окисление растворенных примесей, задержание и окисление коллоидных и грубодисперсных примесей и удаление части биопленки, сопровождающееся открытием доли поверхности материала. Коллоидные примеси и взвешенные вещества закупоривают входы в микропоры, не проникая в них, но препятствуют адсорбции растворенных соединений.

В процессе биосорбции можно выделить четыре основные стадии:

1. Сорбция из раствора органических примесей и кислорода поверхностью шлама;
2. Диффузия адсорбата в биопленке;
3. Окисление адсорбата;
4. Развитие биопленки.

Концентрация взвешенных веществ после введения шлама увеличилась в 2 раза, а затем после отстаивания в течение 3 суток уменьшилась на 61 %.

Результаты анализа показателей качества осветленной воды представлены в табл. 3.1. Концентрация привнесенного со шламом железа, хлоридов, сухого остатка на выходе из вторичного отстойника не превысила нормативного значения, однако наблюдалось некоторое увеличение общей жесткости (в 1,5 раза).

Таблица 3.1. Показатели качества осветленной воды

Показатель, ед. измерения	Значение
Ж <sub>О</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	10,5
ХПК, мг КМnO <sub>4</sub> /дм <sup>3</sup>	60,7
Содержание хлорид-ионов, мг-экв/дм <sup>3</sup>	0,005
Fe <sup>+3</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	0,25
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	850

Значительная удельная поверхность шлама, наличие на ней большого числа активных центров обуславливают каталитические свойства шлама, используемые в процессе химической и биологической очистки воды. Шлам сорбирует значительное количество кислорода и служит катализатором химического и биохимического окисления высокомолекулярных соединений.

Наиболее вероятный механизм биосорбции сводится к быстрому поглощению примесей из раствора клетками биопленки и последующему длительному биохимическому окислению.

Водная среда шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1 является щелочной (рН=8,6). Однако при добавлении его в аэротенк значение рН снижается от 7,2 до 6,2. Это происходит за счет увеличения скорости процессов окисления органических веществ. Образовавшаяся на поверхности шлама биопленка микроорганизмов активного ила гораздо интенсивнее окисляет органические примеси и за счет этого процесса рН очищенной воды несколько снижается, несмотря на щелочную природу шлама.

Использование шлама осветлителей ТЭС в качестве сорбента повышает интенсивность биологической очистки сточных вод и позволяет утилизировать отходы теплоэлектростанций. Результаты эксперимента свидетельствуют не только о целесообразном использовании шлама как сорбента примесей сточных вод промышленных предприятий, но и о возможном слиянии части шламовых вод осветлителей ХВО ТЭС со всеми потоками очистных сооружений



промышленных предприятий в интервале эффективного и безопасного дозирования шлама.

Использование сорбционных свойств шлама осветлителей ТЭС с целью снижения ряда показателей сточных вод для их дефосфатизации и деаминирования позволяет решить эколого–экономические проблемы предприятий энергетического и промышленно–производственного комплексов за счет снижения уровня техногенной нагрузки на водосборе р. Волга и улучшения экологической обстановки в Татарстане [30].

### 3.2. Экспериментальное исследование свойств шлама ХВО

#### *Общетехнические свойства шлама ХВО*

Основными техническими свойствами шлама, как сорбента нефтепродуктов, предусматривающего возможность утилизации путем сжигания, являются влажность, зольность, гранулометрический состав и теплота сгорания.

1. *Химический состав* шлама ХВО Казанской ТЭЦ–1 приведен в таблице 3.2

Таблица 3.2. Химический состав шлама ХВО Казанской ТЭЦ–1

Концентрация веществ, % масс.										
Катионы										
Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
87±	0,44±	11±	0,05±	0,009±	0,038±	1,2±	0,001±	0,002±	0,26±	следы
11,3	0,15	2,2	0,014	0,003	0,013	0,407	0,0003	0,0003	0,08	
Анионы										
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		OH <sup>-</sup>		SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
81,5±10,6		6,5±0,85		11,4±3,61		0,6±0,11		отсутствуют		

2. *Влажность* шлама ХВО Казанской ТЭЦ–1 определяют по ГОСТ 27314–91 [31] косвенным весовым методом, основанным на измерении массы шлама, значение которой зависит от влажности.

Влажность аналитической пробы ( $W^a$ ) %, рассчитывают по формуле:

$$W^a = \frac{m^H - m^K}{m^H} 100 \%, \quad (3.1)$$

где  $m^H$  – масса навески до нагревания;  $m^K$  – масса навески после нагревания.

По результатам двух параллельных определений влажности шлама выведено среднее значение и рассчитана величина максимального отклонения.

$$1) m^H=5 \text{ г}, m^K=4,86 \text{ г}, W_1^a = 2,8 \text{ \%};$$

$$2) m^H=5 \text{ г}, m^K=4,98 \text{ г} W_2^a = 2,4 \text{ \%};$$

$$W_{\text{ср}}^a = (2,8+2,4)/2 \cdot 100 \% = 2,6 \text{ \%};$$

$$\Delta W^a = |W_1^a - W_2^a| = 2,8 - 2,4 = 0,4 \text{ \%}. \quad (3.2)$$

Таким образом, среднее значение влажности исследуемого образца шлама составила  $2,6 \pm 0,2 \text{ \%}$ .

3. **Зольность** шлама определяли в соответствии с ГОСТ 11022–95 ускоренным озолением (табл. 3.3. и 3.4.) [32].

Зольность лабораторной пробы шлама определяют по формуле:

$$A^{\text{л}} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} 100\%, \quad (3.3)$$

где  $m_1$  – масса пустого бюкса;  $m_2$  – масса бюкса с навеской до нагревания;  $m_3$  – масса бюкса после нагревания.

Таблица 3.3. Результаты измерения зольности лабораторной пробы шлама

Номер пробы	Масса бюкса, $m_1$ , г	Масса бюкса с навеской до нагревания, $m_2$ , г	Масса бюкса с навеской после нагревания, $m_3$ , г	Зольность, $A^{\text{л}}$ , %
1	79,44	85,44	84,76	88,67
2	75,38	81,38	80,80	90,33
3	76,98	82,98	82,33	89,21

Аналитическая проба шлама готовилась из лабораторной в соответствии с ГОСТ 11303–65 путем высушивания при  $50^\circ\text{C}$  в течение 6 ч с дальнейшим измельчением до прохода через сито №028.

Зольность аналитической пробы шлама определяют по формуле:

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} 100\%, \quad (3.4)$$

где  $m_1$  – масса пустого бюкса;  $m_2$  – масса бюкса с навеской до нагревания;  $m_3$  – масса бюкса после нагревания.

Таблица 3.4. Результаты измерения зольности аналитической пробы шлама

Номер пробы	Масса бюкса, $m_1$ , г	Масса бюкса с навеской до нагревания, $m_2$ , г	Масса бюкса с навеской после нагревания, $m_3$ , г	Зольность, $A^{\text{л}}$ , %
1	79,44	80,44	80,32	88,00
2	75,38	76,38	76,28	90,00
3	76,98	77,98	77,88	90,00

Таким образом, зольность лабораторной пробы шлама составила 89,4 %, что свидетельствует о высоком содержании в нем балластных негорючих примесей (минерального остатка). По этому показателю шлам значительно превосходит угли кузнецкого бассейна (зольность 15 %), горючие сланцы (зольность 54,2 %) и мазут марки М–100 (зольность 0,05–1,15 %) за счет большой минеральной составляющей части.

4. *Гранулометрический состав шлама* определяли по ГОСТ 2093–82 рассевом пробы на стандартных ситах (грохотах) с размером ячеек 1,4, 1,0, 0,5, 0,09 мм [33].

Насыпная плотность или плотность топлива в засыпке  $\rho_{\text{н}}$  представляет собой массу частиц, отнесенную к единице занятого ими объема, включающего не только объем пор, но и объем промежутков между частицами в слое (табл. 3.2.4) и определяется как отношение массы топлива, свободно насыпанного в мерный сосуд, к объему этого сосуда:

$$\rho_{\text{н}} = \frac{m}{V_{\text{сл}}} = \frac{m}{V_{\text{п}} + V_{\text{пр}}}, \quad (3.5)$$

где  $V_{\text{сл}}$  – объем слоя топлива, включающий объемы твердого вещества  $V_{\text{т}}$ , пор внутри частиц  $V_{\text{п}}$  и промежутков между частицами  $V_{\text{пр}}$ . С помощью насыпной плотности оценивается поглощающая адсорбционная способность слоя шлама.

Таблица 3.5. Результаты измерения гранулометрического состава шлама

Размеры зерен, мм	Масса, г	Процент от первоначальной массы	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний расчетный диаметр зерна, мм
первоначальная масса $m=60$ г				
>1,4	16,06	26,76	0,64	11,6
1,0÷1,4	3,338	5,563	0,556	1,84
0,5÷1,5	5,1	8,5	0,56	0,6
0,09÷0,5	29,8	49,66	0,62	0,1
<0,09	5,3	8,83	0,48	0,05

\*–Средний расчетный диаметр зерна фракции равен среднему арифметическому из размеров отверстий сит.

Сравнивая массу первоначальной навески шлама и массу шлама после отсева, определяют величину его механического уноса; в данном случае он составил 5,3 г, или 8,83 % от первоначальной массы.

Шлам обладает хорошей прочностью к истиранию, о чем свидетельствует достаточно однородный гранулометрический состав измельченного образца и практическое отсутствие мелкодисперсных частиц, что является существенным фактором при фильтровании через слой шлама.

5. Наличие *органических соединений* в шламе определяли методом хромато–масс–спектрометрии с электронной ионизацией на масс–спектрометре DFS производства «Thermo Fisher Sci. Co» [34, 35]. Шламом заполняли сосуд объемом 200 мл; далее заливали 90 мл хлористого метилена; выдерживали в течение трех дней; отбирали 2,5 мл полученного экстракта; упаривали при комнатной температуре. Далее добавляли 10 мкл хлористого метилена. Для анализа отбирали 1 мкл экстракта. Для контроля состава примесей аналогичная процедура экстракции была проведена для используемого растворителя (60 мл). Условия анализа: колонка DB–1, 30 м, 0,25–0,25; время анализа 46 мин; температура термостата 120–280°C, скорость нагрева 6°C/мин, выдержка при 280°C 20 мин; температура инжектора 280°C; температура интерфейса 280°C; скорость потока 1,0 мл; диапазон масс 50–500 а.е.м.; скорость сканирования 1 сек.

Полученная хроматограмма представлена на рис. 3.7.

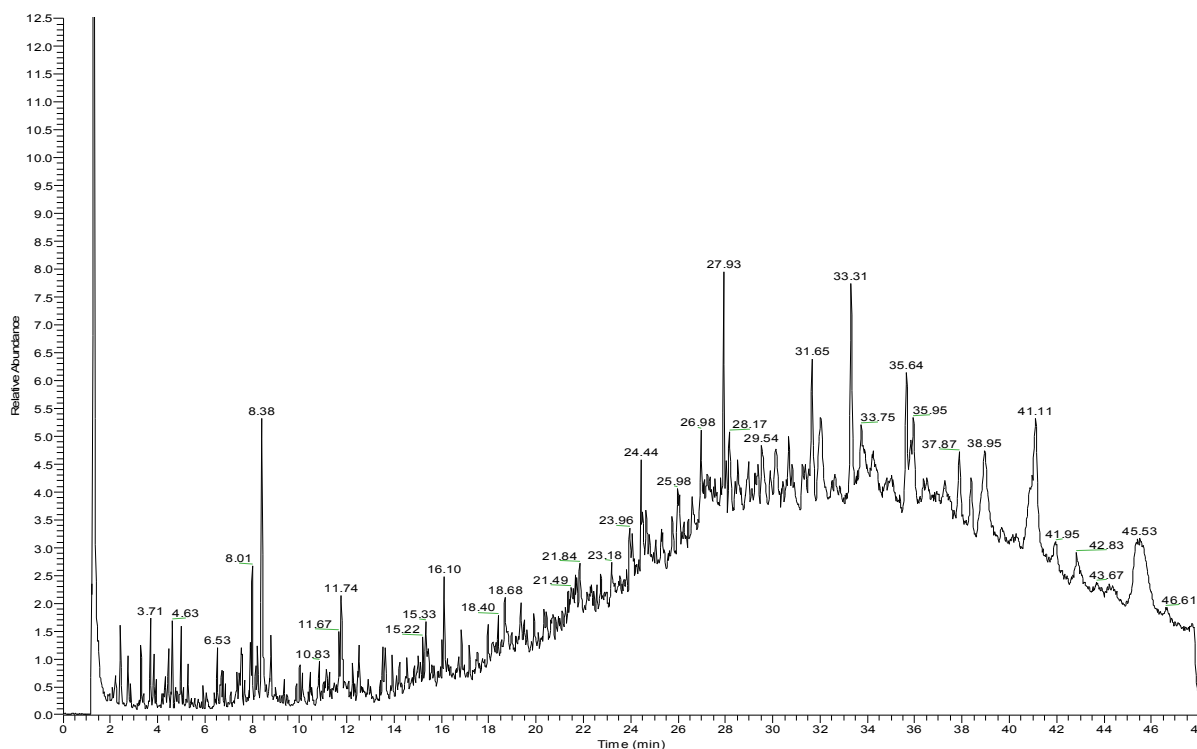


Рис. 3.7. Хроматограмма образца шлама

Анализ шлама методом газовой хроматомасс-спектрографии с электронной ионизацией на масс-спектрометре DFS производства «Thermo Fisher Sci. Co» выявил типовой набор функциональных групп гуминовых веществ  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ , ароматических  $\text{C}=\text{C}$  – связей,  $\text{C}-\text{O}$  – карбоксильных групп и  $\text{OH}$  – спиртовых групп на поверхности шлама. Содержание гуминовых веществ в образце шлама составило 12 %.

6. **Теплота сгорания** шлама – основная теплотехническая характеристика, характеризующая количество теплоты, выделяемое при одном сгорании 1 кг шлама [36–37]. Для исследования возможности использования шлама в качестве добавки к топливу была определена теплота сгорания замазученного шлама экспериментальным путем в лаборатории топлива и масла Казанской ТЭЦ–1.  $Q_p^H$  замазученного шлама составила 5480,4 ккал/кг (22962,9 кДж/кг) при расчетной влажности 3,5 %.

Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что теплота сгорания образца замазученного шлама приближается к теплоте сгорания каменных углей ( $Q_p^H < 5700$  ккал/кг), в частности, Кузнецкого ( $Q_p^H < 5450$  ккал/кг), Норильского ( $Q_p^H < 5410$  ккал/кг), Якутского ( $Q_p^H < 5500$  ккал/кг) бассейнов [38]. Полученные данные позволяют рассчитать экономию топлива,

в частности, используемого в настоящее время на пылеугольных электростанциях, при утилизации отработанного шлама путем сжигания.

### ***Физические параметры пористой структуры***

Сведения о физических параметрах пористой структуры и ее физико-химических свойствах относятся к основным характеристикам сорбентов. От нее зависит площадь свободной поверхности и, соответственно, сорбционная емкость. Понятие пористость связывают с наличием в объеме твердого тела характерного и относительно постоянного его свойства свободного объема, не заполненного элементарными структурными частицами [39]. Общий объем пор характеризуется двумя величинами: пористостью  $\Pi$ ,  $\text{м}^3/\text{м}^3$  и удельным суммарным объемом пор  $V_{\Sigma}$ ,  $\text{м}^3/\text{кг}$ .

Пористость  $\Pi$  определяют как долю объема твердого тела, занятого этим свободным объемом  $V_c$ :

$$\Pi = V_c / V = 1 - V_T / V, \quad (3.6)$$

где  $V$  – общий объем тела,  $V_T$  – объем твердого скелета или матрицы.

С целью определения адсорбционных свойств шлама было проведено экспериментальное определение суммарной пористости, суммарного объема пор и адсорбционной емкости по йоду.

1. ***Суммарная пористость*** шлама определялась в соответствии с ГОСТ 17219–71 [40] по поглощению ацетона образцами сорбента массой 0,7 г и размером частиц 1,0–1,4 мм в мерном стеклянном цилиндре при стандартных условиях. Результаты измерений представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6. Зависимость величины поглощения шламом ацетона от времени

Номер пробы	Объем поглощенного ацетона, мл			
	0,5 ч	1 ч	1,5 ч	2 ч
1	0,05	0,1	0,12	0,12
2	0,05	0,07	0,1	0,1
3	0,05	0,07	0,1	0,1

Таким образом, по прошествии 2 часов наступает равновесие; в пересчете суммарная пористость по ацетону составила  $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ .

2. **Суммарный объем пор** шлама определяли так же по ГОСТ 17219–71 [40] объемом воды, заполняющей поры при кипячении. Для определения брали 20 см<sup>3</sup> шлама известной массы и в течение 15 мин кипятили в 200 мл дистиллированной воды, затем охлаждали и доводили объем смеси до исходного значения (220 мл). Затем суспензию фильтровали. Влажный сорбент взвешивали и по разности определяли массу воды в порах. Суммарный объем пор высчитывали по формуле

$$V_{\Sigma}=(V_1-V_2)/(m_2-m_1), \quad (3.7)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – масса навески до и после кипячения, г,  $V_1$  и  $V_2$  – объем суспензии до и после кипячения, мл.

Проведено три параллельных испытания.

1)  $m_1=14,75$  г,  $m_2=21,12$  г,  $V_1=(200+20)=220$  мл, осталось  $V_2=150$  мл

$$V_{\Sigma}=(220-150)/(21,12-14,75)=70/6,37=10,989 \text{ см}^3/\text{г}.$$

2)  $m_1=14,49$  г,  $m_2=23,22$  г,  $V_1=(200+20)=220$  мл, осталось  $V_2=150$  мл

$$V_{\Sigma}=(220-150)/(23,22-14,49)=70/8,73=8,018 \text{ см}^3/\text{г}.$$

3)  $m_1=16,23$  г,  $m_2=23,86$  г,  $V_1=(200+20)=220$  мл, осталось  $V_2=150$  мл

$$V_{\Sigma}=(220-150)/(23,86-16,23)=70/7,63=9,174 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Таким образом, суммарный объем пор по воде составил 9,394 см<sup>3</sup>/г.

### **Свойства водной вытяжки из шлама**

Исследование водных вытяжек из шлама позволяют косвенно судить о количестве содержащихся в нем балластных веществ, а также оценивать его влияние на состав очищаемых сточных вод.

Водные вытяжки из сорбента – шлама получали при кипячении его в течение 15 мин в дистиллированной воде с последующим охлаждением и фильтрованием суспензии через бумажный фильтр. Предварительно шлам массой 20 г растворяли в дистиллированной воде объемом 100 мл.

1. **Содержание хлорид–ионов** в водной вытяжке определяли меркуметрическим методом (табл. 3.7.) [41].

Концентрацию хлорид–ионов рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} n_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} 1000}{V}, \quad (3.8)$$

где  $C_{Cl^-}$  – концентрация хлорид-ионов, мг-экв/дм<sup>3</sup>;  $C_{Hg(NO_3)_2}$  – концентрация раствора азотнокислой ртути, равная 0,05 н;  $n_{Hg(NO_3)_2}$  – объем раствора азотнокислой ртути, ушедшего на титрование, мл;  $V$  – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Таблица 3.7. Содержание хлоридов в водной вытяжке из шлама

Номер пробы	Объем раствора азотнокислой ртути, ушедшей на титрование, мл, $n_{Hg(NO_3)_2}$	Концентрация хлорид-ионов, мг-экв/дм <sup>3</sup> , $C_{Cl^-}$
1	0,1	0,05
2	0,08	0,04
3	0,14	0,07

Низкое содержание хлорид-ионов в водной вытяжке из шлама говорит о том, что не будет происходить изменение химического состава воды после прохождения через слой шлама.

2. **Перманганатную окисляемость** водной вытяжки определяют методом Кубеля. Определение перманганатной окисляемости заключается в окислении примесей, содержащихся в водной вытяжке шлама, раствором перманганата калия в серной кислоте [42, 43].

Определение окисляемости водной вытяжки из шлама проводили и в кислой, и в щелочной средах, т.к. водная вытяжка из шлама имеет интенсивную бурю окраску. Результаты определения величины ХПК водной вытяжки из шлама в кислой среде представлены в таблице 3.8.

Таблице 3.8. Значение ХПК<sub>перм</sub> для водной вытяжки из шлама в кислой среде

Объем пробы, мл, $v$	Объем перманганата калия, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл, $n$	ХПК <sub>перм</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>
0 (холостая проба)	3,1	9,79
10	1,7	5,37
20	1,8	5,69
30	1,4	4,42
40	5,1	16,31
50	19,0	60,04



Так как водная вытяжка из шлама имеет интенсивную бурую окраску, визуально точку эквивалентности в кислой среде определить сложно при объеме пробы более 50 мл, для этого брали различные объемы проб с шагом 10 мл, начиная с 0 мл (холостая проба).

В связи с полученными результатами была проведена серия опытов по определению величины ХПК методом Кубеля в щелочной среде. Результаты определения величины ХПК водной вытяжки из шлама в щелочной среде представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9. Значение  $XPK_{\text{перм}}$  для водной вытяжки из шлама в щелочной среде

Объем пробы, мл, $v$	Объем перманганата калия, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл, $n$	$XPK_{\text{перм}}$ , мг $O_2$ /дм $^3$
10	2,0	6,32
20	1,8	5,69
30	1,6	5,06
40	6,8	21,49
50	22,8	72,0

Этот метод оказался более пригоден, т.к. в щелочной среде бурая окраска исчезает, поэтому в данном случае руководствовались стандартной методикой. Сравнивая результаты окисляемости в кислой и щелочной среде, можно сделать вывод, что они согласуются друг с другом. Таким образом, величина  $XPK_{\text{перм}}$  образцов шлама при соотношении 1:1 составила 72,0 мг $O_2$ /дм $^3$ .

3. **Общую жесткость** водной вытяжки определяли комплексометрическим методом. Величину общей жесткости вычисляли по формуле:

$$Ж_{\text{общ}} = V_T \cdot C_T \cdot 1000 / V_x, \quad (3.9)$$

где  $V_T$  – объем раствора комплексона III, затраченный на титрование, мл;  $C_T$  – нормальная концентрация раствора комплексона III, мг–эquiv/дм $^3$ ;  $V_x$  – объем анализируемой пробы, мл [42].

Результаты определения общей жесткости водной вытяжки из шлама представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Значение общей жесткости для водной вытяжки из шлама

Номер пробы	Объем раствора комплексона III, затраченный на титрование, мл, $V_T$	$J_{\text{общ}}$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>
0 (холостая проба)	1,0	1,0
1	1,8	1,8
2	1,6	1,6
3	2,5	2,5

Таким образом, средняя жесткость водной вытяжки из шлама составила 1,97 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

4. **Общая щелочность** водной вытяжки определяется добавлением к 100 мл исследуемой пробы 2–3 капель индикатора метилоранжевого. Величину общей щелочности вычисляют по формуле:

$$Щ_{\text{общ}} = V_T \cdot C \cdot 1000 / V_x, \text{ мг-экв/дм}^3, \quad (3.10)$$

где  $V_T$  – расход соляной кислоты на титрование, мл;  $C$  – нормальная концентрация раствора кислоты, мг-экв/дм<sup>3</sup>;  $V_x$  – объем анализируемой пробы, мл [42].

Результаты определения общей щелочности водной вытяжки из шлама представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Значение общей щелочности для водной вытяжки из шлама

Номер пробы	Объем раствора HCl, затраченный на титрование, мл, $V_T$	$Щ_{\text{общ}}$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>
0 (холостая проба)	1,8	1,8
1	4,0	4,0
2	2,6	2,6
3	4,0	4,0

Таким образом, средняя щелочность водной вытяжки из шлама составила 3,53 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

5. **Концентрацию общего железа** в фильтрате определяли по ГОСТ 4011–72 [44] с использованием сульфосалициловой кислоты. Массовую концентрацию железа в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$X=C \cdot 50/V, \quad (3.11)$$

где  $C$  – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем анализируемой пробы, см<sup>3</sup>; 50 – объем разбавленной пробы, см<sup>3</sup>.

Были проведены два параллельных измерения. Результаты определения общего железа водной вытяжки из шлама представлены в таблице 3.12.

Таблице 3.12. Значение общего железа для водной вытяжки из шлама

Номер пробы	Концентрация железа по градуировочному графику, мг/дм <sup>3</sup> , $C$	$X$ , мг/дм <sup>3</sup>
0 (холостая проба)	0,064	0,064
1	0,056	0,056
2	0,050	0,050

Таким образом, среднее значение содержания железа в водной вытяжке из шлама составило 0,053 мг/дм<sup>3</sup>. Полученные значения общего железа не превышают норму допустимой концентрации железа в сточной воде (0,3 мг/дм<sup>3</sup>), установленной постановлением Руководителя исполкома г. Казани от 3.04.2006 г. № 517 [45].

6. **Водородный показатель** (рН) водной вытяжки определяли рН–метром серии АНИОН 4100, предназначенный для проведения физико–химических анализов методами потенциометрии, кондуктометрии и амперометрии. Диапазон измерения значений рН на данном приборе от –2 до 14 ед. с дискретностью измерения 0,01 и 0,001 ед. рН. Предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерения рН=±0,02 ед. рН [46].

Анализ проводили три раза

- 1) рН=8,73,
- 2) рН=8,65,
- 3) рН=8,20.

Таким образом, водная вытяжка из шлама обладает слабощелочной средой. Вследствие чего сточные воды, проходя через слой шлама, практически не изменяют свой рН.

7. **Адсорбционная активность шлама по йоду** определялась в соответствии с ГОСТ 6217–74 [47]. Сорбционная емкость по йоду определялась по формуле:

$$X=12,7 \cdot (V_1 - V_2), \quad (3.12)$$

где  $V_1$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 10 см<sup>3</sup> раствора йода в йодистом калии, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 10 см<sup>3</sup> раствора йода в йодистом калии после обработки шламом, см<sup>3</sup>.

Проводили три параллельных испытания.

- 1)  $V_1=9,0$  мл,  $V_2=8,4$  мл,  $X=7,62$  %;
- 2)  $V_1=9,0$  мл,  $V_2=8,7$  мл,  $X=3,81$  %;
- 3)  $V_1=9,0$  мл,  $V_2=8,5$  мл,  $X=5,93$  %.

Таким образом, сорбционная емкость шлама по йоду составляет 5,93 %.

### ***Определение содержания нефтепродуктов в сточных водах***

При выборе сорбента одним из важнейших эксплуатационных показателей является его сорбционная способность, которая определяется максимальным количеством нефтепродукта, поглощенным единицей массы сорбента. Единой гостированной методики для оценки этого показателя не существует. Поэтому для оценки сорбционных свойств применительно к шламу как сорбенту были проведены эксперименты по определению содержания нефтепродуктов в сточной воде. Определение проводилось весовым методом и по ГОСТ Р 51797–2001 с использованием ИК–спектрометрии на приборах АН–1 (КН–1). В качестве стоков, загрязненных нефтепродуктами, использовались сточные воды Казанской ТЭЦ–3. Так как стоки с различных пром. площадок на территории ТЭС и мазутного хозяйства поступают в общую канализационную систему, их отбор проводился из бака после флотатора. Данные по начальной концентрации нефтепродуктов в сточной воде приведены в таблице 3.13.

Таблице 3.13. Концентрация нефтепродуктов в сточных водах

Дата забора	№ пробы	Концентрация нефтепродуктов, мг/дм <sup>3</sup>
21.02.2009 г.	1.	0,26
	2.	0,27
	3.	0,26
15.04.2009 г.	1.	0,28
	2.	0,28
	3.	0,27
12.09.2009 г.	1.	0,26
	2.	0,27
	3.	0,27

### Определение остаточного содержания нефтепродуктов весовым методом

Для оценки сорбционных свойств применительно к шламу как сорбенту весовым методом нами была использована экспресс–методика, позволяющая достаточно быстро оценить его сорбционную емкость и удерживающую способность. Согласно экспресс–методике при проведении эксперимента по оценке поглощающей способности образца шлама в нормальных условиях, его погружают в стакан, заполненный 150 мл исследуемой нефтесодержащей воды, и выдерживают в погруженном состоянии в течение определенного времени. Затем образец закрепляют в вертикальном положении для свободного стекания избытка нефтепродукта. Через 5 мин производят взвешивание, чтобы определить сорбционную емкость – отношение массы сорбированного нефтепродукта к массе образца [48].

Для получения кинетики процесса впитывания условно задались временем контакта сорбента с нефтесодержащей сточной водой в погруженном состоянии: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 минут, 1 час, 3 часа соответственно перед каждым взвешиванием. Полученные результаты сорбционной емкости шлама массой 2 г приведены на рис. 3.8–3.9.

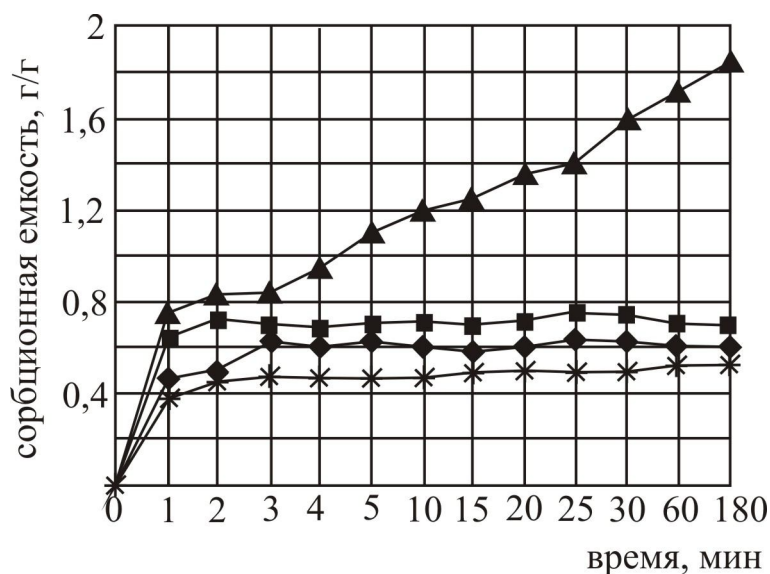


Рис. 3.8. Сорбционная емкость шлама для нефтепродуктов: ♦ – дизельное топливо, ■ – турбинное масло, ▲ – мазут, × – бензин

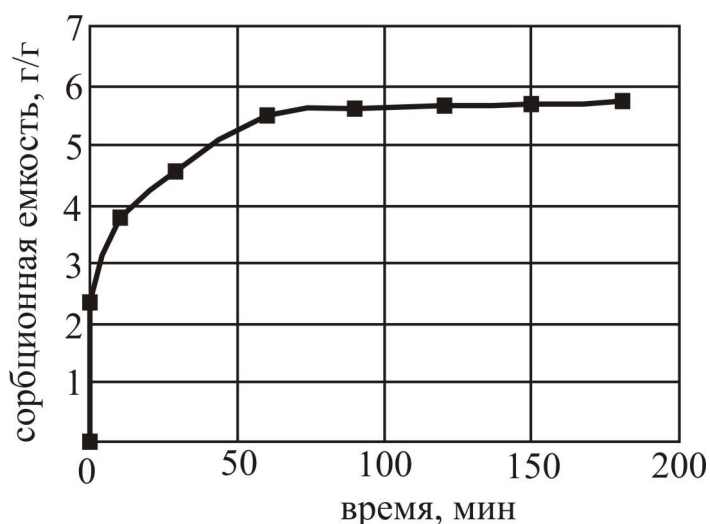


Рис. 3.9. Сорбционная емкость шлама для замазученной воды

Результаты исследования кинетики процесса адсорбции весовым методом в условиях погружения образца шлама в чистые образцы нефтепродуктов показывают, что сорбционная способность шлама реализуется в течение первых минут и через 25 минут достигает 0,5–0,7 г/г (или 56–78%) по турбинному маслу, дизельному топливу и бензину, 1,5 г/г (или 150%) по мазуту и далее не увеличивается, что свидетельствует о наступлении сорбционного равновесия.

Результаты исследования кинетики процесса адсорбции в условиях погружения образца шлама в нефтесодержащую сточную воду показывают, что сорбционная способность шлама реализуется в течение первого часа контакта со сточной водой и достигает максимальной величины 5,7 г/г, когда наибольшее влияние на скорость сорбции оказывает интенсивность внешнего массопереноса [49].

#### ***Определение остаточного содержания нефтепродуктов ИК–спектрометрическим методом [50]***

Методика предназначена для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК – спектрометрии на приборах АН–1 и КН–1. Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 0,05 до 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Концентрация нефтепродуктов в воде определяется по формуле:

$$C_x = C_{\text{изм}} BK/V, \quad (3.13)$$

где  $C_{\text{изм}}$  – содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе,  $B$  – объем элюата, пошедшего на анализ,  $\text{см}^3$ ,  $V$  – объем пробы воды, взятой для определения,  $\text{дм}^3$ ,  $K$  – коэффициент разбавления элюата,  $K=1$ .

Результаты определения остаточного содержания нефтепродуктов в сточной воде в зависимости от высоты загрузки и массы сорбента приведены на рис. 3.10–3.12.

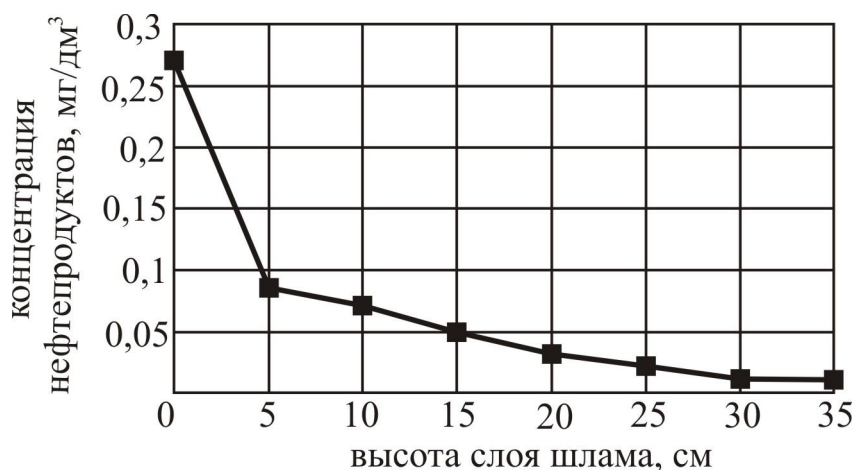
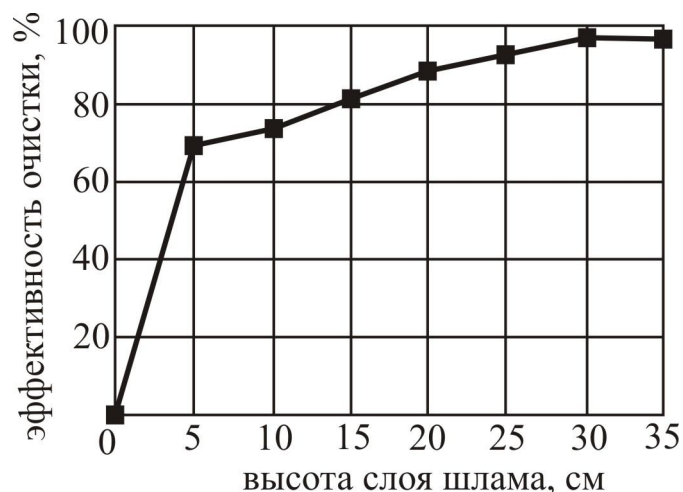


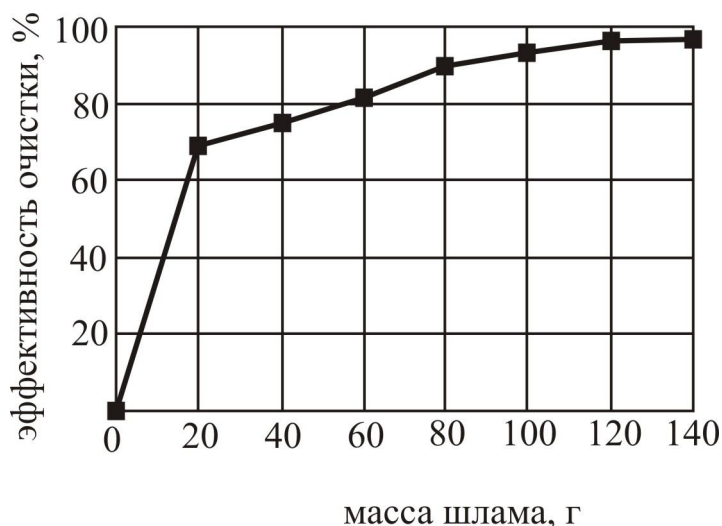
Рис. 3.10 Зависимость содержания нефтепродуктов от высоты слоя шлама

По экспериментальным данным можно сделать вывод, что образцы шлама обнаруживают сорбционную активность по отношению к нефтепродуктам, которая проявляется как в режиме фильтрования, так и при сборе нефтепродуктов с поверхности жидкости.

Эффективность очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов прямо пропорциональна высоте и массе загрузки. Увеличение высоты слоя шлама более 30 см не приводит к повышению эффективности очистки, так как происходит слипание верхних слоев, что приводит к уменьшению активной поверхности фильтрующего материала [49].



а



б

Рис. 3.11. Эффективность очистки: а – от высоты слоя шлама, б – массы шлама

Сходимость результатов показала, что для оценки сорбционных свойств шлама возможно применение любого из вышеперечисленных методов.

Полученные данные будут использованы для построения изотермы адсорбции, которая позволит определить оптимальные параметры промышленных установок очистки.

Сравнительная характеристика сорбционных свойств шлама ХВО и активированного угля представлена ниже:

Показатель	Шлам ХВО	Активированный уголь
Влажность	3 %	до 5 %
Насыпная плотность	560 кг/м <sup>3</sup>	480–500 кг/м <sup>3</sup>
Нефтеемкость	2–2,5 г/г	1–2 г/г
Сорбционная емкость (по турбинному маслу)	0,5–0,7 г/г	1,2 г/г
Влагоемкость	57 %	20 %
Стоимость	1500 руб./т	122450 руб./т
Фильтроцикл	90 ч	8760 ч

Из представленных данных видно, что шлам имеет большую нефтеемкость, но уступает в 2 раза углю по сорбционной способности.



### Оценка эффективности шлама как сорбента нефтепродуктов

При оценке эффективности сорбентов нефтепродуктов обычно руководствуются тремя критериями: нефтеемкостью, влагоемкостью и плавучестью согласно ТУ 214–10942238–03–95 [51].

1. **Влагоемкость** шлама определяли по ГОСТ 23314–91 [52]. Влагоемкость образца определяли по формуле:

$$W=(M_c-M)/M \cdot 100 \%, \quad (3.14)$$

где  $M_c$ ,  $M$  – соответственно масса сырого и сухого сорбента, г.

Проводили три параллельных испытания.

- 1)  $M=4,5$  г,  $M_c=7,09$  г,  $W=57,6$  %;
- 2)  $M=4,5$  г,  $M_c=7,1$  г,  $W=57,8$  %;
- 3)  $M=4,5$  г,  $M_c=7,02$  г,  $W = 56,0$  %.

Таким образом, подготовленные образцы шлама обнаруживают достаточно высокую влагоемкость ( $\approx 57,13$  %), это свидетельствует о его быстрой смачиваемости водой.

2. **Плавучесть** шлама определяли в фарфоровых стаканах объемом 50 мл, заполненных наполовину водой, на поверхность которых помещали навески сорбента массой 5 г с толщиной слоя 5...7 мм. Было проведено 6 серий испытаний. Результаты представлены в таблице 3.14.

Таблице 3.14. Масса утонувшего сорбента, г

Размер фракции шлама	0 часов	12 часов	24 часа	36 часов	48 часов	96 часов	$\sum m_2$
5...7 мм	4,32	4,91	4,96	4,97	4,98	4,98	29,12

По плавучести шлама можно судить о степени его гидрофобности. Гидрофобность сорбента обратно пропорциональна смачиванию его водой, т.е. говорит об отсутствии смачивания, так как гидрофобные тела, как правило, являются олеофильными. Причиной различного уровня гидрофобности является различный энергетический уровень их поверхности. Степень гидрофобности  $\Theta$  определяют по формуле:

$$\Theta = \frac{\sum m_1}{\sum m} 100\% = \frac{\sum (m - m_2)}{\sum m} 100\% = \frac{\sum (35 - 29,12)}{\sum 35} 100\% = 16,8\% \quad (3.15)$$

Полученные результаты говорят о том, что шлам может находиться на плаву не более 30 минут.

3. **Нефтеемкость** определяли по аналогии с водопоглощением. На медную сетку помещают сорбент. Сетку с сорбентом погружают в нефть или нефтепродукты, выдерживают определенное время, после чего избытку нефти дают стечь, а сетку с насыщенным сорбентом взвешивают. Нефтеемкость шлама рассчитывают по формуле:

$$N=M_{\text{н}}/M_{\text{сорб}}, \quad (3.16)$$

где  $M_{\text{сорб}}$  – масса сорбента до погружения, равная 5 г,  $M_{\text{н}}$  – масса нефти, поглощенная сорбентом.

Массу поглощенного сорбентом продукта  $M_{\text{н}}$  определяют по формуле:

$$M_{\text{н}}=M_2-M_1, \quad (3.17)$$

где  $M_2$  – масса сетки с насыщенным сорбентом,  $M_1$  – масса сетки с удерживаемой сеткой нефти.

Для оценки удерживающей способности производим повторное взвешивание после 5 часов ( $M_5$ ) выдерживания образца в вертикальном положении [48].

Нефтеемкость шлама была определена по отношению к ряду нефтепродуктов, наиболее распространенных в сточных водах ТЭС: турбинному маслу, дизельному топливу, мазуту марки М-100, бензину (марки АИ 92), сырой нефти (месторождение Шийское) (рис. 3.8).

### ***Турбинное масло***

Холостое испытание. Масса нефтепродуктов, удерживаемая сеткой,  $M'_{\text{н}}=M_1-M_{\text{с}}$ , где  $M_{\text{с}}=0,5$  г – масса сетки,  $M_1=1,073$  г – масса сетки и удерживаемой сеткой нефтепродуктов.

$$M'_{\text{н}}=1,073-0,5=0,573 \text{ г.}$$

Таблица 3.15. Зависимость массы поглощенного турбинного масла от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	5,48	5	0
10 мин	9,12	8,047	3,047
30 мин	9,45	8,377	3,377
1 час	9,52	8,447	3,447
1,5 час	8,88	7,807	2,807
2 час	8,85	7,777	2,777
2,5 час	8,773	7,700	2,700
3 час	9,12	8,047	3,047
24 часа	9,02	7,947	2,947

Нефтеемкость:  $C_{\max} = 3,447/5 = 0,689$  г/г.

***Дизельное топливо***

Холостое испытание.  $M_c = 0,48$  г,  $M_1 = 1,076$  г.

$M'_H = 1,076 - 0,48 = 0,596$  г.

Таблица 3.16. Зависимость массы поглощенного дизельного топлива от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	5,48	5	0
10 мин	8,370	7,294	2,294
30 мин	8,076	7,000	2,000
1 час	8,140	7,064	2,064
1,5 час	8,116	7,040	2,040
2 час	8,040	6,964	1,964
2,5 час	8,310	7,234	2,234
3 час	8,430	7,354	2,354
24 часа	8,306	7,230	2,230

Нефтеемкость:  $C_{\max}=2,354/5=0,470$  г/г.

### **Бензин**

Холостое испытание.  $M_c=0,51$  г,  $M_1=1,4$  г.

$$M'_H=1,4-0,51=0,89 \text{ г.}$$

Таблица 3.17. Зависимость массы поглощенного бензина от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	5,52	5	0
10 мин	8,27	6,87	1,87
30 мин	8,1	6,7	1,7
1 час	8,07	6,67	1,67
1,5 час	8,11	6,71	1,71
2 час	8,08	6,68	1,68
2,5 час	8,1	6,7	1,7
3 час	8,14	6,74	1,74
24 часа	8,15	6,75	1,75

Нефтеемкость:  $C_{\max}=1,87/5=0,374$  г/г.

### **Мазут**

Холостое испытание.  $M_c=0,52$  г,  $M_1=8,05$  г.

$$M'_H=8,05-0,52=7,53 \text{ г.}$$

Таблица 3.18. Зависимость массы поглощенного мазута от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	5,51	5	0
10 мин	19,05	11,0	6,0
30 мин	20,45	12,4	7,4
1 час	21,55	13,5	8,5
1,5 час	22,25	14,2	9,2
2 час	23,25	15,2	10,2
2,5 час	23,05	15,0	10,0
3 час	23,55	15,5	10,5
24 часа	24,55	16,5	11,5

Нефтеемкость:  $C_{\max}=11,5/5=2,3$  г/г.

### ***Сырая нефть***

Холостое испытание.  $M_c=1,83$  г,  $M_1=3,32$  г.

$M'_H=3,32-1,83=1,49$  г.

Таблица 3.19. Зависимость массы поглощенной нефти от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	6,91	5	0
10 мин	8,66	6,66	1,66
30 мин	8,55	6,73	1,73
1 час	9,94	8,30	2,30
1,5 час	10,30	8,38	2,38
2 час	10,59	8,60	2,60
2,5 час	10,57	8,70	2,70
3 час	10,56	8,65	2,65
24 часа	10,30	8,39	2,39

Нефтеемкость:  $C_{\max}=2,70/5=0,54$  г/г.

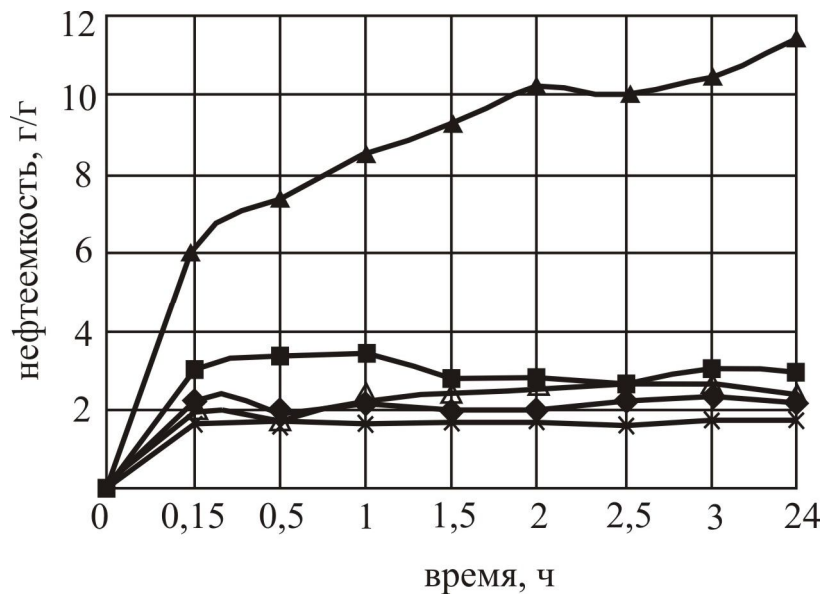


Рис. 3.12. Результаты исследования нефтеемкости шлама в течение времени: ◆ – дизельное топливо, ■ – турбинное масло, ▲ – мазут, × – бензин, Δ – нефть

По результатам исследований можно сделать ряд выводов: шлам ХВО обладает средней гидрофобностью к различному уровню поглощения нефти при одинаковых условиях и является среднесмачиваемым сорбентом.

Степень поглощения шламом таких нефтепродуктов, как турбинное масло, дизельное топливо, бензин и сырая нефть, возрастает в течение первых трех часов, и далее не увеличивается, что свидетельствует о наступлении адсорбционного равновесия (кроме мазута). В случае последнего более высокие значения величины поглощения можно объяснить тем, что процесс адсорбции вследствие высокой вязкости мазута сопровождается его адгезией на поверхности сорбента [53].

### *Построение изотермы адсорбции*

Основные сведения о сорбционных свойствах шлама, характере сорбции на нем нефтепродуктов, а также оптимальные параметры промышленных установок очистки могут быть получены из изотерм сорбции. Полученные экспериментальные данные позволили построить зависимость от времени величины коэффициента массопередачи. Используя значения начальной и конечной концентраций раствора, можно определить величину адсорбции,  $a$ :

$$a=(C_0-C)V/m, \quad (3.18)$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и равновесная (осветленная) концентрация нефтепродуктов, мг/л;  $V$  – объем раствора, где идет адсорбция, л;  $m$  – навеска сорбента, г.

По полученным данным остаточной концентрации нефтепродуктов в сточных водах при использовании в качестве адсорбента шлама ХВО строится изотерма адсорбции в координатах  $a(C)$  (рис. 3.13).

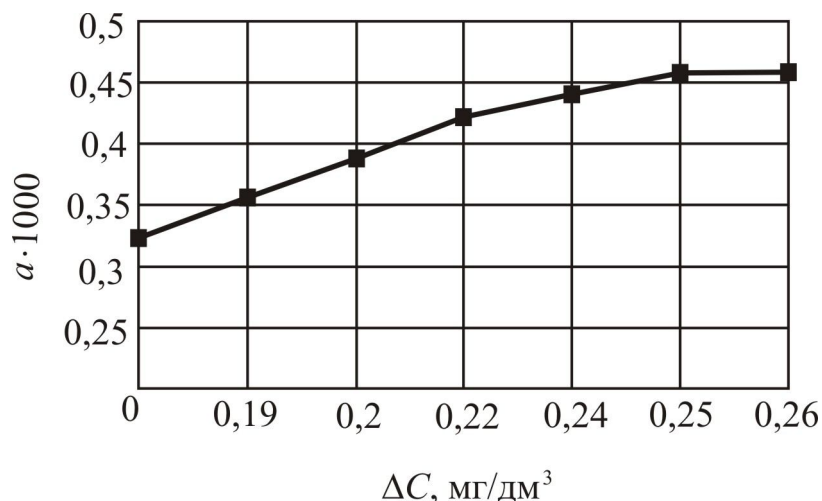


Рис. 3.13. Изотерма адсорбции

Анализ полученной изотермы сорбции показывает, что в данном случае справедлив закон Генри. Сорбционная емкость пропорциональна конечной концентрации раствора [39, 54].

По полученным экспериментальным результатам построены зависимость от времени величины коэффициента массопередачи  $\beta$  и кривые распределения концентрации нефтепродуктов в слое сорбента (см. раздел 3.3).

### ***Разработка модернизированной технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов на примере Казанской ТЭЦ–3***

Типовая схема очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов заключается в последовательном извлечении их в нефтеловушке, флотаторе и доочистке на механических фильтрах, загруженных антрацитом или песком. Степень очистки сточных вод по этой схеме составляет  $\approx 95\%$  независимо от исходной концентрации нефтепродуктов, что не всегда удовлетворяет современным требованиям к качеству очистки, согласно которым ПДК нефтепродуктов, содержащихся в сточных водах при сбросе их в природные водоемы, должно составлять не более  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  [55, 56].

В качестве примера технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов на ТЭС рассмотрена система очистных сооружений Казанской

ТЭЦ–3. Технологическая схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на Казанской ТЭЦ–3 состоит в следующем (рис. 3.14).

Поступающие в воду нефтепродукты образуют различные формы загрязнений:

- а) плавающую на поверхности пленку;
- б) растворенные нефтепродукты в виде отдельных молекул;
- в) эмульгированные и коллоидные нефтепродукты в виде шариков и их скопления различной степени дисперсности;
- г) осевшие на дно и адсорбированные грунтами тяжелые нефтепродукты.

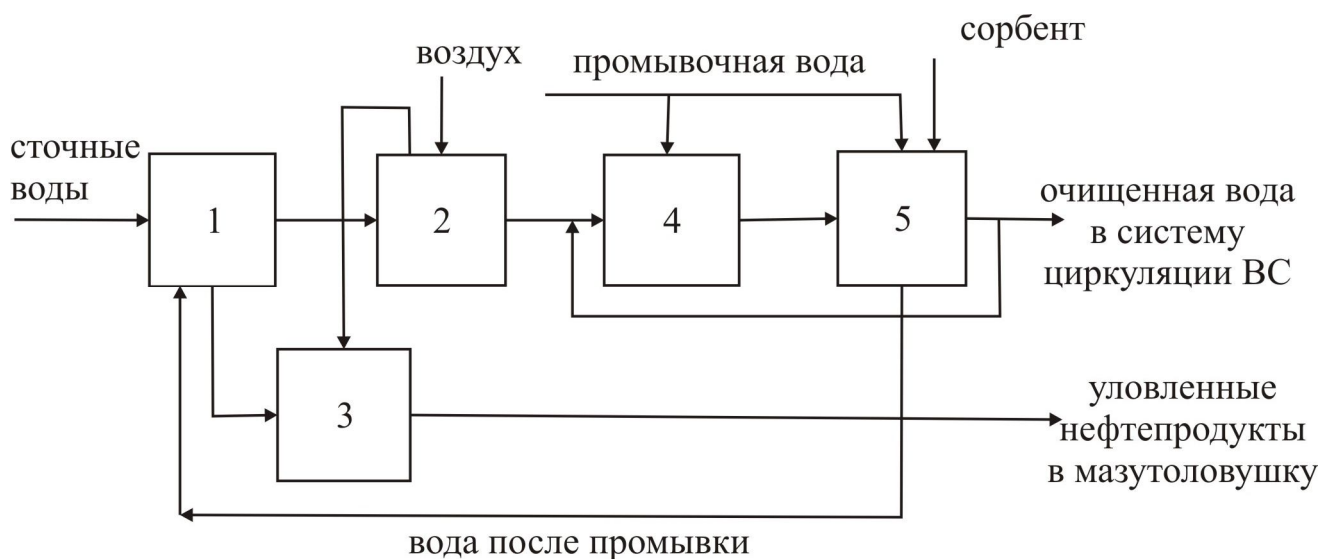


Рис. 3.14. Схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на КазТЭЦ–3:  
1 – отстойник; 2 – флотатор; 3 – бак сбора нефтепродуктов; 4 – механический фильтр; 5 – угольный фильтр

На ТЭЦ–3 предусмотрено разделение чистых и загрязненных нефтепродуктами сточных вод. Чистые воды сбрасываются в промливневую канализацию. Загрязненные же нефтепродуктами сточные воды непосредственно от источников загрязнений по специальным трубопроводам отводятся в собственную канализационную сеть загрязненных промстоков. Откуда самотеком поступают в буферную емкость на территории мазутного хозяйства автоматизированной насосной станции. По мере заполнения буферной емкости, загрязненные воды насосами откачиваются в приемные резервуары (отстойники 1), где в процессе статического отстаивания происходит отделение неэмульгированных нефтепродуктов. Отстоявшиеся сточные воды подаются на флотатор 2 через напорный бак – воздухоотделитель. Всплывшие на поверхность нефтепродукты из отстойников и флотатора сливаются в бак сбора нефтепродуктов 3. Для снижения вязкости



нефтепродуктов в буферных емкостях предусмотрен подогрев стоков паром. Осветленная вода из флотатора поступает на механические фильтры 4, с которых стоки поступают на угольные фильтры 5. Очистка на последних двух ступенях осуществляется за счет адсорбции нефтепродуктов загрузочными материалами фильтров. Очищенная вода после угольных фильтров направляется в систему циркуляционного водоснабжения. При неудовлетворительном качестве очищенной воды часть ее может вновь подаваться в бак после флотатора для дополнительной очистки на фильтрах. При остаточной концентрации нефтепродуктов, превышающей нормы ПДК, вода возвращается в цикл фильтрации для дополнительной доочистки [57].

Одним из способов модернизации существующей схемы очистки сточных вод является замена древесного активированного угля и дробленого антрацита шламом ХВО на последней ступени очистки. Что позволит при использовании существующего типового оборудования снизить затраты на очистку сточных вод ТЭС от нефтепродуктов, поскольку шлам ХВО получается в цикле самой станции в результате процессов коагуляции и известкования воды и не требует дополнительных затрат на его приобретение. В структуре затрат на сорбционную очистку стоимость сорбентов составляет 30–35 % [58]. В схеме предполагается отработавший шлам не регенерировать, а проводить его совместное сжигание с вспомогательным топливом станции. Образующаяся в процессе сжигания зола транспортируется системой гидрозолоудаления на золошлакоотвал.

При низкой начальной концентрации нефтепродуктов в сточных водах возможно использование сырой эмульсии шлама в качестве коагулянта в камере предварительного хлопьеобразования (рис. 3.15).

В процессе образования хлопьев имеющиеся в объеме очищаемой сточной воды нефтепродукты связываются частицами шлама, содержащего гидрокомплексы железа, укрупняются и выпадают в осадок. Совместно с коагуляцией протекает адсорбция нефтепродуктов на поверхности основного компонента шлама  $\text{CaCO}_3$ . Это повышает эффект очистки и осветления сточной воды [59, 60].

При получении на выходе из отстойника остаточной концентрации нефтепродуктов, соответствующей нормам ПДК, очищенная вода может непосредственно транспортироваться в систему циркуляционного водоснабжения, минуя флотатор и сорбционные фильтры. Данная схема успешно реализуется на Красноярской ТЭЦ–2 при использовании зольной воды из системы ГЗУ с последующим углеванием и коагулированием [29].

Предложенная технологическая схема позволяет снизить стоимость очистки сточных вод за счет исключения из технологической схемы флотатора и необходимости очистки промывных вод от регенерации фильтров [59].

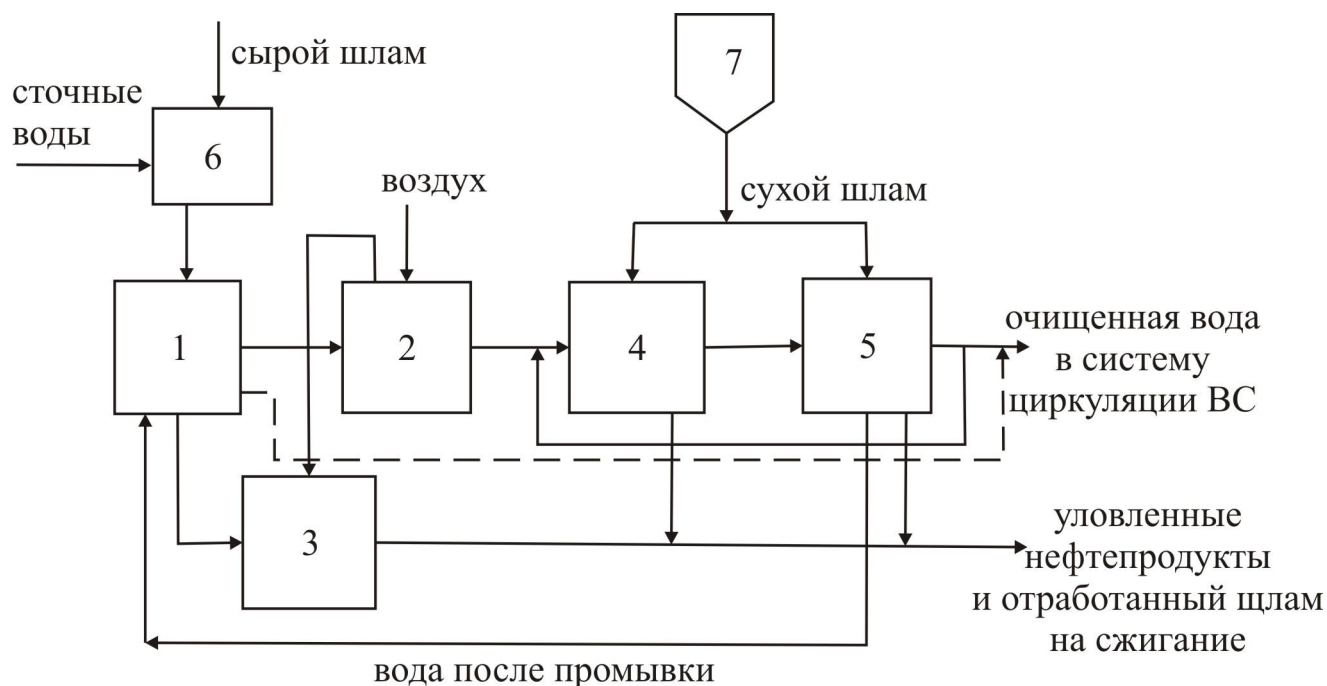


Рис. 3.15. Модифицированная схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на КазТЭЦ-3: 1 – отстойник; 2 – флотатор; 3 – бак сбора нефтепродуктов; 4 и 5 – сорбционные (шламовые) фильтры; 6 – камера предварительного хлопьеобразования; 7 – бак хранения сухого шлама

Преимущества использования шлама ХВО для нужд ТЭС:

- возобновляемость запасов шлама определяется циклом работы водоподготовительной установки (ВПУ);
- постоянный рост мировых цен на газ и мазут (основное и резервное виды топлива на ТЭС) и их исчерпаемость;
- решение вопросов утилизации отработавшего в качестве сорбента шлама путем добавки к мазуту или углю при сжигании на ТЭС или использованию в строительной индустрии в качестве минерального наполнителя и органического вяжущего в асфальтобетоны;
- шлам относится к 5 классу опасности и не токсичен, а замазученный шлам после сорбционных фильтров может использоваться в качестве альтернативного вида топлива.

Таким образом, шлам ХВО ТЭС может быть использован в качестве фильтрующего материала на последних стадиях технологической очистки сточных вод от нефтепродуктов. Высушенный шлам имеет влажность 3 %, достаточно однороден по гранулометрическому составу, имеет высокую

пористость, что особенно важно при использовании его сорбционных свойств в режиме фильтрования. Низкая стоимость шлама ХВО, доступность позволяют исключить его регенерацию. Поэтому необходимая степень очистки сточных вод достигается с минимальными затратами, а утилизация отработанного материала путем совместного сжигания с вспомогательным топливом позволяет получить дополнительное количество теплоты для нужд станции.

### 3.3. Математическая модель процесса адсорбции нефтепродуктов шламом ХВО

#### *Основные уравнения процесса адсорбции*

Решение задачи моделирования сорбционного процесса включает обработку математических моделей рабочего и регенерационного режимов, проверку ограничений на входные и выходные параметры, вычисление целевой функции. Поскольку регенерация шлама в данном технологическом процессе не предусмотрена, то решение математической модели заключается в подборе соответствующих уравнений для описания рабочего режима. Соответственно продолжительность полного фильтроцикла в адсорбере будет совпадать с временем адсорбции  $\tau$ .

Для решения поставленной задачи используем динамическую математическую модель равновесной изотермической адсорбции. Приближенно продолжительность  $\tau$  можно определить, исходя из средней концентрации  $y_1$  нефтепродуктов, поглощенных сорбентом в начальный момент времени и их концентрации  $y_2$  – в конечный момент:

$$\tau = \frac{G(y_2 - y_1)}{\omega_0 S \rho_{с.в.} (C_1 - C_2)}, \quad (3.19)$$

где  $\omega_0$  – фиктивная скорость сточной воды,  $S$  – площадь сечения адсорбера,  $\rho_{с.в.}$  – плотность сточной воды,  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации поглощаемых нефтепродуктов в сточной воде,  $G$  – масса шлама в фильтрующем слое.

По экспериментальным данным можно получить значение количества  $G$  адсорбированной за время  $\tau$  примеси  $G(\tau)$  или скорость адсорбции  $dG/d\tau$ .

Описание динамики адсорбции проводится обычно с учетом лишь одного или двух кинетических параметров: эффективной продольной диффузии, массопереноса из потока жидкости к гранулам адсорбента, диффузии внутри гранул адсорбента. Расчет математической модели с учетом всех указанных кинетических процессов является сложной задачей. Пренебрежение тем или

иным кинетическим процессом в каждом конкретном случае требует строгого обоснования. Поэтому необходимо обоснованно сформулировать базовую систему допущений, и указать условия протекания процесса.

Для обеспечения возможности последующего расчета математической модели сорбционной очистки в явном виде примем общеизвестные в таких случаях допущения [70]:

1. изменением плотности потока сточной воды вследствие убыли адсорбтива можно пренебречь;
2. движение потока в фильтре осуществляется в одном направлении с постоянной скоростью;
3. поток сточной воды через фильтр будем рассматривать как псевдобинарную смесь, состоящую из воды и нефтепродуктов. Под нефтепродуктами подразумеваются углеводы, составляющие основу энергетических масел и топлива, используемых на ТЭС, – мазут, турбинное масло, трансформаторное масло, дизельное топливо, бензин;
4. сорбционный слой считается сплошным пористым телом с изоморфными свойствами;
5. наличие одного компонента (нефтепродуктов) в сточных водах приводит к снижению величины сорбции других компонентов. Компоненты с процентным содержанием менее 0,1 % не рассматриваются.

К варьируемым входным параметрам относятся гранулометрический состав шлама, высота фильтрующего слоя. Неварьируемыми входными параметрами процесса являются адсорбционная емкость шлама, качество исходной воды, заданная производительность и степень очистки.

В этом случае динамика адсорбции описывается уравнениями материального баланса адсорбированного вещества между твердой и жидкой фазами, кинетикой процесса переноса примеси из потока жидкости внутрь зерен адсорбента и изотермы адсорбции [61, 52, 62].

Предположим, что поток нефтесодержащей сточной воды движется с линейной скоростью вдоль слоя адсорбента, первоначально не заполненный адсорбируемой примесью.

Рассмотрим баланс вещества в элементарном объеме. Количество вещества, входящего в элементарный объем через площадь  $dS$  за единицу времени  $d\tau$ , составляет  $wc \cdot dS \cdot d\tau$ . Количество вышедшего вещества –  $wc \cdot dS \cdot d\tau + d(wc \cdot dS \cdot d\tau)$ . Изменение равно:  $\partial(wc \cdot dS \cdot d\tau) / \partial x = \partial wc / \partial x \cdot dS \cdot d\tau$ .

Изменение количества вещества в элементарном объеме вызовет изменение концентрации вещества в адсорбенте и подвижной фазе. В адсорбенте оно будет равно  $(\partial a / \partial \tau) \cdot d\tau \cdot dx \cdot dS$ , в потоке  $(\partial c / \partial \tau) \cdot d\tau \cdot dx \cdot dS$ .

После упрощения общий материальный баланс запишется в виде:

$$\partial a / \partial \tau + \partial c / \partial \tau + w \cdot \partial c / \partial x = 0. \quad (3.20)$$

Для учета изменения концентрации вещества в элементарном объеме вследствие диффузии вводится коэффициент продольной диффузии, учитывающий молекулярную диффузию и конвективное перемешивание вдоль слоя. Тогда общий материальный баланс, описывающий процесс адсорбции, запишется в виде нелинейного дифференциального уравнения в частных производных [63]:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + w \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial \tau} - D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0, \quad (3.21)$$

где  $a$  – величина адсорбции, г/г;  $c$  – текущая концентрация адсорбтива в потоке, мг/дм<sup>3</sup>;  $\tau$  – время, сек;  $w$  – скорость движения потока жидкости, м/с;  $h$  – высота слоя адсорбента, см;  $\varepsilon$  – порозность сорбента;  $D^*$  – коэффициент продольной диффузии, учитывающий молекулярную диффузию и конвективное перемешивание вдоль слоя, м<sup>2</sup>/с.

Данное уравнение описывает баланс адсорбированного вещества между твердой и жидкой фазами.

Первый член уравнения отражает количество загрязнений, поступающих в адсорбционный фильтр, второй – задержанных загрязнений, третий – количество загрязнений, оставшееся в фильтрате, четвертый – продольную диффузию. Однако при очистке воды в адсорберах с плотным слоем гранулированного сорбента продольная диффузия незначительна и режим движения нефтесодержащей сточной воды в таком адсорбере можно с достаточной степенью точностью описать моделью идеального вытеснения, а в пределах гранулы сорбента – моделью идеального смешения [64, 65].

Уравнение кинетики процесса адсорбции записывается в виде:

$$\partial a / \partial \tau = \beta(c - c^*), \quad (3.22)$$

где  $\beta_i$  – коэффициент массопередачи, с<sup>-1</sup>;  $c^*$  – концентрация адсорбтива на поверхности раздела фаз, равновесная текущей величине адсорбции, мг/дм<sup>3</sup>.

Дифференциальные уравнения массообмена в зернистом слое решаются с учетом начальных и граничных условий. Распределения концентраций и температур в начальный момент времени:

$$\tau=0; 0 \leq x \leq L; c=0; a=0; T=T_0=\text{const.}$$

Граничные условия при  $x=0$  записываются в виде:

$\tau > 0; x = L; c = c_0 = \text{const}; a = a(\tau); T = \text{const}.$

Таким образом, в течении всего процесса в слой поступает поток жидкости при постоянной концентрации адсорбтива и температуре.

Изотерма адсорбции является основной характеристикой адсорбента. Уравнение изотермы адсорбции записывается в виде:

$$a = f(c). \quad (3.23)$$

Режим адсорбции при учете продольной диффузии характеризуется тем, что одновременно действуют два фактора. Первый фактор вызывает размывание адсорбционного фронта. А второй фактор связан с видом изотермы адсорбции.

Коэффициент  $D^*$  находится экспериментальным путем. Однако приближенно коэффициент диффузии можно определить:

$$D^* = Kr^2 / \pi^2 \tau_{0,5}, \quad (3.24)$$

где  $r$  – радиус гранулы шлама;  $K$  – коэффициент, зависящий от формулы гранул;  $\tau_{0,5}$  – время полуотработки адсорбционной емкости, т.е. промежуток времени, прошедший от начала опыта от того момента, когда количество адсорбированного вещества достигнет 50 % от равновесной адсорбционной способности [66].

### ***Определение коэффициента массопередачи***

Для определения общего коэффициента массопередачи  $\beta_0$  будем рассматривать продольную диффузию в качестве фактора, уменьшающего эффективное значение коэффициента массопередачи, что приводит к следующему уравнению аддитивности сопротивлений – уравнению Годеса–Биксона:

$$1/\beta_0 = 1/\beta_{\text{ж}} + 1/\beta_{\text{т}} + D^*/w^2, \quad (3.25)$$

где  $\beta_{\text{т}}$  и  $\beta_{\text{ж}}$  – коэффициенты массопереноса соответственно в твердой и жидкой фазах,  $D^*/w^2$  – сопротивление массопереносу в результате продольного перемешивания.

Коэффициент массопередачи в твердом теле определяется интенсивностью переноса адсорбтива внутри зерна и записывается в виде

$$\beta_T = 4\pi^2 D/d_3, \quad (3.26)$$

где  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $d_3$  – эквивалентный диаметр зерен слоя,  $\text{м}$ .

Для определения коэффициента массопереноса процесса сорбционной очистки в слое адсорбента в жидкой фазе необходимо оценить возможный гидродинамический режим. Поток жидкости течет через зернистый слой толщиной  $H$  по проходам сложного сечения, определяемый поверхностью зерен  $a$  в единице объема и долей  $\varepsilon_{\text{св}}$  свободного объема. Число Рейнольдса для зернистого слоя имеет вид:

$$\text{Re} = \frac{d_3 w / \varepsilon_{\text{св}} \rho}{\mu} = \frac{d_3 w / \varepsilon_{\text{св}}}{\nu}. \quad (3.27)$$

Здесь  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  – плотность, коэффициенты динамической и кинетической вязкости жидкости соответственно,  $\varepsilon_{\text{св}}$  – доля свободного объема слоя.

Значение эквивалентного диаметра  $d_3$  определяют по аналогии с определением эквивалентного диаметра для каналов некруглого сечения  $d_3 = 4\varepsilon_{\text{св}}/a$ , где  $a$  – удельная поверхность зерен,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ .

Коэффициент  $\beta_{\text{ж}}$  для ламинарного режима,  $\text{Re} < 40$  [68]

$$\beta_{\text{ж}} = 0,62 \left( \frac{\Delta P \varepsilon_{\text{св}} \nu}{a H L \rho} \right)^{1/3} (\text{Pr}')^{-2/3}, \quad (3.28)$$

и для турбулентного режима,  $\text{Re} > 40$  [68]

$$\beta_{\text{ж}} = 0,175 \left( \frac{\varepsilon \nu}{\rho} \right)^{0,25} (\text{Pr}')^{-2/3}, \quad (3.29)$$

где  $L = \pi d_{\text{пр}}/2$ ,  $\text{м}$ ,  $d_{\text{пр}}$  – приведенный диаметр,  $\text{м}$ ,  $d_{\text{пр}} = (6V_3/\rho)^{1/3}$ ;  $V_3$  – объем зерна,  $\text{м}^3$ ,  $\Delta P$  – перепад давления,  $\text{Па}$ ,  $\varepsilon$  – средняя по объему диссипация энергии,  $\varepsilon = \Delta P \cdot H \cdot w / \varepsilon_{\text{св}}$ ; где  $H$  – толщина слоя шлама,  $\text{м}$ .

Диффузионный критерий Прандтля  $\text{Pr}' = \nu/D$ .

Перепад давления насыпного слоя определяют по формуле:

$$\Delta P = \lambda \frac{H}{d_3} \frac{(w/\varepsilon_{св})^2 \rho}{2}, \quad (3.30)$$

где  $\lambda$  – коэффициент трения, который находится в зависимости от характера движения:

- 1) при  $Re < 50$ ,  $\lambda = 220/Re$ ,
- 2) при  $Re = 50 - 7200$ ,  $\lambda = 11,6/Re^{0,25}$ ,
- 3) при  $Re > 7200$ ,  $\lambda = 1,26$ .

При переходе от ламинарного движения потока жидкости к турбулентному режиму величина  $\beta_{ж}$  растет, доля общего диффузионного сопротивления, приходящаяся на внешний массообмен, уменьшается. От величины адсорбции и начальной концентрации примеси в потоке жидкости коэффициент внешнего массообмена практически не зависит. Коэффициент же внутреннего массопереноса существенно зависит от величины адсорбции: с увеличением последнего значения  $\beta_T$  резко уменьшаются и доля общего диффузионного сопротивления, приходящаяся на массоперенос в твердой фазе, возрастает.

Кинетика процесса адсорбции нефтепродуктов из сточных вод шламом ХВО исследовалась с помощью весового метода и метода ИК–спектрометрии. Полученные данные по сорбционной емкости были использованы для построения изотермы адсорбции (рис. 3.16.).

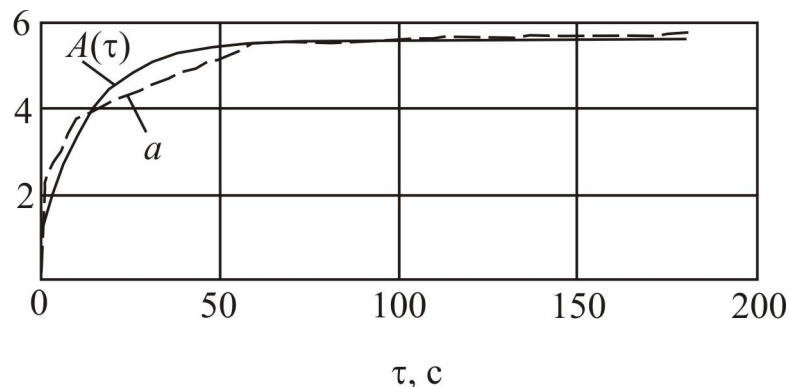


Рис. 3.16. Изотерма адсорбции:  $a$  – экспериментальные данные,  $A(\tau)$  – аппроксимация экспоненциальной зависимостью

Полученная изотерма сорбции соответствует изотерме Ленгмюра ( $L$ -типа), для которой справедлив закон Генри. Сорбционная емкость шлама пропорциональна конечной концентрации нефтепродуктов. Выпуклая форма изотермы подтверждает эффективную адсорбцию шламом нефтепродуктов из



водных растворов. Подобный вид изотермы адсорбции характерен для микропористых сорбентов [61].

В дальнейшем полученные данные изотермы адсорбции позволят определить оптимальные параметры и условия промышленных установок очистки сточных вод объектов теплоэнергетики.

По высотам работающих слоев, использованных в эксперименте, можно рассчитать коэффициент массопередачи для каждого момента времени по следующему уравнению [67]:

$$\beta_i = \frac{a_{i+1} - a_i}{C_{i+1} - C_i} \frac{10^{-3}}{\tau_i}. \quad (3.31)$$

На коэффициент массопередачи оказывают влияние природа сорбата и сорбента, порозность сорбента; он монотонно убывает при увеличении величины адсорбции и размера гранул сорбента. Чем ниже концентрация примесей в воде, тем вероятнее попадание в очищенную воду только трудносорбируемых компонентов (рис. 3.17).

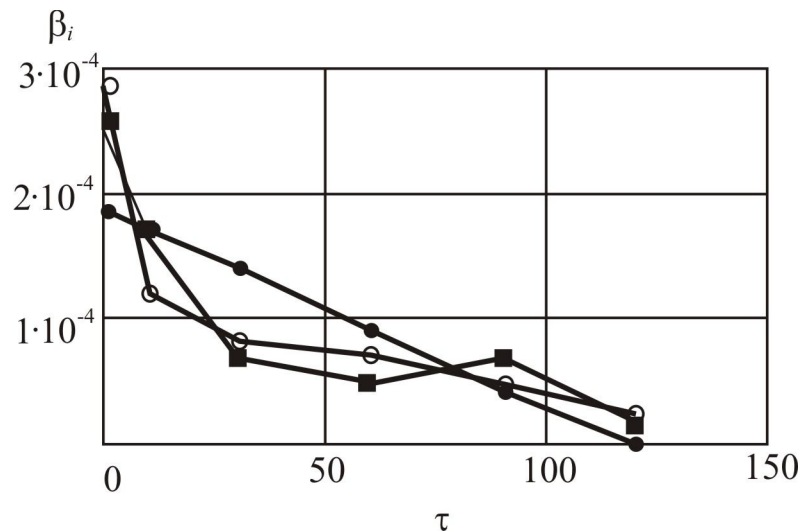


Рис. 3.17. Коэффициент массопередачи: ○ – экспериментальная кривая; ● – линейная аппроксимация; ■ – аппроксимация полиномом 3-го порядка

Из рис. 3.17. видно, что наименьшее расхождение между экспериментальными и расчетными точками достигается при аппроксимации полиномом 3-го порядка.

Таким образом, определенный по уравнению (3.31) коэффициент массопередачи  $\beta_i$  будет являться величиной переменной, мгновенные значения которого различны в разные моменты времени. Характер кривой соответствует

литературным данным по изучению изменения коэффициента массопередачи при адсорбции. Коэффициент массопередачи можно также интерпретировать как функцию отклика гидродинамической модели на соответствующее возмущение [68, 69].

Решением системы дифференциальных уравнений (3.21–3.23) является нахождение целевой функции. При расчете материального баланса процесса адсорбции в каждом дифференциальном элементе слоя (узле сетки) сорбента – шлама ХВО с учетом кинетики поглощения нефтепродуктов из сточных вод образуется поверхность, отражающая изменение концентрации, как в слое, так и во времени (рис. 3.18) [70].

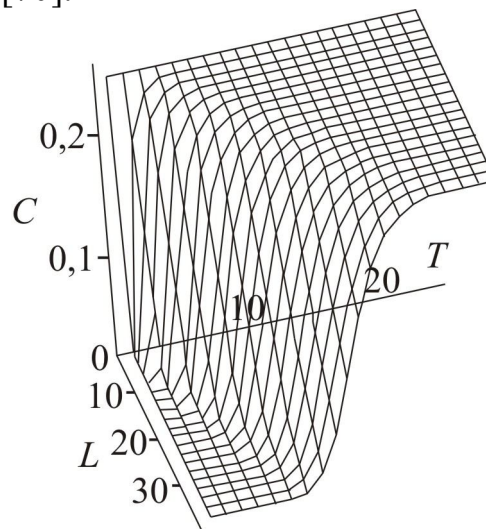


Рис. 3.18. Зависимость концентрации от высоты слоя и времени контакта

Из частного решения системы уравнений (3.21–3.23) находятся кривые распределения концентрации адсорбированных нефтепродуктов в твердой фазе (внутри зерен адсорбента) (рис. 3.19).

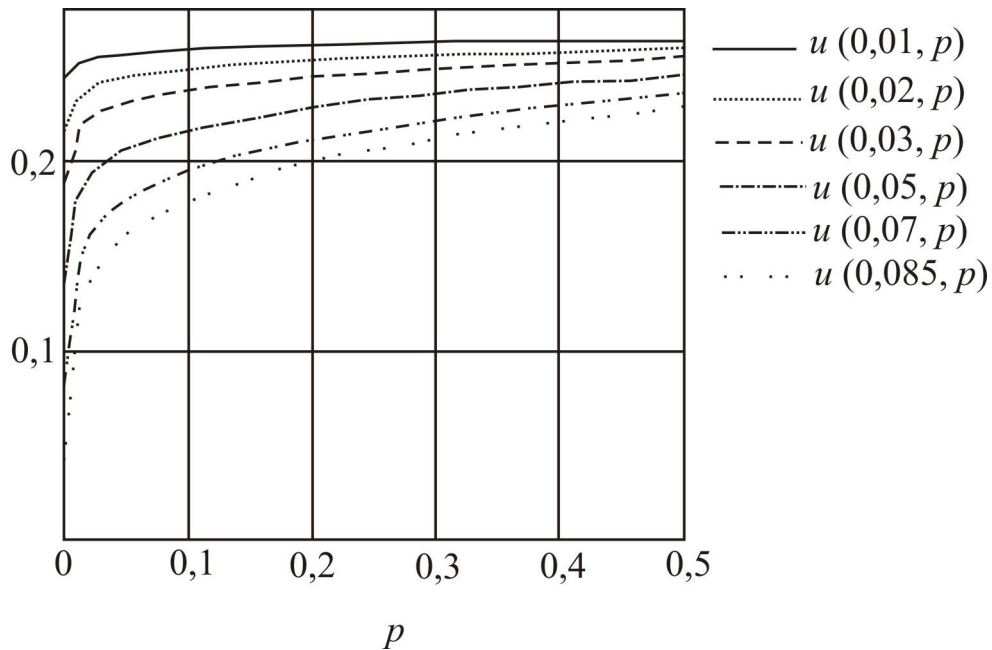


Рис. 3.19. Кривые распределения концентрации нефтепродуктов в слое сорбента

Полученный в процессе выполнения экспериментов по кинетике адсорбции информационный базис позволяет моделировать динамику адсорбции в неподвижном слое сорбента – шлама ХВО на основе уравнений материального баланса в частных производных и последующей аппроксимацией с использованием встроенных функций различных вычислительных программ [70].

### 3.4. Результаты расчета основных характеристик технологического оборудования, экономического и экологического эффекта

Инженерное оформление процесса сорбционной очистки воды во многом заимствовано из химической технологии, но с учетом особенностей обработки воды. Последние же заключаются в многоэтажности систем обработки воды, наличии в воде большого числа нерастворимых примесей и необходимости максимальной экономичности процесса. Из-за невозможности получить сведения о составе загрязнений в воде и несовершенстве математических моделей сорбции многокомпонентных примесей из жидкой фазы расчет и проектирование адсорберов для очистки воды ведут на основе опытных данных и эмпирических формул [39].

В зависимости от области применения метода сорбционной очистки, места расположения адсорберов в общей схеме очистных сооружений, состава сточных вод, вида и крупности сорбента выбирают определенную схему

сорбционной очистки и тип адсорбера. При глубокой очистке производственных сточных вод и возврате их в систему оборотного водоснабжения применяют аппараты с мешалкой и намывные фильтры с крупностью зерен сорбента 0,1 мм и менее или схемы с использованием напорных фильтров с загрузкой в виде плотного слоя гранулированного угля [58].

### *Расчет сорбционного фильтра*

В зависимости от области применения метода сорбционной очистки, места расположения адсорберов в общей схеме очистных сооружений, состава сточных вод, вида и крупности сорбента назначают ту или иную схему сорбционной очистки и тип адсорбера [58].

Период работы загрузки адсорбционных фильтров до ее замены определяется продолжительностью рабочего периода фильтров.

Рабочий период эксплуатации фильтров зависит от количественных и качественных показателей исходной воды и адсорбированной емкости шлама.

Фактическая продолжительность эксплуатации фильтров до замены загрузки определяется в процессе работы на станции очистки.

Исходные данные для расчета:

Производительность очистных сооружений –  $100 \text{ м}^3/\text{ч}$  ( $0,028 \text{ м}^3/\text{с}$ );

высота слоя сорбента – 2,0 м;

скорость фильтрования –  $7,1 \text{ м/ч}$  ( $0,00197 \text{ м}^3/\text{с}$ );

крупность зерен – 1,4 мм;

средний расчетный диаметр зерна – 0,00184 м;

эквивалентный диаметр  $d_3=0,002 \text{ м}$ ;

насыпная плотность шлама  $\rho=556 \text{ кг/м}^3$ ;

плотность воды  $\rho_{\text{в}}=998 \text{ кг/м}^3$ ;

динамический коэффициент вязкости воды  $\mu_{\text{в}}=1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ;

фактор формы частицы  $\Phi=0,9$ ;

порозность загрузки (шлама ХВО)  $\varepsilon_{\text{св}}=0,5$ .

Фиктивная скорость потока воды находится по уравнению [71]:

$$V_{\Phi}=q_w/(f_{\text{ads}} \cdot n), \quad (3.32)$$

где  $q_w$  – часовой расход сточных вод,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $f_{\text{ads}}$  – площадь сечения одного фильтра,  $n$  – число фильтров в работе.

$$f_{ads}=(\pi \cdot d^2)/4, \quad (3.33)$$

где  $d$  – диаметр сорбционного фильтра, м.

$$f_{ads}=(3,14 \cdot 3^2)/4=7,065 \text{ м}^2.$$

$$V_{\phi}=0,028/(7,065 \cdot 2)=0,002 \text{ м/с}.$$

Истинная скорость потока воды

$$V_{и}=V_{\phi} \cdot \varepsilon_{св}=0,002 \cdot 0,5=0,001 \text{ м/с}. \quad (3.34)$$

Удельная поверхность шлама равна:

$$a_{уд}=6 \cdot (1-\varepsilon_{св})/(\Phi \cdot d_{э}), \quad (3.35)$$

$$a_{уд}=6 \cdot (1-0,5)/(0,9 \cdot 0,002)=1667 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

*Расчет гидравлических характеристик фильтра*

Число Рейнольдса

$$Re=d_{э} \cdot V_{и} \cdot \rho_{в}/\mu_{в}=0,002 \cdot 0,001 \cdot 998/(1 \cdot 10^{-3})=3,922. \quad (3.36)$$

Сопротивление насыпного слоя в единицу времени находится по формуле:

$$\Delta P=3/4 \cdot \lambda \cdot (h \cdot \rho_{в} \cdot (1-\varepsilon_{св}) \cdot V_{\phi}^2)/(\varepsilon_{св}^3 \cdot d_{э}), \quad (3.37)$$

где  $\lambda$  – коэффициент трения, при  $Re < 50$

$$\lambda=220/Re=56,1. \quad (3.38)$$

$$\Delta P=3/4 \cdot 56,1 \cdot (2 \cdot 998 \cdot (1-0,5) \cdot 0,002^2)/(0,5^3 \cdot 0,002)=0,721 \text{ кПа}.$$

Перепад давления насыпного слоя может быть определен из условия равенства сил гидродинамического давления и силы тяжести твердых частиц:

$$\Delta P_1=(\rho_{в}-\rho) \cdot (1-\varepsilon_{св}) \cdot h \cdot g, \quad (3.39)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,  $g=9,8 \text{ м/с}^2$ .

$$\Delta P_1=(998-560)\cdot(1-0,5)\cdot 2\cdot 9,8=4,332 \text{ кПа.}$$

Мощность насосного агрегата для перекачки сточных вод рассчитывается по формуле:

$$P_H=q_w\cdot\Delta P_1=0,028\cdot 4332=120,3 \text{ Вт.} \quad (3.40)$$

Мощность двигателя, необходимая для обеспечения заданной производительности насоса, рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{э.д.}}=P_H\cdot\eta_H\cdot\eta_{\text{пер}}\cdot\eta_{\text{дв}}, \quad (3.41)$$

где  $\eta_H$  – КПД насосного агрегата,  $\eta_{\text{пер}}$  – КПД передачи на валу двигателя,  $\eta_{\text{дв}}$  – КПД двигателя.

$$P_{\text{э.д.}}=120,3\cdot 0,6\cdot 0,98\cdot 0,94=217,6 \text{ Вт.}$$

*Расчет продолжительности фильтроцикла адсорбера*

Объем загрузки адсорберов,  $\text{м}^3$  [72]:

$$W_{sb}=f_{ads}\cdot h\cdot n=7,065\cdot 2\cdot 2=28,26 \text{ м}^3. \quad (3.42)$$

Масса шлама, кг:

$$G=W_{sb}\cdot\rho = 28,26\cdot 556=15713 \text{ кг.} \quad (3.43)$$

Продолжительность работы адсорбционных установок до проскока, ч:

$$t_{ads} = \frac{G\cdot(Y_{\text{кон}} - Y_{\text{нач}})\cdot 1000}{V\cdot f_{ads}\cdot\rho\cdot(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}})}, \quad (3.44)$$

где  $V$  – скорость фильтрования,  $\text{м/с}$ ;  $Y_{\text{нач}}$  и  $Y_{\text{кон}}$  – концентрация нефтепродуктов, поглощенных сорбентом в начальный и конечный момент времени фильтрования,  $\text{г/дм}^3$ ;  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{кон}}$  – концентрация нефтепродуктов в сточной воде в начальный и конечный момент времени фильтрования,  $\text{мг/дм}^3$ .

$$t_{ads} = \frac{15713 \cdot (1,3851 - 0) \cdot 1000}{0,00197 \cdot 14,13 \cdot 998 \cdot (0,27 - 0,027)} = 3224000 \text{ с или } 896 \text{ ч.}$$

### ***Расчет первичного радиального отстойника нефтепродуктов***

Первичные отстойники предназначены для осветления сточных вод, прошедших сооружения для предварительной грубой очистки.

Эффективность осаждения взвешенных частиц в отстойниках (эффективность отстаивания) вычисляют по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \cdot 100\%, \quad (3.45)$$

где  $\mathcal{E}$  – эффективность отстаивания,  $C_1$  – концентрация мелкодисперсных примесей в сточных водах на входе в отстойник,  $C_2$  – концентрация мелкодисперсных примесей в сточных водах на выходе из отстойника.

В данном случае расчет эффективности отстаивания будет произведен исходя из снижения концентрации нефтепродуктов в сточных водах при совмещении процессов коагуляции и отстаивания.

В зависимости от направления движения потока воды различают ***горизонтальные, вертикальные и радиальные*** отстойники. При выборе типа отстойника учитывают состав примесей и количество сточных вод, свойства образующегося осадка (уплотняемость, транспортируемость) и способ его удаления, а также местные условия площадки. Число первичных отстойников следует принимать не менее 2 при условии, что все отстойники являются рабочими [73].

Исходные данные:

Производительность отстойника  $q_{\text{ср.час}} = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

Начальная концентрация нефтепродуктов в сточной воде  $C_1 = 2 \text{ мг/дм}^3$ ;

Конечная концентрация нефтепродуктов в сточной воде  $C_2$  – не более  $0,1 \text{ мг/дм}^3$  (согласно нормам ПДК).

Расчёт первичного радиального отстойника производим с учётом рекомендаций СНиП 2.04.03–85 [74].

1. По заданным концентрациям нефтепродуктов в сточной воде до и после процесса отстаивания определим эффект осветления  $\mathcal{E}$  в отстойнике:

$$\mathcal{E} = (2 - 0,1) / 2 \cdot 100\% = 65\%.$$

2. Расчётное значение гидравлической крупности,  $u_0$ , мм/с, определяют по экспериментальным кривым кинетики отстаивания  $\Xi=f(t)$ . Гидравлическую крупность мелкодисперсных частиц  $u_0$ , мм/с определяют по формуле

$$u_0 = \frac{1000 \cdot H_{\text{отст}} \cdot K_{\text{отст}}}{T_{\text{отст}} \cdot \left( \frac{K_{\text{отст}} \cdot H_{\text{отст}}}{h_1} \right)^{n_2}}, \quad (3.46)$$

где  $K_{\text{отст}}$  – коэффициент использования объема проточной части отстойника;  $H_{\text{отст}}$  – глубина отстойной зоны, м;  $h_1$  – слой воды в лабораторном цилиндре, м;  $n_2$  – показатель степени, зависящий от агломерации взвеси в процессе осаждения;  $T_{\text{отст}}$  – продолжительность отстаивания, с.

$$u_0 = \frac{1000 \cdot 3,2 \cdot 0,45}{3600 \cdot \left( \frac{0,45 \cdot 3,2}{0,5} \right)^{0,1}} = 0,36 \text{ мм/с.}$$

3. Производительность одного отстойника  $q_{\text{отст}}$ , м<sup>3</sup>/ч, при условии, что число первичных отстойников следует принимать не менее 2, равна

$$q_{\text{отст}} = \frac{q_{\text{ср. час}}}{2}, \quad (3.47)$$

$$q_{\text{отст}} = 100/2 = 50 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

4. Максимальная среднечасовая производительность отстойника  $q_{\text{раб}}$ , м<sup>3</sup>/ч:

$$q_{\text{раб}} = q_{\text{отст}} \cdot 1,2. \quad (3.48)$$

$$q_{\text{раб}} = 50 \cdot 1,2 = 60 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

5. Диаметр отстойника  $D_{\text{от}}$ , м, определяется по уравнению

$$D_{\text{от}} - d_{\text{вх.отв}} = \sqrt{\frac{q_{\text{раб}}}{2,8 \cdot K_{\text{отст}} \cdot (u_0 - v_{\text{турб}})}}, \quad (3.49)$$



где  $d_{\text{вх.отв}}$  – диаметр входного отверстия отстойника, м, принимается в зависимости от производительности отстойника 0,2 – 0,6 м;  $v_{\text{турб}}$  – величина турбулентной составляющей скорости, мм/с, определяемая в зависимости от скорости рабочего потока  $v_{\text{раб.п}}$ , мм/с.

$$D_{\text{от}} - d_{\text{вх.отв}} = \sqrt{\frac{60}{2,8 \cdot 0,45 \cdot (0,36 - 0)}} = 11,5 \text{ м.}$$

Таким образом,  $D_{\text{от}} = 11,5 + 0,4 = 11,9$  м.

6. Количество выпавшего в отстойнике за 1 час осадка  $V_0$ , м<sup>3</sup>/ч, равно:

$$V_0 = \frac{q_{\text{раб}} \cdot (C_1 - C_2)}{(100 - p_{\text{ос}}) \cdot \rho_{\text{ос}} \cdot 10^4}, \quad (3.50)$$

где  $p_{\text{ос}}$  – влажность осадка, определяемая опытным путем. Условно принимают  $p_{\text{ос}} = 95 - 96$  %;  $\rho_{\text{ос}}$  – плотность осадка,  $\rho_{\text{ос}} = 1,2$  г/см<sup>3</sup>.

$$V_0 = \frac{60 \cdot (430 - 129)}{(100 - 96) \cdot 1,2 \cdot 10^4} = 0,376 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

7. Количество осадка, выпавшего за одну 8-часовую смену  $V_{\text{см}}$ , м<sup>3</sup>/смена, равно:

$$V_{\text{см}} = V_0 \cdot 8, \quad (3.51)$$

$$V_{\text{см}} = 0,376 \cdot 8 = 3,01 \text{ м}^3/\text{смена.}$$

8. Производительность сливных трубопроводов  $q_{\text{пр}}$ , мм<sup>3</sup>/с

$$q_{\text{пр}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{вн}}^2}{4} \cdot v_{\text{ос}}, \quad (3.52)$$

где  $d_{\text{вн}}$  – диаметр сливных трубопроводов, по СНиП 2.04.03–85  $d_{\text{вн}} = 600$  мм;  $v_{\text{ос}}$  – скорость слива осадков, по СНиП 2.04.03–85  $v_{\text{ос}} = 1,1$  мм/с.

$$q_{\text{пр}} = \frac{3,14 \cdot 600^2}{4} \cdot 1,1 = 310860 \text{ мм}^3/\text{с} \text{ или } 1,12 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

9. Выгрузка осадка будет производиться за время  $t_{\text{выгр}}$ , равное:

$$t_{\text{выгр}} = \frac{V_{\text{см}}}{q_{\text{пр}} \cdot 34,72}, \quad (3.53)$$

$$t_{\text{выгр}} = \frac{3,01}{1,12 \cdot 34,72} = 0,00774 \text{ ч} = 4,64 \text{ мин.}$$

***Расчет экономического эффекта при замене в технологической схеме очистки сточных вод активированного угля на шлам на примере Казанской ТЭЦ–3 [77]***

Для оценки экономической эффективности любого технологического цикла необходимо рассмотреть все производственные затраты для его поддержания, а также полученный в результате проведенной модернизации доход.

Исходными данными для расчета экономического эффекта при расчете экономического эффекта очистки сточных вод ТЭС с использованием шлама являются:

1. Производительность очистных сооружений –  $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ .
2. Себестоимость электрической энергии –  $1,66 \text{ руб./кВт}\cdot\text{ч}$ .
3. Стоимость химически обессоленной воды для промывки фильтров –  $37 \text{ руб./т}$ .
4. Стоимость используемого на ТЭС топлива:  
газа –  $2600 \text{ руб./м}^3$ ,  
мазута –  $6500 \text{ руб./т}$ ,  
угля (на Казанской ТЭЦ–3 в настоящее время в качестве топлива не используется) –  $2893 \text{ руб./т}$  согласно Постановлению КРТТ от 19.12.2008г. №9–1/нпс.
5. Стоимость сырого шлама  $C_{\text{ш}}$  Казанской ТЭЦ–3 –  $313,56 \text{ руб./т}$ ,  
стоимость высушенного шлама Казанской ТЭЦ–1 –  $1500 \text{ руб./т}$ .

*Затраты электрической энергии на очистку сточных вод [75]*

$$Z_{\text{э}} = N_{\text{э}} \cdot Ц_{\text{э}} \cdot V_{\text{ст.год}}, \quad (3.54)$$

где  $H_3$  – норма расхода электрической энергии на 1 м<sup>3</sup> сточных вод, кВт·ч/м<sup>3</sup>;  
 $C_3$  – цена электрической энергии за кВт·ч, руб./кВт·ч;  $V_{ст.год}$  – объем образующихся сточных вод в год, м<sup>3</sup>.

$$Z_3 = 6,4 \cdot 1,66 \cdot 1095353 = 11637030,3 \text{ руб.}$$

#### *Затраты на фильтрующую загрузку*

##### 1. Расход фильтрующей загрузки

Объем антрацита, загруженного в механические фильтры (одновременно в работе находятся 2 фильтра + 1 фильтр в резерве)  $V_a = 49,14 \text{ м}^3$ ,

Объем загрузки сорбционных фильтров (одновременно в работе находятся 2 фильтра + 2 фильтра в резерве)

$$Q = 2 \cdot \pi \cdot d^2 / 4 \cdot H_3, \quad (3.55)$$

где  $H_3$  – высота загрузки сорбента в фильтре, м;  $d$  – диаметр фильтра, м.

$$Q = 2 \cdot 3,14 \cdot 3^2 / 4 \cdot 2 = 28,26 \text{ м}^3.$$

Годовые эксплуатационные расходы на шлам, используемый в качестве сорбционной загрузки

$$Q_{год} = Q \cdot n, \quad (3.56)$$

где  $n$  – годовое число загрузок шлама в фильтр.

$$Q_{год} = 28,26 \cdot 10 = 282,6 \text{ м}^3 \text{ или } 157,1 \text{ т.}$$

Годовые эксплуатационные расходы на активированный уголь, используемый в качестве сорбционной загрузки

$$Q_{год} = 28,6 \text{ т.}$$

##### 2. Годовая плата:

– при поставке сырого шлама с Казанской ТЭЦ–3

$$П_{ш} = C_{ш} \cdot Q_{год} = 313,56 \cdot 157,1 = 49260 \text{ руб.}$$

– при поставке сухого шлама Казанской ТЭЦ–1

$$P_{\text{ш}} = C_{\text{ш}} \cdot Q_{\text{год}} = 1500 \cdot 157,1 = 235650 \text{ руб.}$$

– при закупке активированного угля

$$P_{\text{уг}} = C_{\text{уг}} \cdot Q_{\text{год}} = 12245 \cdot 28,6 = 350207 \text{ руб.}$$

Годовые эксплуатационные расходы и годовую плату за антрацит рассчитывать не целесообразно, поскольку по данным Казанской ТЭЦ–3 фильтры, загруженные антрацитом, работают в течение 15 лет без регенерации. Стоимость 1 т антрацита составляет 19995 руб.

### 3. Экономия топлива при сжигании отработавшего шлама (оценка)

Для оценки экономического эффекта от замены части топлива отработавшим в сорбционных фильтрах шламом приведем теплоты сгорания основных используемых на ТЭС видов топлив (табл. 3.20.).

Таблица 3.20. Теплоты сгорания различных видов топлива

Теплота сгорания газа	$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 33520 \text{ кДж/м}^3$
Теплота сгорания мазута	$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 40224 \text{ кДж/кг}$
Теплота сгорания каменного угля (Кузнецкий бассейн)	$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 22820 \text{ кДж/кг}$
Теплота сгорания отработавшего шлама	$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 22963 \text{ кДж/кг}$

Из табл. 3.20. видно, что на 1 м<sup>3</sup> газа расходуется 1,46 кг шлама, на 1 кг мазута – 1,75 кг шлама, на 1 кг каменного угля ~ 1 кг шлама.

Годовая экономия топлива составляет:

$$B' = Q_{\text{год}} / k, \quad (3.57)$$

где  $k$  – коэффициент соответствия.

– для газа

$$B' = 282,6 / 1,46 = 193,6 \text{ м}^3.$$

– для мазута

$$B' = 157,1/1,75 = 89,8 \text{ т.}$$

– для угля

$$B' = 157,1/1 = 157,1 \text{ т.}$$

Соответственно, экономический эффект составит:

$$И' = B' \cdot Ц_T, \quad (3.58)$$

где  $Ц_T$  – стоимость топлива, руб./т.

– для газа

$$И' = 196,6 \cdot 2600 = 511160 \text{ руб.}$$

– для мазута

$$И' = 89,8 \cdot 6500 = 583700 \text{ руб.}$$

– для угля

$$И' = 57,1 \cdot 2893 = 454490 \text{ руб.}$$

### *Затраты на воду*

Годовой объем химически обессоленной воды, используемой для промывки фильтров:

$$Q_{\text{обес.в}} = n \cdot V_{\text{бак}}, \quad (3.59)$$

где  $V_{\text{бак}}$  – объем бака промывных вод.

$$Q_{\text{обес.в}} = 182 \cdot 200 = 36400 \text{ м}^3.$$

Годовая стоимость промывной химически обессоленной воды:

$$Ц_{\text{ХОВ}} = Ц_{\text{В}} \cdot Q_{\text{обес.в}}, \quad (3.60)$$

где  $Ц_{\text{В}}$  – себестоимость химически обессоленной воды, руб./т.

$$\Pi_{\text{ХОВ}}=37\cdot 36400=1346800 \text{ руб.}$$

Экономия природной воды при оборотном водоснабжении

$$\mathcal{E}_B=(Q_{\text{обор.в.}}/Q_{\text{сыр.в.}})\cdot 100 \%, \quad (3.61)$$

где  $Q_{\text{сыр.в.}}$  – ежегодный потребляемый объем сырой воды, м<sup>3</sup>/год;  
 $Q_{\text{обор.в.}}$  – ежегодный объем воды, возвращаемый в цикл станции, м<sup>3</sup>/год.

$$\mathcal{E}_B=(876000 / 6399378)\cdot 100 \%=13,7 \%$$

### *Расчет предотвращенного экологического ущерба [76]*

Предотвращенный экологический ущерб от загрязнения вод представляет собой оценку в денежной форме возможных (расчетных) отрицательных последствий водным ресурсам, которые в рассматриваемый период времени удалось избежать (предотвратить) в результате проведения комплекса организационно–экономических, контрольно–аналитических и технико–технологических мероприятий по охране водной среды и водного фонда территорий.

Оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды проводится на основе региональных показателей удельного ущерба, представляющих собой удельные стоимостные оценки ущерба на единицу (1 условную тонну) приведенной массы загрязняющих веществ.

Расчетные формулы имеют следующий вид:

$$Y_{\text{пр}}^B = Y_{\text{уд}}^B \cdot K_{\mathcal{E}}^B \sum_{j=1}^n k_{\mathcal{E}j}^B \cdot m_j \cdot J_{\text{д}}, \quad (3.62)$$

где  $Y_{\text{пр}}^B$  – эколого–экономическая оценка величины предотвращенного ущерба водным ресурсам в рассматриваемом г–том регионе, (далее – предотвращенный ущерб), тыс. руб./год;  $Y_{\text{уд}}^B$  – показатель удельного ущерба (цены загрязнения) водным ресурсам, наносимого единицей (условная тонна) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для j–го водного объекта в рассматриваемом г–том регионе, руб./усл. тонну. Для Республики Татарстан – 9832,3 руб. в ценах 1999г.;

$m_j$  – масса  $j$ -того вещества, предотвращенного к сбросу в водные объекты в результате природоохранных мероприятий, проведения государственного контроля в  $r$ -том регионе в течение расчетного периода, тонн/год;  
 $m_j = m_{j1} - m_{j2}$ , где  $m_{j1}$  и  $m_{j2}$  – массы  $j$ -того вещества до проведения природоохранного мероприятия и после;  $n$  – количество учитываемых загрязняющих веществ;  $j$  – номер загрязняющего вещества или группы веществ;  $K_{\text{э}}^{\text{В}}$  – коэффициент экологической значимости состояния водных объектов по бассейнам основных рек. Для Республики Татарстан – 1,3;  $k_{\text{э}j}^{\text{В}}$  – коэффициент эколого-экономической опасности  $j$ -того вещества, сбрасываемого в водные объекты;  $J_{\text{д}}$  – индекс-дефлятор по отраслям промышленности, устанавливаемый Минэкономикой России на рассматриваемый период и доводимый Госкомэкологии России до территориальных природоохранных органов,  $J_{\text{д}} = 5,89$ .

Исходные данные:

Расход сточных вод  $Q_{\text{год}} = 1095353$  т/год

Концентрации нефтепродуктов в сточных водах до адсорбционной очистки шламом ХВО и после  $C_{1\text{н}} = 0,05$  мг/дм<sup>3</sup> и  $C_{2\text{н}} = 0,01$  мг/дм<sup>3</sup>

Количество нефтепродуктов в сточных водах до адсорбционной очистки шламом ХВО

$$m_{1\text{н}} = Q_{\text{год}} \cdot C_{1\text{н}} \cdot 10^{-6} = 1095353 \cdot 0,05 \cdot 10^{-6} = 0,0548 \text{ т/год}$$

Количество нефтепродуктов в сточных водах после адсорбционной очистки шламом ХВО

$$m_{2\text{н}} = Q_{\text{год}} \cdot C_{2\text{н}} \cdot 10^{-6} = 1095353 \cdot 0,01 \cdot 10^{-6} = 0,0110 \text{ т/год}$$

$$m = m_{1\text{н}} - m_{2\text{н}} = 0,285 \text{ т/год.}$$

$$k_{\text{эн}}^{\text{В}} = 20,0.$$

Предотвращенный экологический ущерб составит

$$Y_{\text{пр}}^{\text{В}} = 9832,3 \cdot 1,3 \sum_{j=1}^1 20 \cdot m_j \cdot 5,89$$

$$y_{\text{пр}}^{\text{в}} = 9832,3 \cdot 1,3 \cdot 20 \cdot 0,0438 \cdot 5,89 = 65950,7 \text{ руб./год.}$$

### Выводы [77]

Из анализа расчетов следует, что существующая схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на ТЭС требует больших энергетических затрат на обслуживание.

Для использования на заключительном этапе очистки сточных вод ТЭС шлама ХВО в качестве адсорбента существующую схему очистки можно модифицировать без ввода в действие дополнительной аппаратуры. Вследствие этого снижаются затраты на электроэнергию на собственные нужды.

В результате замены активированного угля на шлам в сорбционном фильтре исключаются затраты на промывку фильтров, поскольку низкая стоимость и доступность шлама позволяют исключить его регенерацию. Суммарная экономия при замене активированного угля на шлам ХВО составит 1461 тыс.руб./год.

Кроме того, отработанный шлам можно сжигать совместно с вспомогательным топливом станции, что также приводит к снижению затрат на топливо.

Затраты на шлам при использовании его в качестве сорбента составят 49,2 тыс. руб./год при использовании шлама Казанской ТЭЦ-3 и 235,6 тыс. руб./год при покупке сухого шлама Казанской ТЭЦ-1.

Оценочный экономический эффект от утилизации шлама при совместном сжигании с мазутом составляет 583,7 тыс. руб./год; совместно с каменным углем – 454,5 тыс. руб./год.

Кроме того, приведенный расчет удельного экологического ущерба для Республики Татарстан по нефтепродуктам говорит о том, что при отсутствии эффективно работающих очистных сооружений ущерб от попадания нефтепродуктов в водоемы составит 65971,7 руб./год.

### Литература к третьей главе

1. **Twardovska I.** Solid waste: assessment, monitoring and remediation / I. Twardovska, H.E. Allen, A.F. Kettrup, W.J. Lacy – APR: Pergamon, 2004.
2. **Аригова И.Б.** Совместная утилизация промышленных отходов / И.Б. Аригова, Ф.М. Хабибуллина, А.А. Шубаков, А.А. Горбунов // Экология и промышленность России. – 2008. – №5. – С. 22–25.



3. **Мерзлова Г.Е.** Экологически безопасные методы использования отходов: Монография / Г.Е. Мерзлова, Р.П. Воробьева. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000.

4. **Яковлев С.В.** Комплексное использование водных ресурсов: Учеб. пособие / С.В. Яковлев, И.Г. Губий, И.И. Павлинова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2008.

5. **Путилов В.Я.** Экология энергетики / В.Я. Путилов – М.: МЭИ, 2003.

6. **Рихтер Л.А.** Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС / Л.А. Рихтер, Э.П. Волков, В.Н. Покровский – М.: Энергоиздат, 1981.

7. **Сивков А.Л.** Методы очистки сточных вод электростанций от нефтепродуктов / А.Л. Сивков, И.Е. Панфилова, Э.Л. Гоголашвили // Экология производства. – 2005. – №8. – С. 1–9.

8. **Хенце М.** Очистка сточных вод: Пер. с англ./ М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур Янсен, Э. Арван – М.: Мир, 2004.

9. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2008 году // Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан – Казань: 2009.

10. **Rockfeller А.А.** Sewers, sewage treatment, sludge: damage without end / А.А. Rockfeller // New solutions. – 2002. – V.12. – N.4. – P. 341–346.

11. **Большаков Р.В.** Экологические и экономические проблемы утилизации крупнотоннажных отходов химводоподготовки Нижнекамской ТЭЦ / Р.В. Большаков // Энергоресурсоэффективность и энергосбережение: Сб. трудов VIII Межд. симпозиума. – Казань: ЦЭТ РТ при КМ РТ, 2007. – С. 455–462.

12. **Патент 2318738 Россия, МПК С 02 F 011/00.** Переработка шлама сточных вод / Эдмундс С., Гилберт П.Д., Тэлбот Р.Э., Асаади М., Винтер П. №2006101555/15, заявл. 21.06.2004, опубл. 10.09.2006.

13. **Женжурист И.А.** Отходы теплоэнергетики и местные суглинки Татарстана – ценное сырье для производства лицевой и кровельной керамики / И.А. Женжурист, П.Н. Железный, В.Г. Хозин, О.С. Сироткин // Энергосбережение в Республике Татарстан. – 2004. – №1–2(15–16). – С. 69–70.

14. **Вознесенский В.В.** Экологические технологии: проблемы переработки и утилизации осадков сточных вод / В.В. Вознесенский, Ю.А. Феофанов // Инженерная экология. – 1999. – №1. – С. 2–7.

15. **Арбузова Т.Б.** Использование осадков сточных вод в производстве строительных материалов / Т.Б. Арбузова, С.Ф. Коренькова, Н.Т. Чумаченко // Промышленность строительных материалов. Сер. 11. Использование отходов, попутных продуктов в производстве материалов и изделий. Охрана окружающей среды. – М.: ВНИИЭСМ, 1988. – №2. – С. 45.

16. **Залыгина О.С.** Утилизация гальванического шлама в производстве стройматериалов / О.С. Залыгина, С.Е. Баранцева // Стекло и керамика. – 2002. – №4. – С. 3–6.

17. **Женжурист И.А.** Отходы Казанских ТЭЦ и Новониколаевский суглинок – ценное сырье в производстве строительной керамики / И.А. Женжурист, О.С. Сироткин, В.Г. Хозин // Энергосбережение в Республике Татарстан. – 2005. – №1–2 (19–20). – С. 66–68.

18. **Патент 2133225** Россия, МПК С 02 F 1/52. Способ регенерации коагулянта из гидроксидсодержащего шлама водоочистки / Воронина В.М., Полубенцева М.Ф., Елшин А.И., Дуганова В.В., № 98102174/25, заявл. 26.01.1998, опубл. 20.07.1999.

19. **Патент 2326057** Бельгия, МПК С 02 F 11/14. Method for dehydrating sludge and resulting dehydrated sludge / Remy M., Judenne E., Rohmann M., № 2006103989/15, заявл. 08.07.2004, опубл. 10.06.2008.

20. **Ярославский Н.Е.** Полимерные материалы в теплоэнергетике / Н.Е. Ярославский – М.: Энергия, 1981.

21. **Фалалеев П.П.** Пути повышения эффективности энергетического строительства / П.П. Фалалеев // Энергетическое строительство. – 1976. – №11–12. – С. 9–15.

22. **Бородай Е.Н.** Новые возможности утилизации шламов химической водоподготовки на ТЭС / Е.Н. Бородай, Л.А. Николаева, А.Г. Лаптев // Вода: химия и экология. – 2009. – №3. – С. 2–5.

23. **Резина.** Методы испытаний: Государственные стандарты. М., 1968.

24. **Патент 056272** Россия. Минеральный наполнитель к резинам на основе силоксанового винилового, бутадиен–нитрильного синтетического и бутадиен– $\alpha$ –метилстирольного каучуков / Николаева Л.А., Бородай Е.Н., №2009139716/05, заявл. 27.10.2009.

25. **Патент 2109705** США, МПК С 04 В 18/18. Lightweight aggregate from flyash and sewage sludge / Nechvatal T., Heian G., № 93052796/03, заявл. 06.01.1992, опубл. 27.04.1998.

26. **Nemerov N.** Industrial waste treatment: Contemporary practice and vision for the future / N. Nemerov – CA: Butterworth Heinemann, 2007.

27. Переработка шламов [Электронный ресурс] / Фонд «Национальный центр экологического менеджмента и чистого производства для нефтегазовой промышленности». URL: <http://www.ncpcoil.com/projects/cp/technologies> (дата обращения: 2.02.2009).

28. **Николаев С.В.** Отходы осветлителей ТЭС как возможный реагент дефосфатизации сточных вод / С.В. Николаев // Электронный профессиональный журнал «ЭнергоРынок». – 2007. – №3.

29. **Сакаш Г.В.** Экологические и технологические проблемы водного хозяйства предприятий теплоэнергетики и пути их решения (на примере Красноярского края): Автореферат дисс. ... канд. техн. наук / Г.В. Сакаш – Барнаул: КузбГТУ, 2009.

30. **Николаева Л.А.** Сорбционные свойства шлама осветлителей ТЭС при биологической очистке сточных вод промпредприятий/ Л.А. Николаева, А.В. Сотников, Р.Я. Недзвецкая // Энергетика Татарстана. – 2010. – № 3. – С. 68–72.

31. **ГОСТ 27314–91** «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги».

32. **ГОСТ 11022–95** «Определение зольности топлива»

33. **ГОСТ 2093–82** «Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава».

34. **МУК 4.1.1062–01** Хромато–масс–спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления.

35. **Кельнер Р.** Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 т: Пер. с англ. / Р. Кельнер, Ж.–М. Мерме, М. Отто, М. Видмер – М.: Мир, 2004. – Т.2.

36. **ГОСТ 4453–74** «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный».

37. **ГОСТ 147–95** «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания».

38. **Роддатис К.Ф.** Справочник по котельным установкам малой производительности / К.Ф. Роддатис, А.Н. Полтарецкий – М.: Энергоатомиздат, 1989.

39. **Смирнов А.Д.** Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов – Л.: Химия, 1976.

40. **ГОСТ 17219–71** «Определение параметров пористой структуры. Общая пористость активных углей».

41. **Николаева Л.А.** Качественный и количественный методы анализа водных сред: Лабораторный практикум / Л.А. Николаева, Г.Г. Сафина, Е.Н. Бородай – Казань: КГЭУ, 2009.

42. **Шинкевич Е.О.** Методы обработки воды в системе водоподготовки на ТЭС и АЭС: Лабораторный практикум / Е.О. Шинкевич, Г.Г. Сафина – Казань: КГЭУ, 2009.

43. **Громогласов А.А.** Водоподготовка: процессы и аппараты: учебн. пособие для вузов / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков. – М.: Энергоатомиздат, 1990.

44. **ГОСТ 4011–72** «Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа».

45. Постановление Руководителя Исполнительного комитета муниципального образования г. Казани от 3 апреля 2006 года №517 «О нормах допустимых концентраций вредных веществ в сточных водах, сбрасываемых предприятиями и организациями г. Казани в городскую систему хозяйственно-фекальной канализации».

46. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 2-е изд., перераб. и доп. / В.П. Васильев – М.: Дрофа, 2002.

47. ГОСТ 6217–74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

48. **Каменщиков Ф.А.** Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный – Москва–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005.

49. **Бородай Е.Н.** Сорбционные свойства шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов / Е.Н. Бородай, Л.А. Николаева, М.А. Голубчиков // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. – 2011. – № 1–2. – С. 132–137.

50. ГОСТ Р 51797–2001 «Содержание нефтепродуктов в природных и сточных водах».

51. ТУ 214–10942238–03–95 «Оценка эффективности сорбента».

52. ГОСТ 23314–91 «Определение влажности топлива»

53. **Бородай Е.Н.** Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов при использовании шлама осветлителей / Е.Н. Бородай, Л.А. Николаева, М.А. Голубчиков // Энергоресурсоэффективность и энергосбережение: Сб. трудов X Межд. симпозиума. – Казань: ЦЭТ РТ при КМ РТ, 2009. – Т.2. – С. 213–216.

54. **Кельцев Н.В.** Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. / Н.В. Кельцев – М.: Химия, 1984.

55. **Беспамятнов Р.П.** Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Р.П. Беспамятнов, Ю.А. Кротов – Л.: Химия, 1985.

56. **Абрамов А.И.** Повышение экологической безопасности ТЭС: Учебное пособие / А.И. Абрамов, Д.П. Елизаров, А.Н. Ремезов и др. – М.: МЭИ, 2001.

57. Инструкция «Эксплуатация очистных сооружений КазТЭЦ–3», 2009.

58. **Воронов Ю.В.** Водоотведение и очистка сточных вод. Учебник для вузов / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006.

59. **Бородай Е.Н.** Ресурсосберегающая технология очистки нефтесодержащих сточных вод ТЭС / Е.Н. Бородай, Л.А. Николаева, А.Г. Лаптев // Теплоэнергетика, 2011. – №7. – С. 73–75.

60. **Николаева Л.А.** Исследование шлама химводоочистки в качестве нефтяного сорбента при очистке сточных вод электростанций / Л.А. Николаева, Д.Г. Гараев, М.А. Голубчиков // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика Сб. трудов XIII Межд. науч.–техн. конференции студентов и аспирантов – М.: МЭИ, 2010. – Т.3. – С. 155–156.

61. **Матвейкин В.Г.** Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции / В.Г. Матвейкин, В.А. Погонин, С.Б. Путин и др.; под ред. В.Г. Матвейкина – М.: Издательство «Машиностроение–1», 2007.

62. **Серпионова Е.Н.** Промышленная адсорбция газов и паров. Учебное пособие / Е.Н. Серпионова – М.: Высшая школа, 1969.

63. **Фуртат И.Б.** Математическая модель процесса адсорбции / И.Б. Фуртат // Вестник АГТУ. – Астрахань: АГТУ, 2007. – №2(37). – С. 24–30.

64. **Бородай Е.Н.** Математическое моделирование адсорбционного процесса очистки сточных вод от нефтепродуктов / Е.Н. Бородай // Туполевские чтения: Материалы докладов XVIII Межд. молодежной науч. конференции. – Казань: КГТУ им. А.Н. Туполева, 2010. – Т.3. – С. 188–191.

65. **Когановский А.М.** Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко – М.: Химия, 1983.

66. **Ларин Б.М.** Основы математического моделирования химико–технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев – М.: МЭИ, 2000.

67. **Лаптев А.Г.** Физическое и математическое моделирование сорбционных свойств торфа для очистки воды от нефтепродуктов / А.Г. Лаптев, Е.С. Сергеева // Вода: химия и экология. – 2008. – №3. – С. 14–19.

68. **Лаптев А.Г.** Теоретические основы и расчет аппаратов разделения гомогенных смесей / А.Г. Лаптев, А.М. Конахин, Н.Г. Минеев – Казань: КГЭУ, 2007.

69. **Зайченко Н.В.** Моделирование статики и динамики жидкофазной адсорбции на цеолитах: Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. / Н.В. Зайченко – Уфа: УфГНТУ, 2008.

70. **Бородай Е.Н.** Математическая модель процесса адсорбции при очистке сточных вод ТЭС от нефтепродуктов / Е.Н. Бородай, А.Г. Лаптев // Инженерный Вестник Дона. – 2010. – № 4. <http://www.ivdon.ru/magazine/latest/n4y2010/261>.

71. **Лаптев А.Г.** Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике: Пособие к расчету аппаратов / А.Г. Лаптев, М.И.Фарахов – Казань: КГЭУ, 2008.

72. **Коробко М.И.** Очистка бытовых сточных вод двухступенчатым фильтрованием: учеб. пособие / М.И. Коробко, С.Н. Фомин – Хабаровск: Изд-во ДГУПС, 2000.

73. **Трегубенко Н.С.** Водоснабжение и водоподготовка: примеры расчетов. Учебное пособие для строит. вузов / Н.С. Трегубенко – М.: Высшая школа, 1989.

74. Строительные нормы и правила СНиП 2.04.03 – 85. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. М.: Стройиздат, 1985.

75. **Соколов Л.И.** Ресурсосберегающие технологии в системах водного хозяйства промышленных предприятий: Учебное пособие / Л.И. Соколов – М.: АСВ, 1997.

76. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба: утв. Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды 09.03.1999 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.infosait.ru/norma\\_doc/7/7130/index.htm](http://www.infosait.ru/norma_doc/7/7130/index.htm), свободный.

77. **Бородай Е.Н.** Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС. Дис. ... канд. техн. наук. / Е.Н. Бородай, – Казань: КГЭУ, 2011.

## ГЛАВА 4

### КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОРФА НА ТЭС

*Н.К. Лантедульче, Е.С. Сергеева*

Среди природных ресурсов, требующих комплексного подхода к изучению и освоению, торф занимает особое место по разнообразию состава и свойств, наличию широкого класса химических веществ и соединений, что позволяет получать много различных видов продукции на его основе. Широкая география торфяных месторождений, сравнительно высокая степень доступности, экологическая чистота и ценность таких ресурсов являются побудительными мотивами повышенного интереса к их освоению во многих регионах страны и за ее пределами. Поэтому одним из главных компонентов формирования технологической и инвестиционной региональной политики является комплексное и эффективное использование торфяных ресурсов, перевод торфяной отрасли из добывающей в добывающе-перерабатывающую.

#### **4.1. Природа, запасы и комплексное использование торфа в народном хозяйстве**

Торф – горючее полезное ископаемое растительного происхождения, предшественник генетического ряда углей. Торф является органической горной породой, содержащей не более 50 % золы, образовавшейся в результате биохимического распада болотных растений в условиях повышенной обводненности и дефицита кислорода. По современным представлениям физико-химической механики природных дисперсных систем торф представляет сложную многокомпонентную, многофазную, полидисперсную полуколлоидно-высокомолекулярную систему с признаками полиэлектролитов и микромозаичной гетерогенности [1, 2].

Торф относится к возобновляемым ресурсам. Ежегодно в мире образуется почти 3,0 млрд. м<sup>3</sup> торфа, что примерно в 120 раз больше, чем используется.

По данным Международного торфяного общества (IPS, 1995) торфяные ресурсы в мире составляют более 400 млн. гектаров, но из них только чуть более 305 млн. гектаров находится в разработке в странах, добывающих торф. На топливо и для сельского хозяйства торф добывают уже длительное время в 23 странах мира.

Основные запасы торфа на Земле сосредоточены в двух странах: Россия – 150 млн. га; и Канада – 111 млн. га, причем по запасам торфа Россия занимает первое место в мире. Наиболее крупными производителями торфяной продукции в мире сегодня являются Финляндия, Канада, Германия, Ирландия, Прибалтийские страны и Россия. Распределение мировых запасов торфа приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Распределение мировых запасов торфа

Страна	Запасы торфа, млн. тонн	Процент к мировым запасам
Россия	151133	52,9
Финляндия	35000	12,3
Канада	25000	8,8
США	14000	4,9

Запасы торфа верхового типа в России составляют 46,6 %, запасы торфа низинного типа 35,4 %, переходного – 18 % [3].

Торфяная отрасль являлась одной из высокомеханизированных добычных отраслей, на ее долю приходилось почти 17 % производимого торфа и торфяной продукции в мире. За последние годы объем добычи торфа сократился примерно в 2,0 раза, что обусловлено почти исключительно одним фактором – многократным падением его добычи в России. В других странах добыча торфа в целом увеличилась на 10%.

Россия, обладая от 40 до 60% мировых запасов торфа, может положительно решать проблемы местной энергетики, повышения плодородия почв, экологические задачи, экспорт торфа и торфяной продукции. Общие запасы торфа на территории Российской Федерации оцениваются в размере 162,7 млрд. тонн торфа 40 % влажности.

В географическом аспекте торфяные ресурсы России размещены неравномерно. Наибольшие запасы сосредоточены в Западно-Сибирском, Северном, Дальневосточном, Восточно-Сибирском, Уральском, Центральном экономических районах (рис. 4.1). Следует отметить, что геология располагает данными разведки 50-ти летней давности и, учитывая прирост торфа, эти данные должны быть скорректированы в сторону увеличения.



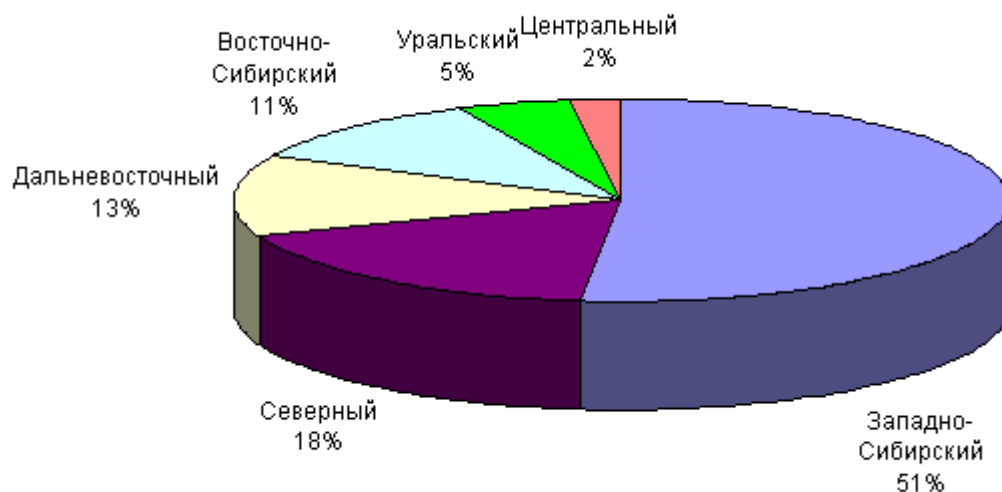


Рис. 4.1. Распределение торфяных ресурсов по экономическим районам России

Россия до недавнего времени являлась самым крупным (по объему) потребителем топливного торфа. В первой половине 90-х годов Россия утратила место мирового лидера в добыче торфа и, в настоящее время, занимает четвертое место, уступая Финляндии, Ирландии, Канаде [4]. За годы развития торфяной промышленности в разных странах мира сложились и развиваются несколько направлений использования ее продукции.

Область применения торфа весьма широка. Еще в XVI – XVII веках из торфа выжигали кокс, получали смолу, его использовали в сельском хозяйстве и медицине. В конце XIX – начале XX веков началось промышленное производство торфяного полукокса и смолы. В 30–50-е гг. XX столетия торф стали использовать для производства газа и как коммунально–бытовое топливо [5].



Рис. 4.2. Принципиальная схема использования ресурсов торфяных месторождений

### *Использование торфа в качестве топлива*

Среди современных направлений применения торфа топливное составляет меньшую долю. Лишь некоторые страны продолжают использовать торф как топливо для электростанций (фрезерный торф) и для коммунально-бытовых целей (торфяные брикеты и куски).

Сложившаяся в настоящее время ситуация со стоимостью энергоресурсов требует эксплуатации всех видов и запасов местного энергетического сырья. Для крупных торфодобывающих регионов России эта задача может быть решена с возрождением направления по использованию торфа в качестве местного вида топлива.

Производство топливных брикетов – одно из первых направлений развития перерабатывающей торфяной промышленности. Торфяные брикеты получают прессованием подсушенного фрезерного торфа на специальных брикетных прессах в заводских условиях. Это самое качественное торфяное топливо, которое используется на ГРЭС, котельных и населением.

Кусковой торф – высококачественное коммунально-бытовое топливо, производится специальным комплексом машин в полевых условиях и не уступает по калорийности дровам, бурому углю, сланцам, низкосортному каменному углю. Кусковой торф как топливо используется на муниципальных котельных для снабжения теплом поселков, небольших городов, воинских частей, населения [6–8].

Предлагаемые проекты производства коммунально-бытового топлива на основе торфа, различных отходов разнообразны, поэтому, с учетом

реальной ситуации по наличию тех или иных сырьевых компонентов, их объемам, доступности, качеству они легко адаптируются для конкретных территорий, составу потребителей.

Важно отметить, что реализация новых технологий позволяет решать и ряд иных задач социально-экономического и экологического плана:

- поэтапная замена привозного топлива на местное;
- снижение техногенной нагрузки на окружающую среду путем утилизации отходов и снижения вредных выбросов при сжигании топлива;
- организация новых рабочих мест;
- формирование замкнутых финансовых потоков;
- снижение стоимости 1 Гкал в 1,5–2 раза (по сравнению с углем).

Значительный интерес представляют разработки по низкотемпературной газификации торфа, получению жидкого топлива деструктивногидрогенизационным способом (непиролизная технология). Последнее позволяет использовать получаемый экологически безопасный жидкий продукт в котельных установках, работающих на печном топливе или мазуте.

### *Использование торфа в сельском хозяйстве*

До 70 % добытого в мире торфа продается для неэнергетических целей, главным образом, для сельского хозяйства и садоводства. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, низкой плотности, высокой пористости и биологической стерильности верховой торф нашел самое широкое применение в животноводстве, тепличном овощеводстве, цветоводстве и растениеводстве.

Торф применяется в следующих целях:

- Формирования структуры почвы.

Внесение торфа – оптимальный способ улучшения характеристик почвы: пористости, плотности, воздухоемкости, влагоемкости, микробиологического и питательного состояния грунта.

- Повышения плодородия почвы.

Торф применяют для приготовления компостов, торфоаммиачных и торфоминеральных удобрений, в качестве парникового грунта, микропарников, брикетов и торфяных горшочков для выращивания рассады, сеянцев и саженцев древесных пород, в виде торфодерновых ковров (для озеленения и закрепления откосов). Входящие в состав торфа органические и минеральные составляющие положительно влияют на урожайность. Внесенный в почву торф постепенно отдает содержащиеся в нем питательные вещества, делая их доступными растениям и микроорганизмам.

В то же время, обладая высокой поглотительной способностью, торф предотвращает вымывание элементов питания растений атмосферными осадками.

Торф содержит: растительные волокна, улучшающие водно-воздушное состояние почвы; гуминовые кислоты, активизирующие рост растений; азот, калий, фосфор, кальций, железо, магний и прочие необходимые растениям элементы.

- Оздоровление окружающей среды.

Торф с малой степенью разложения, преимущественно моховой группы (сфагнум), обладает высокой газо-водопоглотительной способностью, антисептическими свойствами и используется в качестве основы при производстве различных сорбентов и фильтрующих материалов для очистки промышленных и бытовых стоков.

Торф оздоравливает почву, снижает содержание нитратов в выращиваемой продукции в 1,5–2 раза, предотвращает накопление в урожае тяжелых металлов и других вредных веществ, ослабляет воздействие попадающих в почву ядохимикатов.

Торф, используемый в качестве подстилки в местах содержания домашних животных и птицы, очищает и оздоравливает воздух, способствует профилактике различных заболеваний [9].

Отличительными особенностями технологий производства таких видов продукции является сравнительно небольшие объемы выпуска продукции, цеховые условия производства, сезонные колебания спроса на рынках потребления, которые ориентированы, в основном, на частный сектор и небольшие агропромышленные предприятия. Эти обстоятельства, а также конкуренция производителей такой продукции накладывают определенные условия на качество продукции, экономические показатели работы малого бизнеса.

### *Использование торфа в строительстве*

Получению новых тепло- звукоизоляционных материалов из нетрадиционных видов сырья в строительной индустрии уделяется все большее внимание. Применение торфа, сапропеля, массовых отходов промышленности позволяет резко сократить затраты на строительство промышленных и гражданских зданий и сооружений, снизить теплопотери, обеспечить экологическую безопасность как производства, так и эксплуатации теплоизоляции, повысить экономическую эффективность.

Одним из основных массовых теплоизоляционных материалов остаются минераловатные плиты. Однако технологии производства такой

продукции ориентированы на использование синтетических связующих, таких как фенолформальдегидные, карбомидоформальдегидные и другие смолы и составы, отличающиеся канцерогенными свойствами, что накладывает ограничения на области их использования.

Производство вспененных синтетических полимерных теплоизоляций сдерживается по ряду соображений, среди которых следует выделить дефицитность и высокую стоимость исходных сырьевых компонентов, наличие широкого спектра вредных веществ, достаточно высокие энергетические затраты, металлоемкость.

Использование торфа в качестве эффективного теплоизоляционного материала имеет давнюю историю и достаточно детально изучено. До середины 60-х годов торфяные плиты применяли для ограждающих конструкций холодильников, изотермических вагонов, трубопроводов, междуэтажных и чердачных перекрытий, межстенной изоляции. Теплопроводность таких плит находилась в пределах  $0,058 \div 0,061$  Вт/м К, плотность от 170 до  $275 \text{ кг/м}^3$ .

В качестве сырья использовали верховые виды торфа моховой группы (фускум, магелланикум) с R до 10 %. Следует отметить, что сырьевые запасы такого торфа (на эксплуатируемых торфяных месторождениях) в Тверской области в значительной мере выработаны, а резервные труднодоступны по причине значительных капитальных затрат, требующихся на их освоение. Кроме того, такие сырьевые ресурсы имеют и другие, достаточно широкие области применения (подстилка, кипованный торф, горшочки, плиты сухого прессования для закрытых грунтов, сорбенты и т.д.). Эти обстоятельства следует рассматривать как сдерживающие факторы производства теплоизоляционных плит из такого торфа в крупных масштабах. Невысокая механическая прочность, крошимость, гигро- и водостойкость также отрицательно сказываются на развитии таких производств и конкурентоспособности продукции.

Однако указанные проблемы могут быть легко решены за счет использования различных способов модифицирования торфа, что позволяет получать теплоизоляционную продукцию из различных видов торфа с  $R > 10\text{--}12$  %. При этом удается повысить и качественные характеристики теплоизоляций по теплопроводности, прочности, усадке, водостойкости, которые вполне укладываются в требования отраслевых стандартов, предъявляемые к ближайшим аналогам.

Технология производства теплоизоляционных плит на основе торфа подразделяется на сухое прессование и влажное формование (копровое или экструзионное). В каждом случае используются специфические приемы модифицирования, например, введение связующих добавок,

композиционных наполнителей, диспергирование, перемешивание и др. Применение физических способов модифицирования теплоизоляции позволило снизить водопоглощающую способность в 4–5 раз.

### *Использование торфа в природоохранных целях*

В последние годы верховой торф стал активно применяется в экологии и природоохранных технологиях. На верховых залежах торфа можно выращивать торфодерновые ковры для озеленения, зеленого строительства и борьбы с ветровой эрозией, закрепления откосов в дорожном строительстве. Из торфа получают торфяные фильтрующие элементы, сорбенты, обладающие высокой нефтемаслоемкостью (не менее 5 кг/кг) [10, 11].

Торф имеет относительно невысокую стоимость, нетоксичен, доступен, легко поддается различным видам модификации. Ввиду доступности и низкой стоимости торфа нет необходимости в его регенерации. Отработанный торф, пропитанный нефтепродуктами, можно использовать в качестве топлива. Все это позволяет рассматривать торф как перспективное сырье для производства сорбентов, улавливающих нефтепродукты.

Эксперименты, проведенные учеными по оценке влияния на сорбционные свойства торфа отдельных групп составляющих его органических веществ, показали, что водорастворимые, легкогидролизуемые вещества и целлюлоза улучшают сорбционные свойства торфа. Это обусловлено тем, что данная группа веществ входит в состав неразложившихся растений – торфообразователей, образующих в торфе структуру переплетения с макроячейками, где преимущественно сорбируются нефтемаслопродукты. Гуминовые вещества благодаря плотной структуре и гидрофильности снижают сорбционную способность торфа по нефтемаслопродуктам. Битумы, состоящие из молекул, сходных по строению и свойствам с углеводородами нефти, повышают поглощение нефтемаслопродуктов торфом [10–12].

Вследствие развитой поверхности и наличия углеводородокисляющих микроорганизмов торф может служить как сорбентом нефтепродуктов, так и их деструктором. Низкая стоимость торфа, его доступность и возможность дальнейшего использования в качестве топлива позволяют широко применять его как для предварительной очистки, так и для глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов [12].

## 4.2. Определение содержания нефтепродуктов в сточных водах

При выборе сорбента одним из важнейших эксплуатационных показателей является его сорбционная способность, которая определяется максимальным количеством нефтепродукта, поглощенным единицей массы сорбента. Единой гостированной методики для оценки этого показателя не существует.

Поэтому для оценки сорбционных свойств применительно к торфу как сорбенту были проведены эксперименты по определению содержания нефтепродуктов в воде. Определение проводилось весовым, объемным методами и согласно ГОСТ Р 51797-2001 с использованием ИК-спектрометрии на приборах АН-1 (КН-1).

### *Определение содержания нефтепродуктов весовым методом*

Для оценки сорбционных свойств применительно к торфу как сорбенту весовым методом нами была разработана экспресс-методика, позволяющая достаточно быстро оценить его сорбционную емкость и удерживающую способность. В процессе отработки экспресс-методики установили оптимальные размеры образца для исследований, объем пробы исследуемого нефтепродукта, время контакта сорбента с нефтепродуктом и время, необходимое для свободного стекания нефтепродукта с поверхности образца перед его взвешиванием.

Суть экспресс-методики заключается в следующем: для оценки поглотительной способности взвешенный образец торфа, предварительно высушенный (после отмывки и сушки в печи) в стандартных климатических условиях, погружают в стакан, заполненный 150 мл исследуемой нефтесодержащей воды, и выдерживают в погруженном состоянии в течение определенного времени. Затем образец закрепляют в вертикальном положении для свободного стекания нефтепродукта с поверхности образца. Через 5 мин производим взвешивание, чтобы определить сорбционную емкость [13, 14].

Сорбционную емкость рассчитывали как отношение массы сорбированного нефтепродукта к массе образца.

Для получения кинетики процесса впитывания условно задались временем контакта сорбента с нефтесодержащей сточной водой в погруженном состоянии: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 минут, 1 час, 3 часа соответственно перед каждым взвешиванием. Полученные результаты сорбционной емкости образца торфа массой 2 г приведены на рис. 4.3.

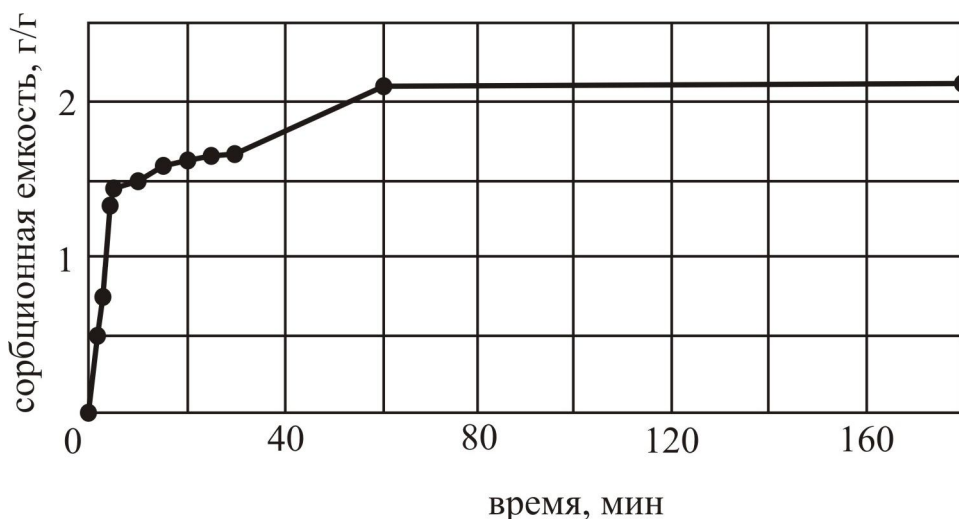


Рис. 4.3. Результаты исследования сорбционной емкости торфа массой 2 г согласно весового метода

Результаты исследования кинетики процесса адсорбции в условиях погружения образца торфяного сорбента в нефтесодержащую сточную воду, представленные на рис. 4.3, показывают, что сорбционная способность торфа реализуется в течение первых нескольких минут контакта со сточной водой и через 20 мин достигает 1,61 г/г, что составляет 76 % от максимального.

#### ***Определение содержания нефтепродуктов объемным методом***

Определение содержания нефтепродуктов в воде до и после контакта с сорбентом объемным методом производится визуально. Для этого воду, содержащую нефтепродукты, хорошо перемешивают, сливают в цилиндр и отстаивают в течение 10–15 мин [15].

Этим методом определялась зависимость эффективности очистки от массы сорбента и от высоты загрузки фильтрующего слоя. Для получения насыпного фильтра использовали металлическую сетку, зафиксированную в корпусе диаметром 40 мм. Высота загрузки варьировалась от 5 до 30 см. Также была определена эффективность очистки от массы сорбента, масса варьировалась от 1 до 5 г [16–18]. Эффективность определялась как отношение разности начального и конечного содержания нефтепродукта к начальному содержанию.

Полученные результаты представлены в виде графиков 4.4–4.5.



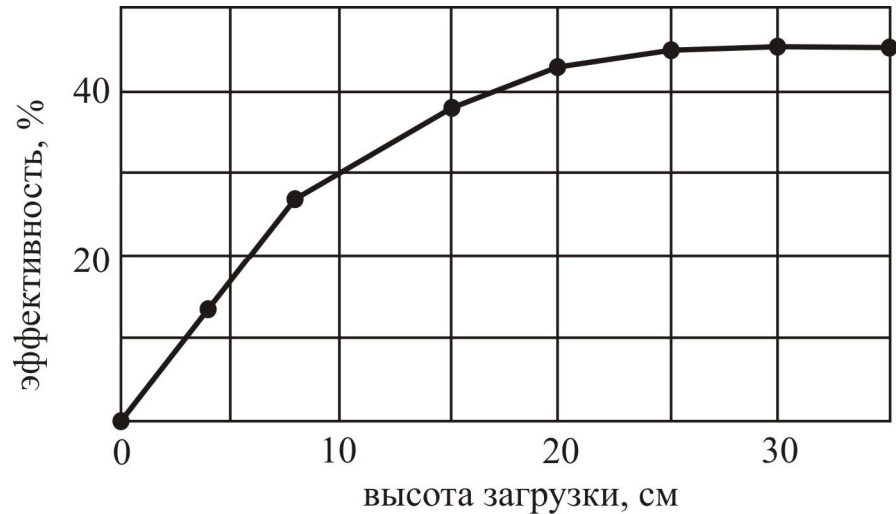


Рис. 4.4. Зависимость эффективности очистки от высоты загрузки согласно объемному методу

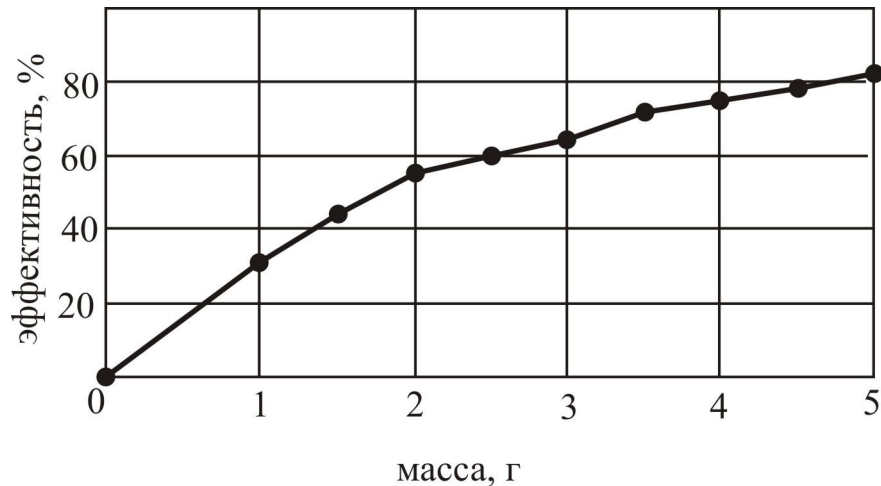


Рис. 4.5. Зависимость эффективности очистки от массы торфа согласно объемному методу

По полученным результатам можно сделать вывод, что эффективность очистки будет зависеть как от высоты загрузки, так и от массы. Однако дальнейшее увеличение количества торфа не приводит к повышению эффективности, это может быть объяснено тем, что при большой высоте загрузки происходит слипание верхних слоев и в очистке участвует не весь активный материал.

**Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах [19]**

Методика предназначена для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК – спектрометрии на приборах АН-1 и КН-1. Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 0,05 до 50 мг/дм<sup>2</sup>.

Метод заключается в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом (ч.х.у.); отделение нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов в колонке, заполненной оксидом алюминия и измерение массовой концентрации нефтепродуктов методом ИК – спектрометрии.

Объем отобранной пробы в зависимости от содержания нефтепродуктов в воде должен соответствовать значениям (табл. 4.2):

Таблица 4.2. Объем пробы в зависимости от содержания нефтепродуктов

Содержание нефтепродуктов, мг/дм <sup>3</sup>	Объем пробы, дм <sup>3</sup>	посуда
0,05 – 1,0	2,0 + 0,2	стеклянная посуда с притертой пробкой
1,0 – 5,0	1,0 + 0,1	
5,0 – 10	0,5 + 0,005	

Методика определения заключается в следующем. В сосуд с пробой воды приливают разбавленную серную кислоту из расчета 2 см<sup>3</sup> кислоты на 100 см<sup>3</sup> пробы и переносят пробу в экстрактор. Если проба воды была предварительно законсервирована, серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, ополаскивают 10 см<sup>3</sup> ч.х.у. и добавляют этот растворитель в экстрактор. Прибавляют еще 20 см<sup>3</sup> ч.х.у. в экстрактор (если проба была законсервирована, то добавляют его столько, чтобы общее количество ч.х.у. было 30 см<sup>3</sup>) и включают экстрактор на 4 мин, отстаивают эмульсию в течение 10 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (не менее 5 г сульфата натрия на 30 см<sup>3</sup> экстракта до его осветления). После чего экстракт осторожно сливают в цилиндр вместимостью 50 мл.

Переливают из экстрактора анализируемую воду в мерный цилиндр или мензурку соответствующей вместимости и фиксируют объем воды.

В приготовленную колонку наливают  $80 \text{ см}^3$  ч.х.у. для смачивания. Как только ч.х.у. впитается в оксид алюминия, выливают экстракт тремя порциями примерно по  $10 \text{ см}^3$ . Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно  $5 \text{ см}^3$  ч.х.у., которым предварительно ополаскивают стенки сосуда (цилиндра).

Элюат собирают в цилиндр вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , причем первые  $4 \text{ см}^3$  отбрасывают. Измеряют объем элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают в прибор-анализатор.

Фиксируют показания прибора, соответствующие количеству нефтепродуктов в  $1 \text{ см}^3$  элюата.

Концентрация нефтепродуктов в воде определяется по формуле:

$$C_X = C_{\text{изм}}BK/V, \quad (4.1)$$

где  $C_{\text{изм}}$  – содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе,  $B$  – объем элюата, пошедшего на анализ,  $\text{см}^3$ ,  $V$  – объем пробы воды, взятой для определения,  $\text{дм}^3$ ,  $K$  – коэффициент разбавления элюата,  $K=1$ .

Результаты определения содержания нефтепродуктов в сточной воде в зависимости от времени, высоты загрузки и массы сорбента приведены на рис. 4.6–4.9 [16–18].

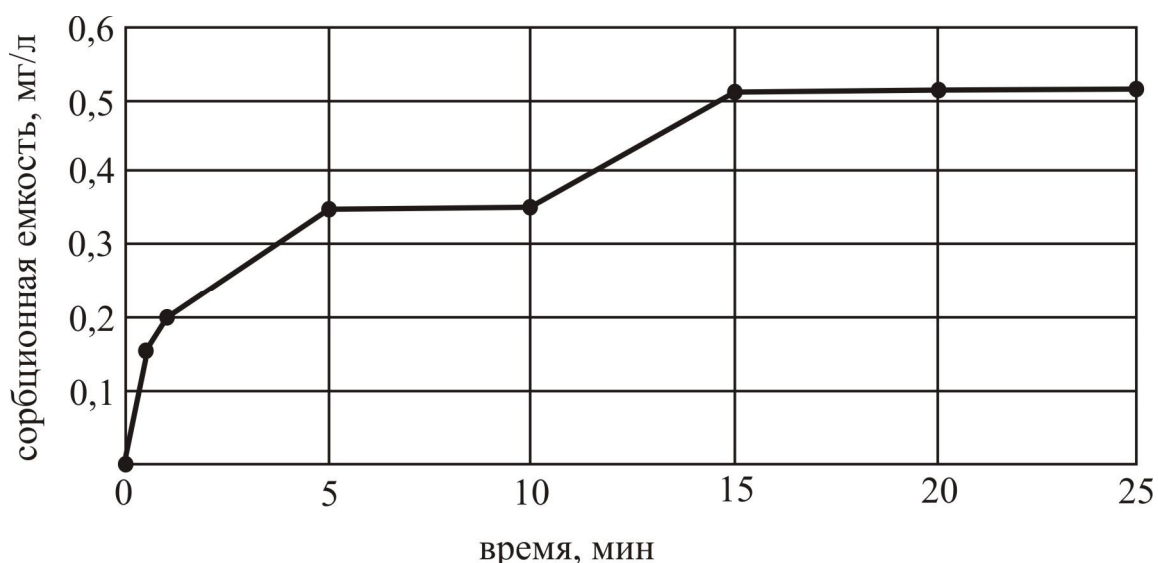


Рис. 4.6. Результаты исследования сорбционной емкости торфа массой 2 г по ГОСТ Р 51797-2001



Рис. 4.7. Эффективность очистки от высоты загрузки по ГОСТ Р 51797-2001

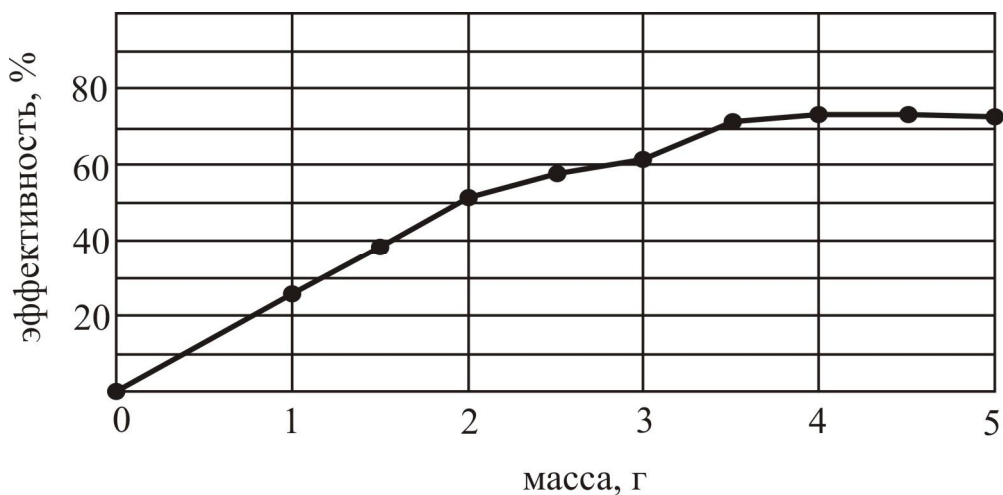


Рис. 4.8. Эффективность очистки от массы торфа по ГОСТ Р 51797-2001

По экспериментальным данным можно сделать вывод, что образцы торфа обнаруживают сорбционную активность по отношению к нефтепродуктам, которая проявляется как в режиме фильтрования, так и при сборе нефтепродуктов с поверхности жидкости.

Кроме того, полученные результаты экспериментальных исследований показали, что для оценки сорбционных свойств торфа возможно применение любого из вышеперечисленных методов.

Полученные данные в дальнейшем послужат для построения изотермы адсорбции, из которой можно определить оптимальные параметры промышленных установок очистки.

### 4.3. Оценка эффективности торфа как сорбента нефтепродуктов

При оценке эффективности сорбентов нефтепродуктов обычно руководствуются тремя критериями: нефтеемкостью, влагоемкостью и плавучестью согласно ТУ 214-10942238-03-95 [20].

1. **Влагоемкость** торфа определяли следующим образом. Навеску сорбента помещали в фарфоровый стакан, заполненный водой, таким образом, чтобы слой сорбента составлял 1–2 мм. Через 3 часа сорбент извлекали из стакана и взвешивали, предварительно давая стечь избытку влаги. Влагоемкость образца определяли по формуле:

$$W = \frac{M_c - M}{M} 100\%, \quad (4.2)$$

где  $M_c$ ,  $M$  – соответственно масса сырого и сухого сорбента, г [21, 22].

Проводили три параллельных испытания.

Таким образом, подготовленные образцы торфа обнаруживают невысокую влагоемкость ( $\approx 13,74\%$ ), это свидетельствует о том, что сухой торф является олеофилом, обладающим высокой степенью сродства к нефти и нефтепродуктам.

2. **Плавучесть** торфа определяли следующим образом. В фарфоровые стаканы объемом 50 мл, заполненные наполовину водой, на поверхность помещали навески сорбента массой 20 г. Толщина слоя сорбента в стаканах должна составлять 1...2 мм, 3...5 мм, 5...7 мм, 10 мм и 20 мм.

Для получения достоверных экспериментальных данных было проведено 5 серий испытаний каждая из 5 проб:

- 1 серия – 12-часовая,
- 2 серия – 24-часовая,
- 3 серия – 36-часовая,
- 4 серия – 48-часовая,
- 5 серия – 96-часовая.

По прошествии вышеуказанного для каждой серии времени сорбент, оставшийся на плаву, удаляли, помещали в заранее взвешенные бюксы и выдерживали в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение двух часов. О плавучести можно судить по количеству утонувшего сорбента  $m_2$ , т.е. по разнице массы сорбента до погружения  $m$  и массы сорбента, оставшегося на плаву  $m_1$ . Полученные результаты представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 Масса утонувшего сорбента, г [21, 22]

	0 часов	12 часов	24 часа	36 часов	48 часов	96 часов	$\Sigma m_2$
1...2 мм	0	0,93	2,49	0,53	0,23	0,36	4,54
3...5 мм	0	0,34	0,41	0,22	0,74	1,4	3,11
5...7 мм	0	0,12	0,41	0,28	0,48	2,26	3,55
10 мм	0	0	0	0,28	0,32	0,36	0,96
20 мм	0	0	0	0,20	1,24	0,62	2,06
$\Sigma m_2$	0	1,39	3,31	1,51	3,01	5	14,22

По плавучести торфа можно судить о степени его гидрофобности. Гидрофобность сорбента обратно пропорциональна смачиванию его водой, т.е. говорит об отсутствии смачивания, так как гидрофобные тела, как правило, являются олеофильными. Причиной различного уровня гидрофобности является различный энергетический уровень их поверхности. Степень гидрофобности  $\Theta$  определяют по формуле:

$$\Theta = \frac{\sum m_1}{\sum m} 100\% = \frac{\sum (m - m_2)}{\sum m} 100\% \quad (4.3)$$

Показатель гидрофобности  $\Theta$  в зависимости от времени представлен в табл. 4.4.

Таблица 4.4 Показатель гидрофобности

Время	0 часов	12 часов	24 часа	36 часов	48 часов	96 часов
$\Theta$	100%	93,05%	76,5%	68,95%	53,9%	28,9%

Полученные результаты говорят о том, что торф может достаточно долго (свыше 96 часов) находиться на плаву.

3. **Нефтеемкость** определяли по аналогии с водопоглощением. На медную сетку помещают сорбент. Сетку с сорбентом погружают в нефть или нефтепродукты, выдерживают определенное время, после чего избытку нефти дают стечь, а сетку с насыщенным сорбентом взвешивают.

Нефтеемкость торфа рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{M_{\text{н}}}{M_{\text{сорб}}} 100\%. \quad (4.4)$$

где  $M_{\text{сорб}}$  – масса сорбента до погружения, равная 5 г,  $M_{\text{н}}$  – масса нефти, поглощенная сорбентом.

Массу поглощенного сорбентом продукта  $M_{\text{н}}$  определяют по формуле:

$$M_{\text{н}} = M_2 - M_1, \quad (4.5)$$

где  $M_2$  – масса сетки с насыщенным сорбентом,  $M_1$  – масса сетки с удерживаемой сеткой нефти.

Для оценки удерживающей способности производим повторное взвешивание после 5 часов ( $M_5$ ) выдерживания образца в вертикальном положении.

Нефтеемкость торфа была определена по отношению к ряду нефтепродуктов, наиболее распространенных в сточных водах ТЭС: турбинному маслу, дизельному топливу, мазуту, бензину марки АИ 92 (рис. 4.9)

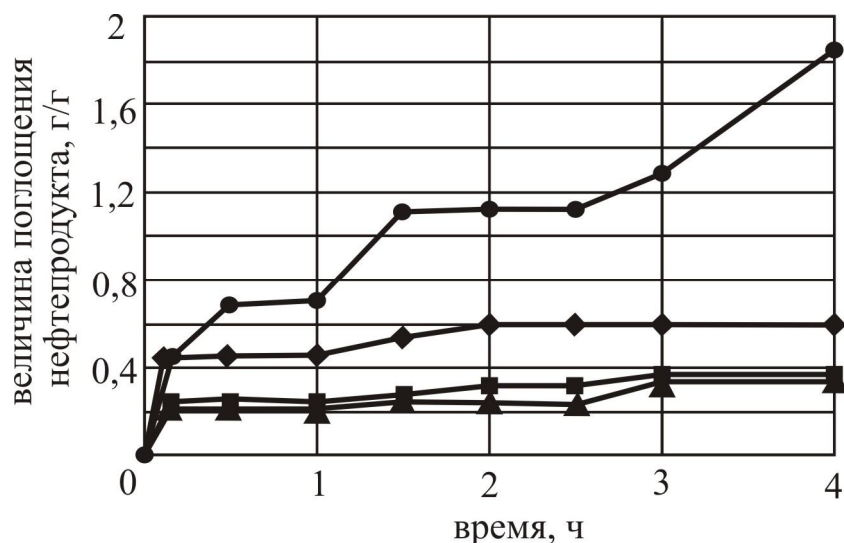


Рис. 4.9. Результаты исследования нефтеемкости торфа в течение времени  
◆ – турбинное масло, ■ – дизельное топливо, ▲ – бензин, ● – мазут

По результатам исследований можно сделать ряд выводов: сухой торф является олеофилом, обладающим высокой степенью сродства к нефти и нефтепродуктам; он достаточно долго может находиться на плаву – свыше 96 часов. Это особенно важно при аварийных разливах нефтепродуктов по поверхности воды, однако выдерживать его в течение такого длительного

времени нецелесообразно, т.к. интенсивное нефтепоглощение обнаруживается в течение первого часа контакта, далее процесс замедляется.

Степень поглощения торфом таких нефтепродуктов, как турбинное масло, дизельное топливо и бензин, возрастает в течение первых трех часов, и далее не увеличивается, что свидетельствует о наступлении адсорбционного равновесия (кроме мазута). В случае последнего более высокие значения величины поглощения можно объяснить тем, что процесс адсорбции вследствие высокой вязкости мазута при температуре окружающей среды 20°C сопровождается его адгезией на поверхности сорбента [23].

### ***Определение теплоты сгорания торфа, насыщенного нефтепродуктами***

Т.к. планируется использовать отработавший торф в качестве топлива, были определены его теплоты сгорания экспериментальным путем.

Определение теплоты сгорания калориметрическим методом заключается в сжигании навески топлива при постоянном объеме в среде сжатого кислорода, насыщенного водяным паром, в герметической бомбе.

Таблица 4.5. Теплоты сгорания различных образцов

образец	масса, г	содержание нефтепродукта, %	теплота сгорания $Q_p^H$ , кДж/кг
торф	5	0	19995,1
торф + турбинное масло	7,98	37,34	23826,8
торф + дизельное топливо	6,77	26,1	22990,1
торф + бензин	6,72	25,6	20573,3
торф + мазут	14,93	66,5	24892,8

Сравнение экспериментальных данных позволяет заключить, что во всех случаях теплота сгорания насыщенных образцов превышает теплоту сгорания торфа, причем теплота сгорания торфа, насыщенного мазутом, приближается к теплоте сгорания каменного угля. Полученные результаты позволяют рассчитать экономию топлива, широко используемого в настоящее время на тепловых электрических станциях, при утилизации отработанного торфа путем сжигания [23].



#### 4.4. Построение изотермы адсорбции

Основные сведения о сорбционных свойствах торфа, характере сорбции на нем нефтепродуктов, а также оптимальные параметры промышленных установок очистки могут быть получены из изотерм сорбции. Полученные экспериментальные данные позволили построить зависимость от времени величины коэффициента массопередачи.

Зная концентрацию осветленного раствора и начальную концентрацию можно определить величину адсорбции,  $\Gamma$  [24]:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (4.6)$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и равновесная (осветленная) концентрация нефтепродуктов, мг/л;  $V$  – объем раствора, где идет адсорбция, л;  $m$  – навеска сорбента, г.

По полученным данным строится изотерма адсорбции в координатах  $\Gamma(C)$  (рис. 4.10).

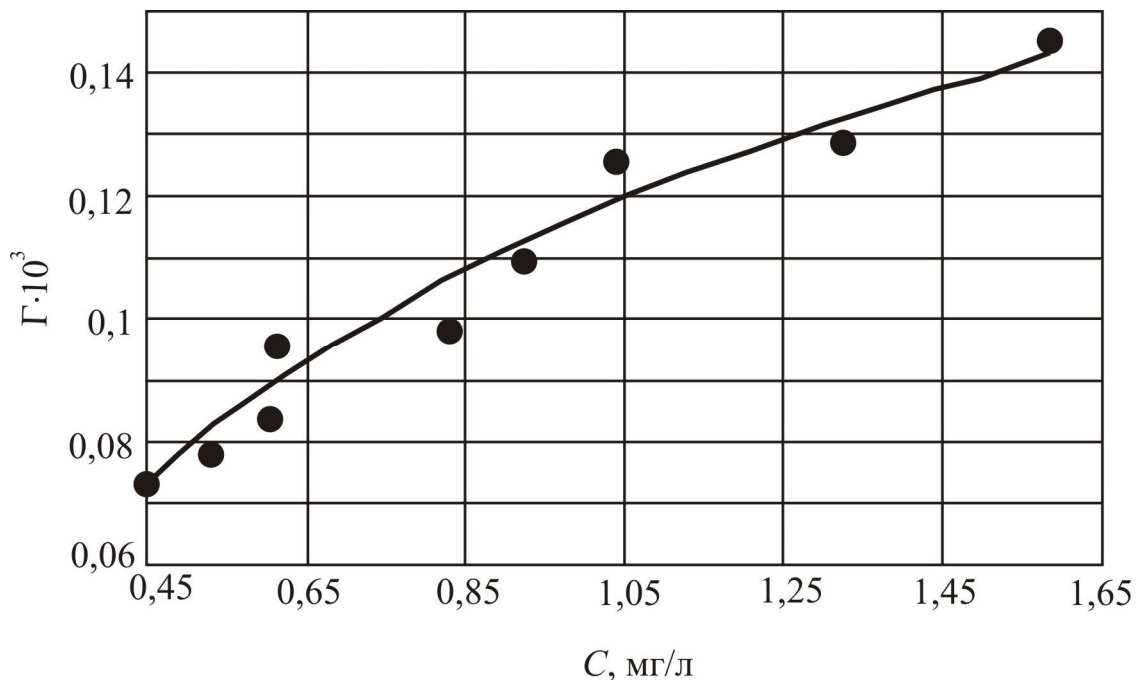


Рис. 4.10. Изотерма адсорбции

Анализ полученной изотермы сорбции показывает, что в данном случае справедлив закон Генри (широко распространенный в случае очистки воды). Сорбционная емкость пропорциональна конечной концентрации раствора [25].

По полученным экспериментальным результатам построим зависимость от времени величины коэффициента массопередачи (рис. 4.11).

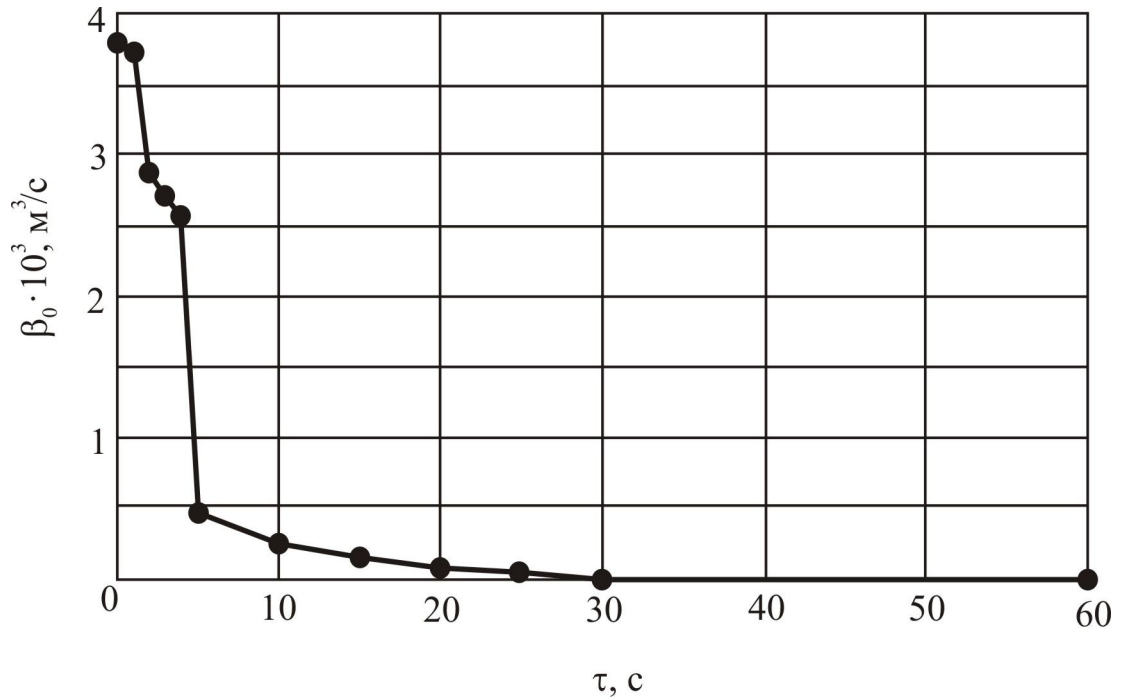


Рис. 4.11. Коэффициент массопередачи в зависимости от времени

Таким образом, коэффициент массопереноса  $\beta_0$  будет являться величиной переменной.

Решение уравнения диффузионной модели

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + w \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \tau} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} - D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (4.7)$$

выглядит как  $C(x, \tau) = \sum_{k=0}^4 \sum_{j=0}^4 C_{k,j} x^k \tau^j$  и  $y(x, \tau) = \int_0^{\tau} \beta(\tau) \cdot (C(x, \tau) - C_{\text{равн}}) d\tau$ . Из

решения уравнения (4.7) построены кривые распределения концентраций в слое сорбента (рис. 4.12).

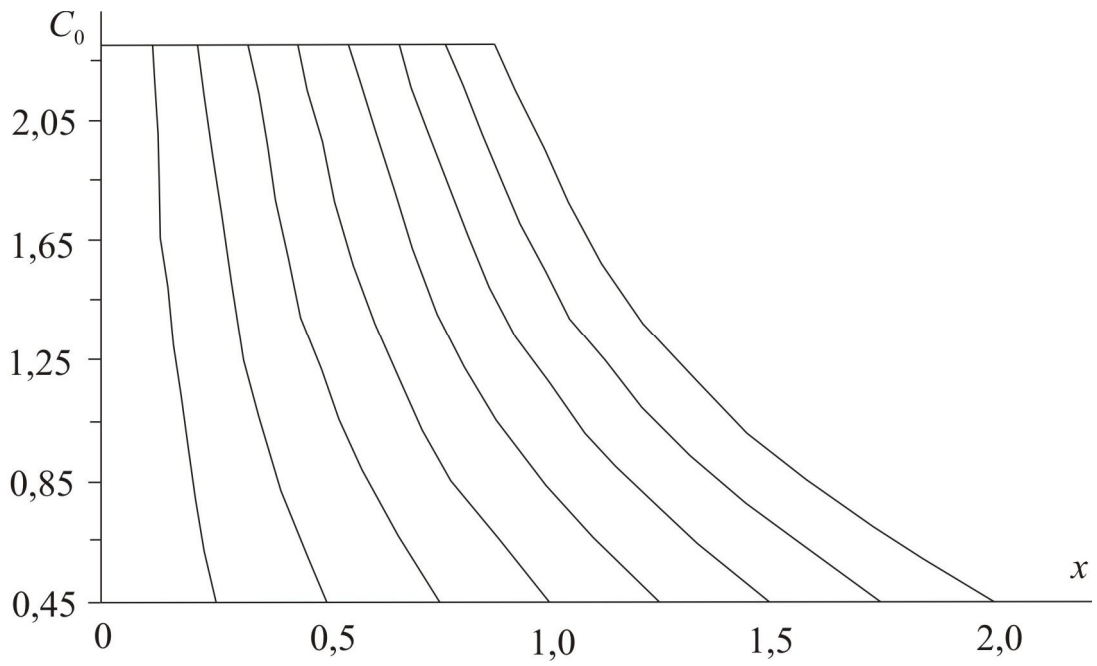


Рис. 4.12. Кривые распределения концентраций в слое сорбента

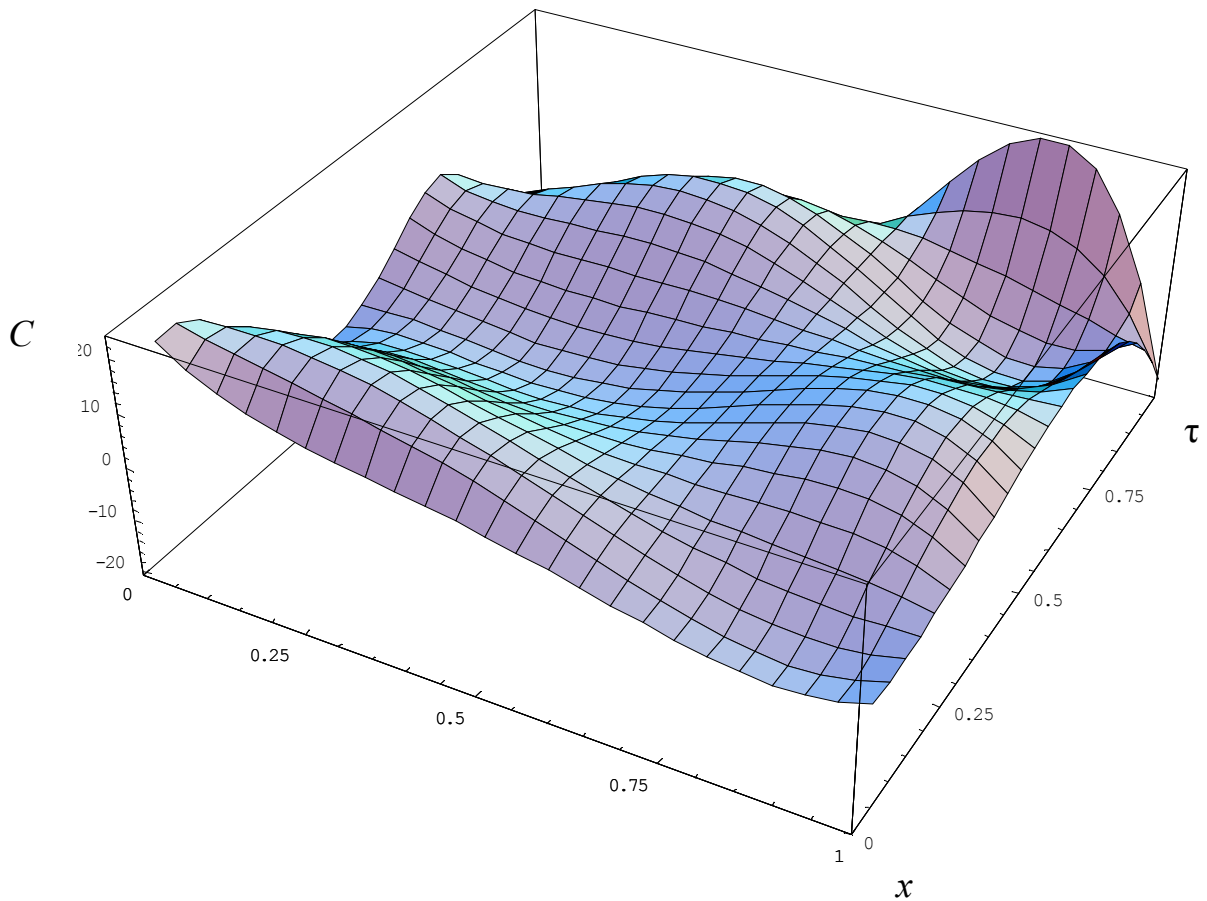


Рис. 4.13. Зависимость концентрации  $C$  от высоты слоя  $H$  и времени контакта  $\tau$ .

Определим продолжительность фильтроцикла.

Количество поглощенных за один цикл нефтепродуктов:

$$M = G(y_2 - y_1) = 2(1,66 - 0) = 3,32 \text{ г.} \quad (4.8)$$

Отсюда

$$\tau = \frac{M}{V(C_1 - C_2)} = \frac{3,32 \cdot 1000}{0,2(1,58 - 0,86)} = 23055 \text{ с} = 384 \text{ мин.} \quad (4.9)$$

Т.е. через 384 мин адсорбент массой 2 г должен быть заменен [26].

Сравнение расчетных с экспериментальными данными по концентрациям нефтепродуктов на выходе из слоя торфа для различного расхода сточных вод приведено на рис. 4.14. Среднее отклонение оставляет 6,7%, максимальное – 12,7%.

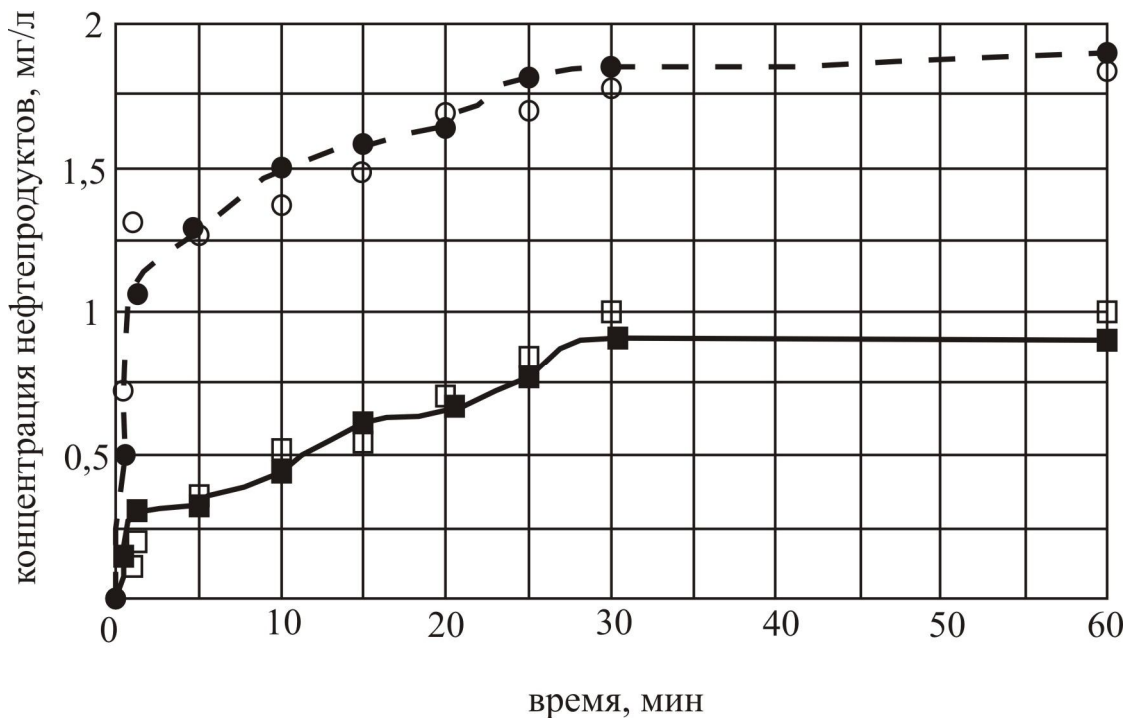


Рис. 4.14. Согласование расчетных данных с экспериментом: ● – по расчетам при  $G=10$  л/мин; ○ – по эксперименту при  $G=10$  л/мин; ■ – по расчетам при  $G=20$  л/мин; □ – по эксперименту при  $G=20$  л/мин

#### 4.5. Разработка модернизированной технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов на примере Казанской ТЭЦ-1

##### *Технологическая схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на ТЭС*

В качестве примера технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов на ТЭС рассмотрена система очистных сооружений Казанской ТЭЦ-1. Существующая технологическая схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на Казанской ТЭЦ-1 состоит в следующем (рис. 4.15).

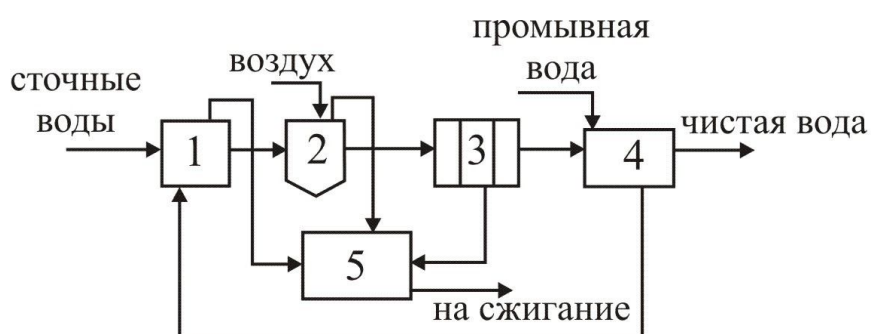


Рис. 4.15. Существующая схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на Казанской ТЭЦ-1: 1 – приемный буферный бак, 2 – флотатор, 3 – 3-х ступенчатый электронейтрализатор, 4 – механический фильтр, загруженный антрацитом, 5 – мазутоприемник

Все замазученные, замасленные стоки, образованные от охлаждения подшипников механизмов КТЦ (котло–турбинного цеха), ливневые стоки мазутного хозяйства, ливневые стоки станции собираются в буферных баках. Для снижения вязкости нефтепродуктов в буферных емкостях предусмотрен подогрев стоков паром. Из баков сточные воды насосами перекачки подаются на флотатор. Осветленная вода из флотатора поступает последовательно на три ступени очистки в электронейтрализаторы. С электронейтрализаторов очищенная вода поступает в бак чистой воды. Из бака чистой воды насосами перекачки воды на механические фильтры очищенные стоки поступают на механические фильтры. С механических фильтров стоки поступают в сбросной канал цирксистемы.

Использование всех трех ступеней электронейтрализатора эффективно для очистки сточной воды от нефтепродуктов до предельно допустимых норм, но большие затраты электроэнергии и чисто технические трудности обслуживания установок, работающих под напряжением, заставляют искать более оптимальные в техническом и экономическом плане решения.

Более того, при нормальной работе механических фильтров промывка должна осуществляться один раз в неделю согласно режимной карты. При неудовлетворительном качестве очищенной воды промывка фильтра производится вне графика.

На сегодняшний день наиболее целесообразным решением этой задачи является применение сорбционной очистки, позволяющей удалять нефтепродукты до любых заданных значений, вплоть до следовых.

### ***Пути энергосбережения за счет использования торфа***

В случае использования в качестве сорбента торфа существующую типовую схему очистки сточных вод ТЭС, можно без существенной реконструкции модернизировать следующим образом. После флотатора сточные воды направляются на сорбционный фильтр с толстостенными взаимозаменяемыми патронными фильтр-пакетами, заполненными торфом, минуя флотатор. Электронеутрализатор же остается в резерве на случай ремонта, аварийной ситуации или замены фильтрующего материала. Отработанные фильтрующие элементы направляют на утилизацию сжиганием [27–29].

Предлагаемая модернизированная технологическая схема представлена на рис. 4.16.

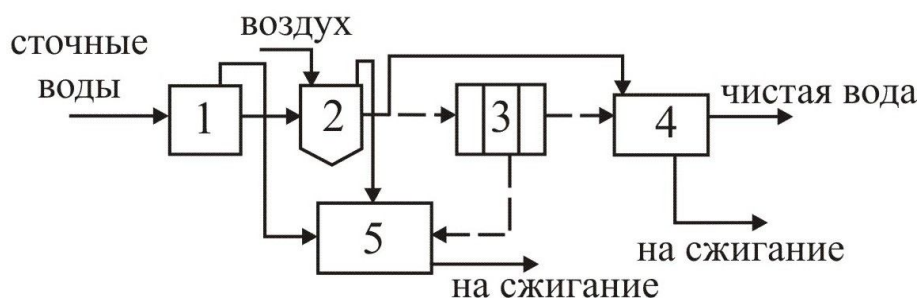


Рис. 4.16. Предлагаемая схема очистки сточных вод от нефтепродуктов: 1 – приемный буферный бак, 2 – флотатор, 3 – 3-х ступенчатый электронеутрализатор, 4 – сорбционный фильтр, загруженный торфом, 5 – мазутоприемник

Предложенная технологическая схема позволяет с минимальными затратами на существующем типовом оборудовании глубоко очищать сточные воды ТЭС от нефтепродуктов, снизить стоимость очистки за счет исключения из технологической схемы электронеутрализатора и необходимости очистки промывных вод от регенерации механических

фильтров [30–33]. Кроме того, в рамках реализации Государственных программ «Энергетическая стратегия России» и «Энергоресурсоэффективность в Республике Татарстан на 2010-2015 годы» с ориентацией на возобновляемое и нетрадиционное топливо торф возможно рассматривать как стратегический ресурс.

Преимущества использования торфа в энергетике:

- цены на газ и жидкое топливо будут постоянно расти до уровня мировых;
- решаются вопросы утилизации отработавшего в качестве сорбента торфа;
- торф – экологически чистое топливо;
- обеспечение занятости населения [34].

#### 4.6. Выбор котла и расчет горелочного устройства, пригодного для сжигания отработанного сорбента [35]

Барабанный котел типа ПК-14 имеет производительность 230 т/час при давлении 100 ата и конечной температуре пара 510°C. Котел имеет пылеприготовительную установку с 4-мл шахтными мельницами. Конструкция котла специально приспособлена для сжигания низкосортных бурых углей и фрез торфа, шахтно-мельничная установка обеспечивает подсушку топлива, размол и выдачу пыли в топочную камеру, что позволяет не производить предварительную сушку торфа перед сжиганием. Данные котлы установлены на Серовской, Троицкой, Красноярской ГРЭС, Кировской ТЭЦ-3 и ТЭЦ-4, ТЭЦ ОАО «Нижнетагильского металлургического комбината» и др. электростанциях.

Расчет горелочного устройства при сжигании торфа в системе плоских параллельных струй с установкой одной горелки на шахтно-мельничную установку.

Теоретически необходимое количество воздуха для влажного торфа

$$V_0 = 1,08 \frac{Q_H^P + 6W^P}{100}. \quad (4.10)$$

где  $Q_H^P$  – низшая теплота сгорания торфа с влажностью  $W^P$ .

Температура сушильного агента

$$t_{с.а.} = t_{г.в.} - 10 \quad (4.11)$$

где  $t_{г.в.}$  – температура горячего воздуха.

Физическое тепло сушильного агента

$$q_{с.а.} = c_{с.а.} \cdot t_{с.а.} \cdot g_1 = 84 \cdot g_1, \quad (4.12)$$

где  $c_{с.а.}$  – теплоемкость сушильного агента,  $g_1$  – количество сушильного агента перед мельницей.

Тепло, выделенное при работе мелющих устройств,

$$q_{\text{мех}} = 0,86k_{\text{мех}} \mathcal{E}_{\text{рзм}} \quad (4.13)$$

где  $k_{\text{мех}}$  – доля энергии, переходящая в тепло за счет работы мелющих органов (для шахтно-мельничных установок 0,8);  $\mathcal{E}_{\text{рзм}}$  – удельный расход энергии на размол и пневмотранспорт (для шахтно-мельничных установок при размоле торфа – 3,5).

Физическое тепло присасываемого воздуха

$$q_{\text{прс}} = \Delta\alpha_{\text{прс}} c_{\text{х.в.}} t_{\text{х.в.}} g_1 = 0,362g_1, \quad (4.14)$$

где  $\Delta\alpha_{\text{прс}}$  – присосы в системе пылеприготовления,  $c_{\text{х.в.}}$  – теплоемкость холодного воздуха,  $t_{\text{х.в.}}$  – температура холодного воздуха.

Количество испаренной влаги

$$\Delta W = \frac{W^{\text{P}} - W^{\text{П}}}{100 - W^{\text{П}}}, \quad (4.15)$$

где  $W^{\text{П}}$  – влажность пыли.

Тепло, затраченное на испарение влаги,

$$q_{\text{исп}} = \Delta W (595 + 0,45t_2 - t_{\text{ТЛ}}), \quad (4.16)$$

где  $t_2$  – температура сушильного агента на выходе из шахты,  $t_{\text{ТЛ}}$  – начальная температура топлива.

Тепло отработавшего сушильного агента

$$q_2 = (1 + \Delta\alpha_{\text{прс}}) g_1 c_2 t_2 = 15,25g_1, \quad (4.17)$$

где  $c_2$  – теплоемкость отработанного сушильного агента.

Тепло, затраченное на подогрев топлива,

$$q_{\text{ТЛ}} = \frac{100 - W^{\text{P}}}{100} \left( c_{\text{сх}} + \frac{W^{\text{П}}}{100 - W^{\text{П}}} \right) (t_2 - t_{\text{ТЛ}}), \quad (4.18)$$

где  $c_{\text{сх}}$  – теплоемкость сухой массы топлива.



Потери тепла от охлаждения установки

$$q_5 = \frac{nQ_5}{1000B}, \quad (4.19)$$

где  $n$  – количество мельниц;  $Q_5$  – потеря тепла в окружающую среду шахтно-мельничной установкой;  $B$  – часовой расход топлива на котел.

Тепло сушильного агента перед мельницей

$$q_1 = q_{с.а.} + q_{мех} + q_{прс} \quad (4.20)$$

Объемное количество влажного сушильного агента за мельницей

$$V_{вл} = \left( \frac{1 + \Delta\alpha_{прс}}{\rho_{г.в.}} g_1 + \frac{\Delta W}{0,804} \right) \frac{273 + t_2}{273} \quad (4.21)$$

Количество первичного воздуха, подаваемого на 1 кг топлива

$$g_{пер} = g_1(1 + \Delta\alpha_{прс}). \quad (4.22)$$

Количество воздуха организованно подаваемого в топку,

$$V_{орг} = (\alpha_T - \Delta\alpha_{прс}) V_0 B_{сек}. \quad (4.23)$$

где  $\alpha_T$  – коэффициент избытка воздуха в топке,  $\alpha_T = 1,25$ .

Количество первичного воздуха

$$V_1 = \frac{g_{пер} B_{сек}}{\rho_{г.в.}}. \quad (4.24)$$

Количество вторичного воздуха

$$V_2 = V_{орг} - V_1. \quad (4.25)$$

Расход водяных паров

$$V_{вп} = \frac{\Delta W}{0,804} B_{сек}. \quad (4.26)$$

Теплоемкость пылевидного топлива

$$c_{\Pi} = \frac{100 - W^{\Pi}}{100} \left( c_{\text{сх}} + \frac{W^{\Pi}}{100 - W^{\Pi}} \right) \quad (4.27)$$

Средняя температура пылевоздушной смеси на выходе из амбразуры

$$t_{\text{см}} = \frac{V_1 t_2 c' + V_2 t_{\text{с.а.}} c'' + \frac{100 - W^{\text{P}}}{100 - W^{\Pi}} c_{\Pi} t_2 B_{\text{сек}} + V_{\text{в.п.}} c_{\text{в.п.}} t_2}{V_1 c' + V_2 c'' + \frac{100 - W^{\text{P}}}{100 - W^{\Pi}} c_{\Pi} B_{\text{сек}} + V_{\text{в.п.}} c_{\text{в.п.}}} \quad (4.28)$$

где  $c'$ ,  $c''$ ,  $c_{\text{в.п.}}$  – теплоемкости первичного влажного воздуха, вторичного воздуха, водяных паров соответственно.

Сечение амбразуры горелки

$$F_a = \frac{(V_1 + V_2 + V_{\text{в.п.}}) \frac{273 + t_{\text{см}}}{273}}{w_{\text{см}} n} \quad (4.29)$$

где  $w_{\text{см}}$  – скорость пылевоздушной смеси на выходе из амбразуры.

Ширина канала амбразуры

$$b_a = \sqrt{\frac{F_a}{h/b}} \quad (4.30)$$

Высота амбразуры

$$h_a = b_a \cdot h/b \quad (4.31)$$

Площадь сечения для прохода первичного воздуха

$$F_1 = \frac{(V_1 + V_{\text{в.п.}}) \frac{273 + t_{\text{см}}}{273}}{w_1 n} \quad (4.32)$$

где  $w_1$  – скорость первичного воздуха.

Скорость вторичного воздуха, выводимая из уравнения закона импульсов, имеет следующий вид:

$$w_2 = \frac{g}{G_2} \left[ (p_{\text{см}} - p_{\text{инж}}) f_k - \frac{G_{\text{инж}}}{g} W_{\text{инж}} + \frac{G_2 + G_{\text{инж}}}{g} w_{\text{см}} \right] \quad (4.33)$$

где  $G_2 = V_2 \rho_{г.в.}$  – весовой расход вторичного воздуха и  $G_{инж} = V_1 \rho_{г.в.} + B_{сек}$  – весовой расход инжектируемого первичного воздуха;  $p_{см} = -(2 + H_2 \cdot 0,95)$  – манометрическое давление влажной пылевоздушной смеси на выходе из каналов амбразуры, равное разрежению в топке на уровне расположения горелочных устройств,  $H_2$  – расстояние от верхней точки топки до горизонтальной оси горелок,  $2$  – нормальная величина разрежения вверху топки,  $p_{инж} = -\Delta p_{сеп}$  – манометрическое давление инжектируемого потока в камере смешения перед входом в сопла амбразуры;  $f_k$  – площадь поперечного сечения канала амбразуры;  $W_{инж}$  – скорость инжектируемого потока в начальном сечении камеры смешения, определяемая по расходу влажного воздуха и величине  $f_{инж} = f_k - f_c$ ;  $f_c$  – площадь выходного сечения сопла вторичного воздуха или условная площадь сечения канала амбразур, занимаемая потоком вторичного воздуха.

Необходимое давление вторичного воздуха

$$p_{вт} = \Delta p_{вт} + p_{инж} \quad (4.34)$$

где  $\Delta p_{вт} = k \rho_{гв} \frac{w_2^2}{2g}$ ,  $k$  – коэффициент, учитывающий потерю скорости в рабочем сопле,  $k = \frac{1}{\varphi^2}$ ,  $\varphi$  – коэффициент, скорости рабочего сопла, равный 0,95, что дает значение  $k \approx 1,1$

Площадь выходного сечения сопла вторичного воздуха

$$f_c = \frac{V_2(273 + t_{ca})}{273 w_2 n} \quad (4.35)$$

Размеры сопла

$$f_c = h_c b_c, \quad (4.36)$$

или  $b_c = \frac{f_c}{h_c}$ .

Расстояние от выходного сечения сопла вторичного воздуха до выходного сечения амбразуры выбирается из условия полного заполнения канала амбразуры расширяющейся струей вторичного воздуха с углом раскрытия  $\alpha = 18-20^\circ$

$$L = l + \frac{b_a - b_c}{2} \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha / 2} \quad (4.37)$$

где  $l$  – длина прямого участка от места, где расширяющаяся струя достигает вертикальных стенок амбразуры, до ее выходного сечения сопла вторичного воздуха [10].

### Выводы [35]

Природный торф содержит значительное (до 67,05%) количество влаги и балластных (растворимых в воде) примесей, удаление которых позволит повысить его сорбционную емкость. Модифицированный путем водной вымочки торф достаточно однороден по гранулометрическому составу, что особенно важно при использовании сорбционных свойств торфа в режиме фильтрования. Низкая зольность исследованного образца подтверждает высокую эффективность торфа как горючего материала с низким содержанием негорючих компонентов, что благоприятствует утилизации пропитанного поглощенной нефтью и нефтепродуктами торфа путем сжигания. Низкие значения влагоемкости свидетельствуют о том, что сухой торф является олеофилом, обладающим высокой степенью сродства к нефти и нефтепродуктам, и может долго оставаться на плаву. Доступность и низкая стоимость торфа по сравнению с активированным углем позволяет отказаться от его регенерации.

Таким образом, торф можно использовать в теплоэнергетике не только так топливо, но и как сорбент нефтепродуктов, являющихся наиболее опасными загрязнителями окружающей среды. В результате необходимая степень очистки будет достигнута с минимальными затратами, а утилизация отработанного торфа путем сжигания в тех же условиях, что и чистый торф, позволит не только утилизировать его экологически чистым способом, но и получить дополнительное количество теплоты.

### Литература к четвертой главе

1. **Балтрейнас П.Б.** Натуральное сырье для производства сорбента нефтепродуктов / П.Б. Балтрейнас, В.И. Вайшис, И.А. Бабенас // Экология и промышленность России. – 2004. – май. – С. 15–19.
2. **Лиштван И.И.** Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король. – Минск: Наука и техника, 1975.

3. **Надеин А.Ф.** Очистка воды и почвы от нефтезагрязнений / А.Ф. Надеин // Экология и промышленность России. – 2001. – ноябрь. – С. 35–39.
4. **Беляков А.С.** Рациональное использование торфа и сапропеля в России / А.С. Беляков, В.И. Косов // Комитет Государственной Думы по природным ресурсам и природопользованию, электронный ресурс <http://www.duma.gov.ru/cnature/>.
5. **Раковский В.Е.** Общая химическая технология торфа / В.Е. Раковский. – М.: Химия, 1949.
6. **Евтушенко Е.А.** Разработка композитного топлива из торфа и низкорекреационных углей для использования в промышленной энергетике: Дисс. ... канд. техн. наук / Е.А. Евтушенко. – Новосибирск: НГТУ, 2003.
7. **Крупнов Р.А.** Использование торфа торфяных месторождений в народном хозяйстве / Р.А. Крупнов, Е.Т. Базин, М.В. Попов. – М.: Недра, 1992.
8. **Гусев А.Ф.** Энергетический баланс Тверского региона / А.Ф. Гусев, А.С. Енин, К.Б. Корнеев, Т.И. Узикова // Материалы Пятой Российской научно-технической конференции «Энегосбережение в городском хозяйстве, энергетике, промышленности» – Ульяновск, 2006. – Т. 1. – С. 61-63.
9. **Балтрейнас П.Б.** Исследование поглощения нефтепродуктов биосорбентами / П.Б. Балтрейнас, В.И. Вайшис // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2004. – № 1. – С. 37–39.
10. **Попов В.М.** Энергетическое использование фрезерного торфа / В.М. Попов, А.М. Шабаров, А.И. Гуцин, И.А. Базов. – М.: Энергия. 1974.
11. **Панцхава Е.В.** Биоэнергетика России: настоящее и будущее (биоэнергетика и политика) / Е.В. Панцхава, М.М. Шипилов, Н.Д. Ковалев // Академия Энергетики. – 2008. – №3 [23] июнь. – С. 40–45.
12. **Тарнопольская М.Г.** Физико–химические основы очистки воды угольным сорбентом МИУ-С / М.Г. Тарнопольская // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – №7. – С. 35–39.
13. **Смирнов А.Д.** Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982.
14. **Попова Н.В.** Методы снижения концентраций вредных веществ при аварийных проливах: Автореферат ... маг. наук / Н.В. Попова. – Донецк: ДГУ, 2003.
15. **Завьялов В.С.** Сорбционная емкость материалов по отношению к нефтепродуктам / В.С. Завьялов // Экология и промышленность России. – 2006. – август. – С.7–9.
16. **Лаптедульче Н.К.** Исследование адсорбционного процесса очистки сточных вод от нефтепродуктов / Н.К. Лаптедульче, Е.С. Сергеева // VI

Всеросс. школа–семинар «Проблемы теплообмена и гидродинамики в энергомашиностроении». – Казань: КазНЦ РАН. 2008. – С.420–422.

17. Biomassenutzung in Heizkraftwerken und landwirtschaftlichen Biogasanlagen // Euroheat and Power. – 2006. – 35. – №4. – P.7.

18. **Ахмятов Ф.Г.** Древесные отходы заменяют каменный уголь / Ф.Г. Ахмятов // Информационный бюллетень. Теплоэнергоэффективные технологии – 2006. – №2. – С.45–47.

19. **Ireland S.N.** On the technical and economic issues involved in the co-firing of coal and waste in a conventional pf-fired power station / S.N. Ireland, B. Mcgrellis, N. Harper // Fuel. – 2004. – 83. – №7–8. – P.905–915.

20. **Лаптев А.Г.** Физическое и математическое моделирование сорбционных свойств торфа для очистки воды от нефтепродуктов / А.Г. Лаптев, Е.С. Сергеева // Вода: химия и экология. – 2008. – № 3. – С.14–19.

21. **Лаптев А.Г.** Исследование сорбционных свойств торфа / А.Г. Лаптев, Н.К. Лаптедульче, Е.С. Сергеева // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: Сб. трудов XIII междунар. науч.–техн. конф. студентов и аспирантов. – М.: МЭИ. – 2008. – т. 3. – С.137–138.

22. **Лаптев А.Г.** Исследование процесса адсорбционной очистки жидкостей от нефтепродуктов торфами Татарстана / А.Г. Лаптев, Н.К. Лаптедульче, Е.С. Сергеева // Математические методы в технике и технологиях: Сб. тр. XXI междунар. науч. конф. – Саратов, 2008. – т.5. – С. 75–77.

23. **Лаптедульче Н.К.** Ресурсосбережение при глубокой очистке нефтесодержащих сточных вод / Н.К. Лаптедульче, Е.С. Сергеева, Н.В. Епишова // Юбилейная междунар. науч.-техн. конф. «Энерго- и ресурсоэффективность в энергобезопасности России». – Казань. – 2007. – С.32–34.

24. **Саркисов П.Д.** Энерго- и ресурсосбережение в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии / П.Д. Саркисов, Е.А. Дмитриев // Материалы конференции «Энергосбережение в химической технологии 2000». – Казань: КГТУ. – 2002. – С.10–13.

25. **Кельцев Н.В.** Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1976.

26. **Лаптедульче Н.К.** Очистка сточных вод ТЭС от нефтепродуктов / Н.К. Лаптедульче, Е.С. Сергеева // Массообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань: КГТУ, 2004. – С. 86–90.

27. **Белькевич П.И.** Сорбционные свойства гранулированного торфа / П.И. Белькевич, Л.Р. Чистова, Л.М. Рогач, Т.В. Соколова // Химия твердого топлива. – 1984. – №5. – С.35–39.

28. **Аэров М.Э.** Аппараты со стационарным зернистым слоем / М.Э. Аэров, О.М. Тодес, Д.А. Наринский. – Л.: Химия, 1979.

29. **Лаптев А.Г.** Основы САПР тепломассообменных установок: Учеб. пособие. / А.Г. Лаптев. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2002.

30. **Мошинский А.И.** Одномерные дискретные математические модели экстрагирования из пористого материала / А.И. Мошинский // Теоретические основы химической технологии. – 2010. – т.44. – №1. – С.45–53

31. **Лаптедульче Н.К.** Очистка водно-нефтяных эмульсий от нефтепродуктов торфами в аппаратах с фильтрующим слоем / Н.К. Лаптедульче, Э.Н. Шамеева, Е.С. Сергеева, А.Г. Лаптев // Математические методы в технике и технологиях: Сб. тр. XVIII междунар. науч. конф. – Казань, 2005. – т.4. – С. 44–45.

32. **Плановский А.Н.** Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – М.: Химия, 1972.

33. **Лаптев А.Г.** Математическое моделирование процесса адсорбционной очистки жидкости от углеводородов / А.Г. Лаптев, Е.С. Сергеева // XI аспирантско–магистерский науч. семинар, посвященный «Дню энергетика». – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2007. – т.1. – С. 78–80.

34. **Лаптедульче Н.К.** Моделирование процесса очистки сточных вод от нефтепродуктов путем сорбционного фильтрования / Н.К. Лаптедульче, Е.С. Сергеева, А.Г. Лаптев // Математические методы в технике и технологиях: Сб. тр. XIX междунар. науч. конф. – Воронеж, 2006. – т.4. – С.77–79.

35. **Сергеева Е.С.** Комплексное использование торфа на ТЭС. Дис. ... канд. техн. наук. / Е.С. Сергеева, – Казань: КГЭУ, 2008.

## ГЛАВА 5

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРООБРАБОТКИ  
ВОДЫ ДЛЯ МИНИ-ТЭЦ

*Е.О. Шинкевич, Ю.М. Демидова*

Среди известных электрохимических способов водоподготовки, представленных в первой главе, наибольший интерес представляет метод диафрагменного электролиза. Однако ввиду высокой энергоемкости, метод требует дополнительных исследований в области интенсификации.

В настоящей главе представлены результаты исследований, направленные на изучение зависимости степени умягчения воды от содержания в ней растворенной углекислоты. Полученные результаты свидетельствуют о возможности повышения степени электрохимического умягчения воды в аппарате диафрагменного электролиза за счет насыщения обрабатываемой воды углекислотой и ускорения образования труднорастворимого соединения карбоната кальция.

### 5.1. Сущность метода диафрагменного электролиза

Метод диафрагменного электролиза основан на использовании электролиза в начальной его стадии, когда начинают сдвигаться равновесные потенциалы электродов. При униполярной электрохимической обработке воды в аппаратах, исключающих перемешивание воды катодной и анодной камер, под действием постоянного электрического тока, происходит изменение ее свойств, электропроводности, окислительно-восстановительного потенциала, величины рН.

В катодной камере происходит подщелачивание воды за счет образования в прикатодном пространстве малорастворимых соединений – гидроксидов кальция и магния, которые со временем реагируя с углекислотой, всегда имеющейся в электролите, превращаются в карбонаты [1]. При этом в анодной камере величина рН понижается до 2–3 ед. в связи с миграцией под действием электрического тока анионов сильных кислот ( $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ) из катодной камеры.

Таким образом, умягчение воды в двух камерах достигается за счет переноса катионов жесткости из анодной камеры в катодную и образования в последней центров кристаллизации нерастворимых соединений  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ , которые легко могут быть удалены после отстаивания.



Причем особый интерес представляет карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , т.к. в природных водах концентрация кальция во много раз больше концентрации магния. При отсутствии процессов растворения и образования новых фаз ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  не будут оказывать влияния на рН образующихся растворов и кислотно-основное равновесие будет определяться лишь присутствием в воде ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , связанными между собой так называемым углекислотным равновесием [2].

В зависимости от величины рН воды углекислота встречается в ней в свободном или в связанном состояниях. Так, при  $\text{pH} < 4$  бикарбонат-ионы в воде отсутствуют и вся углекислота в воде представлена углекислым газом; при  $\text{pH} = 8,4$  в воде содержатся преимущественно ионы  $\text{HCO}_3^-$ ; при  $\text{pH} = 10,5$  – только ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Таким образом, оптимальным условием умягчения воды в диафрагменном электролизере является смещение углекислотного равновесия в сторону образования углекислого газа в анодной камере, и в сторону образования карбонат-ионов в катодной. Интенсификации процесса умягчения возможно добиться за счет ускорения смещения углекислотного равновесия в ту или иную сторону, например, при искусственном насыщении воды углекислотой.

При насыщении исходной воды с  $\text{pH} 6,5 \div 8,5$  углекислым газом большая его часть превращается в угольную кислоту:



при этом исходная вода будет иметь слабо кислую реакцию.

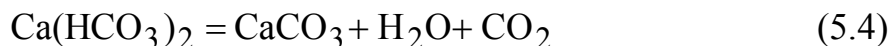
Далее угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  подвергнется диссоциации по первой ступени с образованием ионов водорода и гидрокарбоната



В анодной камере по мере уменьшения рН количество ионов  $\text{HCO}_3^-$  уменьшается, а свободной углекислоты – увеличивается; в катодной камере образуется  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает значительно слабее и приводит к появлению карбонат-ионов в катодной камере при  $\text{pH} = 8,5$





Вода, насыщенная углекислотой, будет иметь более высокую электропроводность, т.е. перенос ионов будет происходить с большей скоростью. Можно предположить, что время образования углекислого газа в анолите и карбоната кальция в католите будет сокращаться [3].

## 5.2. Постановка эксперимента

В работе [4] представлены результаты исследований электрохимического умягчения воды в аппарате диафрагменного электролиза, использование которого в системе подготовки воды малых энергетических объектов позволяет отказаться от первой ступени натрий-катионитных фильтров.

Аппарат представляет собой электрохимическую ячейку с электродами и диафрагмой, разделяющей аппарат на катодную и анодную камеры.

В качестве материала анода использовался сплав алюминия марки Д12 (ГОСТ 4784-74), в качестве катода – платинированный титан марки ВТ1-00 (ГОСТ 19807-74); материал диафрагмы – асботкань типа «Бельтит», которая позволяет предотвратить смешение католита и анолита и обеспечить необходимую степень очистки воды (0,1 мг-экв/л).

Важно отметить, что электроды, используемые при электролизе воды должны удовлетворять ряду общих требований: материал для изготовления электрода должен обладать хорошей электропроводимостью, высокой каталитической активностью и селективностью по отношению к целевой электрохимической реакции, достаточной механической прочностью и сохранять свои первоначальные свойства при длительной эксплуатации, иметь более низкую стоимость и быть недефицитными [5].

Кинетика электродных процессов при очистке воды определяется многими факторами, среди которых доминирующими являются скорость анодного растворения металла, наличие в воде адсорбирующихся веществ, скорость отвода продуктов анодного растворения от поверхности электрода. На процесс очистки влияет также процесс выделения водорода на поверхности катода [6].

Материал катода, как правило, выбирается исходя из его коррозионной стойкости, которая является важным условием эффективного использования электрохимических процессов в водоподготовке как в условиях длительной работы при больших плотностях тока, так и после перерывов в работе электролизеров. Так, абсолютно устойчивые при катодной поляризации металлы начинают интенсивно корродировать при отключении тока. Титан

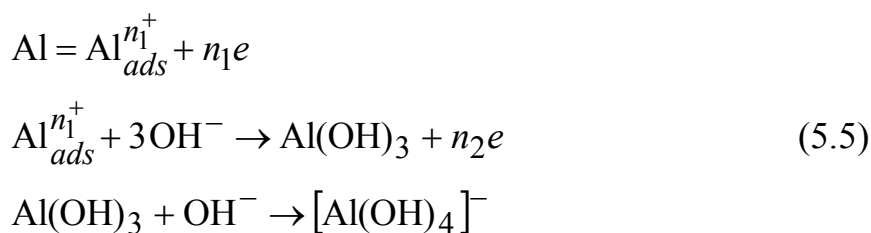
абсолютно устойчив при катодной поляризации в нейтральных и щелочных средах (термодинамически возможно образование оксидов титана  $TiO_2$ ,  $TiO_3$  и  $TiO$ ). Кроме того, платинированный титан характеризуется низким водородным перенапряжением, что дает возможность снизить напряжение на электролизере, а, следовательно, и расход электроэнергии на проведение процесса.

Выбор анода зависит от характера электродного процесса и поставленных задач. По электрохимическому поведению аноды условно подразделяют на два типа: нерастворимые и растворимые [7–9]. В качестве материалов растворимых анодов при электролизе природной воды применяют в основном алюминий и железо, а также сплавы этих металлов, содержащие легирующие элементы. При очистке воды наиболее предпочтительно использование алюминия.

Растворение металлов путем их ионизации в растворах электролитов происходит одновременно как по электрохимическому, так и по химическому механизмам. В зависимости от условий и в первую очередь от потенциала, состава раствора и температуры соотношение между скоростями этих процессов может существенно меняться [10]. Скорость электрохимического растворения анода зависит от ряда факторов: анионного состава, который определяет структуру ДЭС, температуры, потенциала и физико-химических свойств металла.

Скорость растворения алюминиевого электрода зависит не только от анионного состава, но также от соотношения начальных концентраций отдельных анионов  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  и общей концентрации последних. В присутствии  $Cl^-$ -ионов алюминиевый анод находится в активном состоянии, выход алюминия по току составляет более 100 %.  $SO_4^{2-}$  и  $HCO_3^-$  – ионы тормозят процесс анодного растворения алюминия.  $SO_4^{2-}$  – ионы угнетают активирующее действие хлорид-ионов и при соотношении  $SO_4^{2-} : Cl^-$  больше чем 5:1 выход алюминия по току начинает снижаться.

На основании исследований растворения алюминия в разбавленных щелочах [11, 12] предполагают, что этот процесс состоит из ряда последовательных электрохимических стадий, в результате которых образуются адсорбированные частицы гидроокиси алюминия:

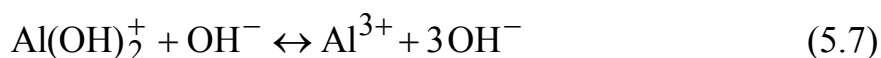


Алюминиевый анод в процессе диафрагменного электролиза работает при значениях рН анолита от 7 до 2 ед. Важно определить механизм, по которому протекает растворение алюминия в указанном диапазоне рН.

Известно, что реакционная способность алюминия в кислых средах меньше, чем в щелочных. Это связано с тем, что избыток водородных ионов подавляет ионизацию гидроокисей по кислотному типу и они ведут себя как основания [13]:



В средах с  $\text{pH} < 4,5$  потенциалообразующими становятся катионы алюминия:



В сильно агрессивных растворах (при  $\text{pH} < 4$ ) на поверхности алюминия возможно образование оксидных слоев [14–16]. Образование пленки в воде происходит в три этапа: образование аморфного оксида, растворение аморфного оксида, осаждение гидроксида алюминия [11]. Поверхностная пленка оксидов частично пассивирует поверхность металла, предохраняя его от воздействия ионов  $\text{OH}^-$ .

Кроме того, на скорость растворения алюминиевого анода могут оказывать легирующие элементы. Так, в кислых и нейтральных средах высокую скорость растворения имеют сплавы, в состав которых входят медь и марганец (до 1 %). Введение в сплав до 1% магния заметно снижает скорость анодного растворения алюминия, так как на его поверхности образуется окисная пленка, содержащая нерастворимый в этой среде гидроксид магния [5].

Алюминий марки Д12, используемый в исследованиях [4] в качестве анода, имеет следующий физико-химический состав: Fe – 0,7 %, Si – 0,7 %, Mn – 0,3 %, Ti – до 0,1 %, Al – 96,7 %, Cu – до 0,1 %, Mg – 1,3 %, Zn – 0,1 %.

Не смотря на большой интерес со стороны исследователей к электролизным установкам диафрагменного типа и положительный опыт их внедрения в системы водоподготовки малых энергетических объектов [4], использование диафрагменного электролиза при производительности по очищенной воде более  $50 \text{ м}^3/\text{ч}$  может оказаться нецелесообразным ввиду высокой энергоемкости процесса.

Поэтому целью исследований является возможность интенсификации процесса умягчения воды в аппарате диафрагменного электролиза за счет предварительного насыщения воды углекислотой и ускорения образования

центров кристаллизации труднорастворимых соединений в катодной камере электролизера.

В качестве объектов исследований были выбраны:

1) осветленная вода после механических фильтров волжского водозабора г. Казани следующего физико-химического состава:

- жесткость – 3,4 – 4,4 мг-экв/л;
- содержание кальция – 68,3 мг/л
- содержание магния – 9,62 мг/л
- щелочность общая – 1,5 мг-экв/л;
- рН – 6,8-7,5;
- содержание железа – 0,01 мг/л;
- хлориды – 9,04 мг/л;
- сульфаты – 97,7 мг/л;

2) вода из р.Кама Челнинского водозабора:

- жесткость – 5,4 мг-экв/л;
- содержание кальция – 84,17 мг/л
- содержание магния – 14,58 мг/л
- щелочность общая – 2,1 мг-экв/л;
- рН – 8,4;
- содержание железа – 0,012 мг/л;
- хлориды – 13,8 мг/л;
- сульфаты – 68,5 мг/л;

3) артезианская вода Зеленодольского района РТ:

- жесткость – 7,2 мг-экв/л;
- содержание кальция – 132,4 мг/л;
- содержание магния – 7,21 мг/л;
- щелочность общая – 1,5 мг-экв/л;
- рН – 7,2;
- содержание железа – 0,005 мг/л;
- хлориды – 58 мг/л;
- сульфаты – 210 мг/л;

Выбор методов химического контроля исследуемых вод производился с учетом минерализации, рН и типов загрязнений. В эксперименте использовались следующие методы химконтроля:

- комплексонометрический (общая жесткость, концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ) [17];

- титриметрический (гидрокарбонаты, общая щелочность, свободная углекислота) [18];

- рН-метрия

Выбор типа мембран для электрохимической обработки воды

Эффективность процесса разделения всех электромембранных процессов в основном зависит от вида и качества используемых мембран.

Во многих электрохимических системах для отделения анолита от католита необходимо использовать диафрагму с целью предотвращения побочных реакций, снижающих выходы по веществу и по току, а также для обеспечения разделения продуктов электролиза. Так, в электролизерах, где образуется водород и кислород (или хлор), диафрагма необходима для избежания образования взрывчатой газовой смеси. Выбор типа диафрагмы для промышленных электролизеров зачастую вызывает серьезные затруднения.

В соответствии с механизмом прохождения электрического тока через среду можно выделить два типа мембран: ионоселективные и пористые (инертные) диафрагмы. Пористая диафрагма препятствует диффузии ионных и молекулярных частиц, мало или вовсе не изменяя числа переноса. Ионообменные мембраны способны пропускать ионы одного заряда и в значительной степени задерживать ионы противоположного заряда. Так, в катионообменных мембранах подвижность катиона во много раз выше подвижности аниона, и поэтому почти весь ток обеспечивается движением катионов из анолита в католит [19].

Ионоселективные мембраны. Ионоселективной мембраной называют пленку, изготовленную из ионообменной смолы и обладающую электрохимической активностью. Она заключается в том, что, находясь в растворе электролита, пленка избирательно пропускает ионы только одного знака заряда [20]. В зависимости от знака заряда матрицы ионита и исходного вещества мембраны подразделяют на катионитные и анионитные, а по методу получения – на гетерогенные и гомогенные [21].

Ионоселективные мембраны должны обладать следующими характеристиками: высокой селективностью; малой проницаемостью для молекул воды; хорошей электрической проводимостью; высокой механической прочностью; скоростью диффузии ионов, переносящих ток, должна быть значительно выше, чем скорость диффузии остальных компонентов анолита и католита; химической стойкостью, определяющей продолжительный срок службы в промышленных условиях [22].

К недостаткам ионитовых мембран можно отнести: недостаточную селективность, набухаемость, возникновение явления концентрационной поляризации, недостаточную механическую прочность, образование складок.

Ионитовые мембраны могут быть использованы для концентрирования солей [23, 24], для очистки промышленных сточных вод и извлечения из них ценных продуктов [25, 27], для получения свободных кислот и оснований из растворов их солей электролитическим методом [28], для разделения растворов электролитов и неэлектролитов и фракционирования электролитов [29].

Инертные диафрагмы. Инертные диафрагмы одинаково проницаемы для всех компонентов системы, они лишь препятствуют быстрому смешиванию католита и анолита. Это электрохимически неактивные мембраны, не изменяющие переноса ионов.

Идеальный материал для диафрагм должен быть химически инертным изолятором, предотвращать диффузию компонентов из анодного пространства в катодное. Материал диафрагмы, предназначенный для практического использования, должен обладать механической прочностью и сохранять свою форму. В действительности ни один материал не удовлетворяет всем этим требованиям, поэтому наиболее приемлемый для определенного процесса подбирают методом проб и ошибок [30].

Неорганические материалы в общем случае проявляют более высокую химическую и термическую стабильность по сравнению с полимерами. Среди инертных мембран можно выделить: пористое стекло, керамические и металлические материалы, а также различные виды тканей.

Стеклянные мембраны обладают такими ценными свойствами, как высокая термическая и химическая стойкость, неподверженность действию микроорганизмов и жесткость структуры. Эти свойства позволяют использовать их при разделении растворов в широком интервале  $pH=1-10$  и проводить стерилизацию.

К недостаткам мембран относят: низкий проходящий поток, возникающий из-за плотной структуры, низкую скорость проницания и высокую стоимость [31].

Керамические мембраны представлены соединениями металлов (алюминий, титан, цирконий и т. д.) с неметаллами в виде оксидов нитридов или карбидов:  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ . Состав мембран: селективные слои сетчатой структуры из супертонких ( $<0,1$  мкм) керамических волокон, связанных с керамической подложкой керамической связкой (на основе  $ZrO_2$ ).

Преимущества керамических мембран:

- высокая тепловая стойкость (до  $800^{\circ}C$ );
- высокая химическая стойкость (от  $pH$  0 до  $pH$  14);
- устойчивость к растворителям;
- высокая механическая стойкость (мембранные трубы выдерживают:  $>90$  бар);
- длительный срок службы;
- экологически чистая технология;
- незначительная концентрационная поляризация.

Керамические мембраны используются для разделения нефти и воды в водонефтяных эмульсиях, очистки сточных вод и подготовки воды [32].

Металлические мембраны. Данные мембраны изготавливают выщелачиванием или возгонкой одного из компонентов сплава. Получаемые мембраны отличаются высокой пористостью и очень узким распределением пор по размерам. Диаметр пор в таких мембранах составляет 0,1–5 мкм, но в случае необходимости его можно уменьшить, используя при получении мембран тонкую металлическую фольгу.

Основное преимущество металлических мембран – однородность структуры и размеров пор. Эти мембраны не подвержены воздействию бактерий, химически стойки в различных средах. Их можно очищать обратным током воды или какой-либо другой жидкости, либо прокаливанием [33].

Недостаток мембран: низкая коррозионная стойкость; требуется высокая рабочая температура на уровне 500–600°C.

Металлические мембраны, в основном получаемые спеканием металлических порошков (например, вольфрама или молибдена), получили ограниченное применение.

Тканевые мембраны. Для изготовления мембран используют асбест [34–36], целлофан [37], фильтровальную и пергаментную бумагу [38, 39], нейлоновую ткань [40] и другие.

Из вышеперечисленных материалов наибольший интерес представляют мембраны из асботкани.

Асботкань – полотно из переплетенных асбестовых нитей, содержащих от 5 до 18 % связующего волокна (вискозы, хлопка, лавсана).

Основные характеристики асботкани:

- содержание асбеста 95 %;
- толщина  $\delta=1,5\pm 0,2$  мм;
- разрывная нагрузка 2125 Н (215 кгс)
- температура рабочей среды 15÷500°C;
- высокая пористость (до 92÷95 %)

Получение асбестовых мембран наиболее подробно описано в работах [41–43].

Асбестовые мембраны применяются в качестве диафрагм при электролизе воды; термостойкого теплоизоляционного и прокладочного материала и т.д. Кроме того, известен положительный опыт использования данной диафрагмы в электролизерах при водоподготовке малых объектов теплоэнергетики.

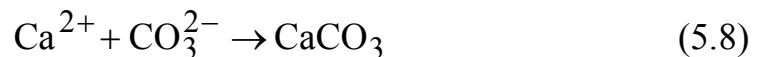
Среди рассмотренных мембран наибольший интерес представляют тканевые и керамические диафрагмы, однако из-за хрупкости и высокой стоимости последних в дальнейших исследованиях использовалась нейтральная диафрагма из асботкани.

Выбор дозы углекислоты



С целью интенсификации процесса образования труднорастворимых соединений обрабатываемую воду насыщали углекислотой. Как было отмечено выше, из труднорастворимых соединений наибольший интерес представляет карбонат кальция. Теоретические исследования доказывают, что выделение в осадок карбоната кальция невозможно при состоянии равновесия между растворенной в воде углекислотой и ионами кальция. Для процесса выделения и ускорения образования твердой фазы необходимо достаточное количество анионов угольной кислоты, которое в первую очередь зависит от рН природной воды.

Доза углекислоты выбиралась исходя из предположения, что вся углекислота переходит в карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$  и расходуется на образование карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ . При этом содержание карбонат-иона должно быть эквивалентно содержанию кальция в воде (стехиометрическое соотношение 1:1)



Растворимость углекислоты в воде зависит от температуры и давления. Т.к. температура в электрохимических процессах является нерегулируемым параметром, то исследования проводились при различных абсолютных давлениях: 0,064, 1, 1,25 атм.

Выбор рабочих характеристик аппарата диафрагменного электролиза

Ранее проведенными исследованиями [4, 44–46] при электрохимической обработке воды из поверхностного источника (р. Волга) и артезианской скважины были установлены оптимальные режимы работы:

- время пребывания воды в аппарате – 500 сек.
- общее напряжение на электролизере – 75В.

Поэтому в настоящих исследованиях приняты аналогичные условия, которые по ходу работы корректировались с учетом получаемых результатов. Конструктивные характеристики аппарата не изменялись. Начальная температура обрабатываемой воды поддерживалась на уровне 22–23°C.

В ходе экспериментальных исследований умягчения воды в аппарате ЭХУ определялись:

- степень умягчения в аппарате непроточного типа;
- степень умягчения воды при различном времени пребывания воды в аппарате;
- степень умягчения воды с различной начальной жесткостью;
- степень умягчения воды с различным начальным содержанием растворенной углекислоты;
- степень умягчения воды в аппарате, работающего при различных давлениях;

- степень умягчения воды в аппарате, работающего при различных напряженностях электрического поля;

Электроды, устанавливаемые в аппарате, были следующие: катод – титан марки ВТ1-00; анод – сплав алюминия марки Д12. Для исследований использовалась вода с общей жесткостью: 4,2, 5,4 и 7,2 мг–экв/л. Общее напряжение на электролизере варьировалось 25В, 50В, 75В. Время пребывания воды в аппарате задавалось от 0 до 500 сек с интервалом в 100 сек. Результаты исследований фиксировались посредством комбинации всех перечисленных выше факторов работы аппарата ЭХУ.

### 5.3. Описание работы экспериментальных установок

#### Модель установки непроточного типа

Для установления целесообразности дозирования углекислоты в воду, для исключения скоростных характеристик, которые оказывают влияние на работу аппарата ЭХУ и для выявления истинной природы переноса ионов через диафрагму первоначальные исследования проводились на аппарате диафрагменного электролиза непроточного типа при оптимальных режимах работы установки.

На рис. 5.1. изображена схема работы устройства электрохимического умягчения (ЭХУ), работающего при атмосферном давлении. Установка состоит из источника постоянного тока, в качестве которого служит регулируемый выпрямитель ВСА-5К 1. На панели прибора расположены вольтметр и амперметр, с помощью которых фиксируется текущее значение напряжения и тока. 2 – аппарат диафрагменного электролиза, в котором предусмотрена асимметрия камер (соотношение катодной и анодной камер 1/1,5). Аппарат состоит из анода 4 и катода 6; непроницаемой для молекул воды диафрагмы 5 из брезентовой ткани; 3 – емкости (стеклянные сосуды), куда собирается вода из обеих полостей аппарата ЭХУ воды. В отличие от существующего аналога [4] – аппарат герметичный.

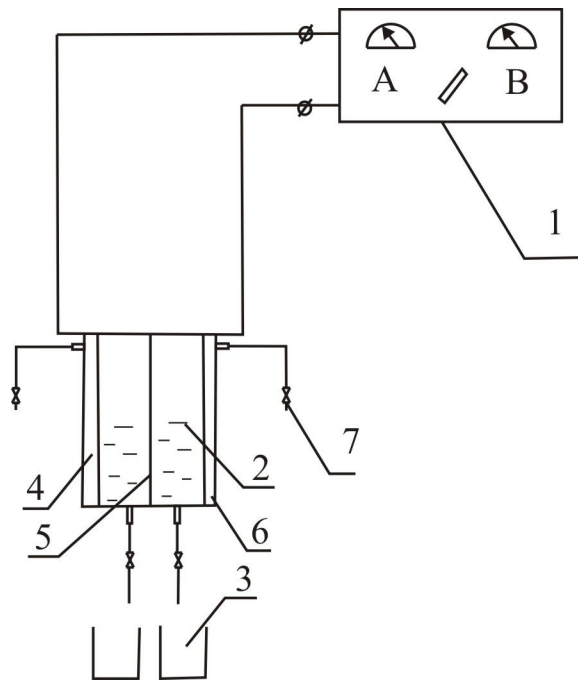


Рис. 5.1. Принципиальная схема экспериментальной установки диафрагменного электролиза, работающей при атмосферном давлении: 1 – источник постоянного тока /BCA-5K/, 2 – лабораторная установка, 3 – емкости для обработанной воды, 4 – анод, 5 – диафрагма, 6 – катод, 7 – кран

Общая методика проведения экспериментов в электролизной установке ЭХУ непроточного типа при атмосферном давлении была следующей. В отключенный аппарат ЭХУ заливалась вода, насыщенная углекислотой посредством сифона, в анодную и катодную камеры соответственно на высоту на 1 см меньше высоты электрода.

Далее на электроды подавалось напряжение от источника постоянного тока и одновременно с этим включался электронный секундомер. По прошествии запланированного промежутка времени пребывания воды в аппарате при подведенном напряжении замерялись сила тока и температура, далее вода из катодной и анодной камер под напряжением с помощью крана сливалась в отдельные емкости. После этого аппарат отключался; анолит и католит подвергались анализу на рН.

Анализ на общую жесткость для католита и анолита проводился порозному. Анолит подвергался анализу сразу после выхода из аппарата, католит - после отстаивания.

На рис. 5.2. изображена схема диафрагменного электролизера, работающего при пониженном давлении, для обеспечения которого в схему включен водоструйный насос 8. Для контроля давления в схему был добавлен манометр – 7.

Важно отметить, что все электрохимические процессы сопровождаются повышением температуры, под воздействием которой растворенные в обрабатываемой воде газы поднимаются снизу вверх. При этом возможен унос воды, а, следовательно, снижение степени очистки воды.

Во избежание подсоса воздуха и перетока воды аппарат оборудован отводами с кранами 9, предназначенными для осуществления гидрозатвора.

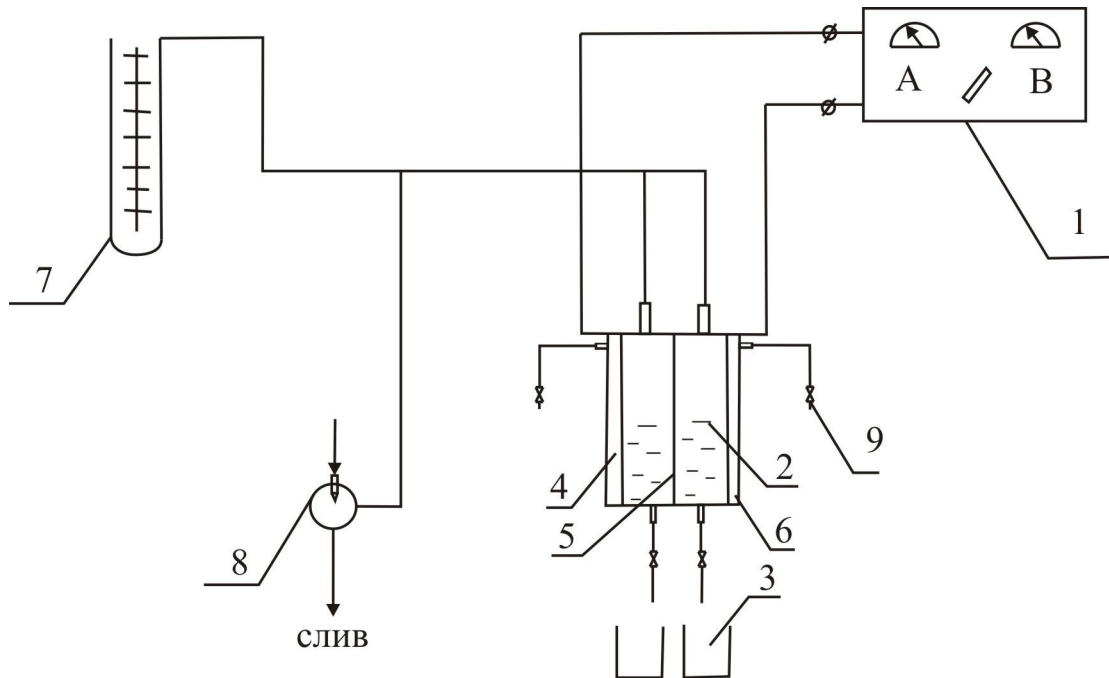


Рис. 5.2. Принципиальная схема экспериментальной установки диафрагменного электролиза воды объемного типа, работающей при пониженном давлении: 1 – источник постоянного тока /BCA-5K/, 2 – лабораторная установка (электролизер), 3 – емкость для обработанной воды, 4 – анод, 5 – диафрагма, 6 – катод, 7 – манометр, 8 – водоструйный насос, 9 – кран

Конструктивные характеристики аппарата диафрагменного электролиза непроточного типа (рис. 5.1.–5.3.) следующие:

- площадь электродов (анода и катода) –  $0,00182 \text{ м}^2$ ;
- расстояние между электродами –  $0,02 \text{ м}$ ;
- высота электрода –  $0,2 \text{ м}$ ;
- ширина электрода –  $0,091 \text{ м}$ ;
- толщина электрода –  $0,002 \text{ м}$ ;
- толщина мембраны –  $0,0015 \text{ м}$ ;
- объем катодной камеры –  $0,182 \text{ л}$ ;
- объем анодной камеры –  $0,182 \text{ л}$ .

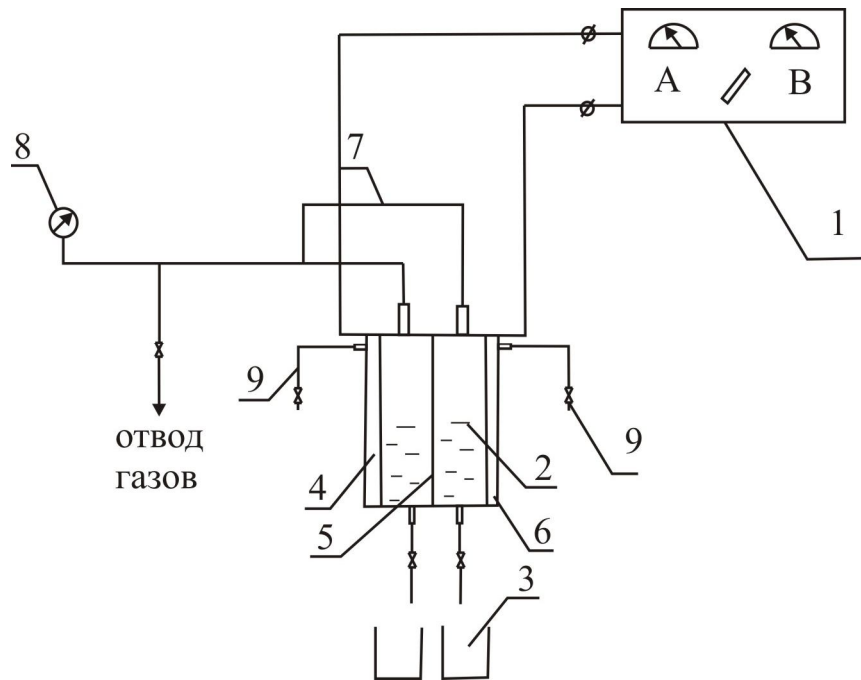


Рис. 5.3. Принципиальная схема экспериментальной установки диафрагменного электролиза объемного типа, работающей при повышенном давлении: 1 – источник постоянного тока /BCA-5K/, 2 – лабораторная установка (электролизер), 3 – емкость для обработанной воды, 4 – анод, 5 – диафрагма, 6 – катод, 7 – запорный клапан, 8 – манометр, 9 – кран

Результаты экспериментальных исследований по умягчению воды в аппарате диафрагменного электролиза, работающего при различных давлениях, представлены на рис. 5.4, анализируя которые можно заключить, что снижение общей жесткости наблюдается на всем промежутке времени пребывания воды в аппарате. Оптимальное время пребывания, при котором жесткость в катодной и анодной камерах снижается до 0,1 мг–экв/л, составляет 500 сек, что подтверждает известные исследования, описанные в работе [4]. Важно отметить, что при увеличении давления до 1,25 атм снижение жесткости происходит более интенсивно, чем при атмосферном или пониженном давлениях.

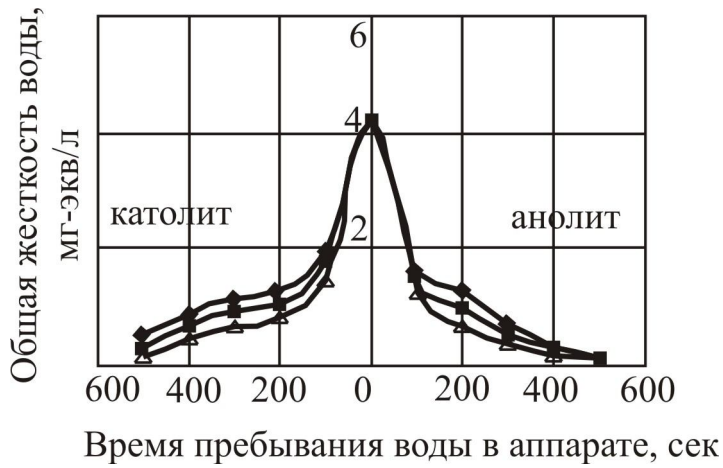
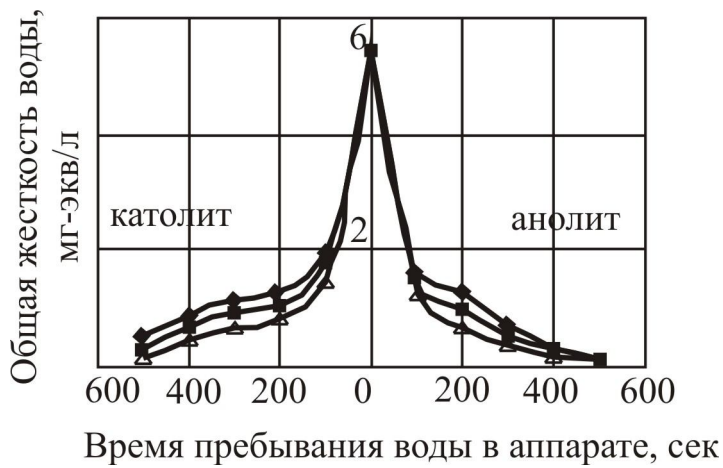
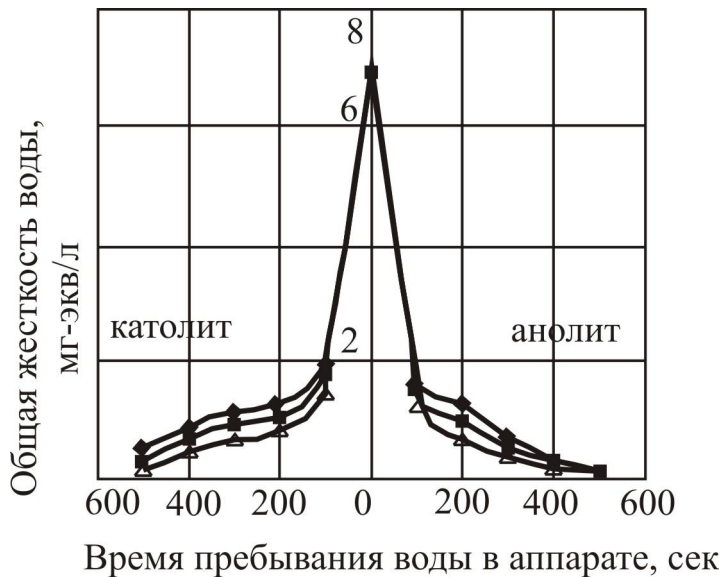
а)  $J_0=4,2$  МГ-ЭКВ/Лб)  $J_0=5,4$  МГ-ЭКВ/Лв)  $J_0=7,2$  МГ-ЭКВ/Л

Рис. 5.4. Экспериментальные исследования изменения жесткости воды при плотности тока  $36,4 \text{ А/м}^2$  и общем напряжении на электролизере 75 В:  
 ◆ –  $p=0,065$  атм; ■ –  $p=1$  атм; Δ –  $p=1,25$  атм

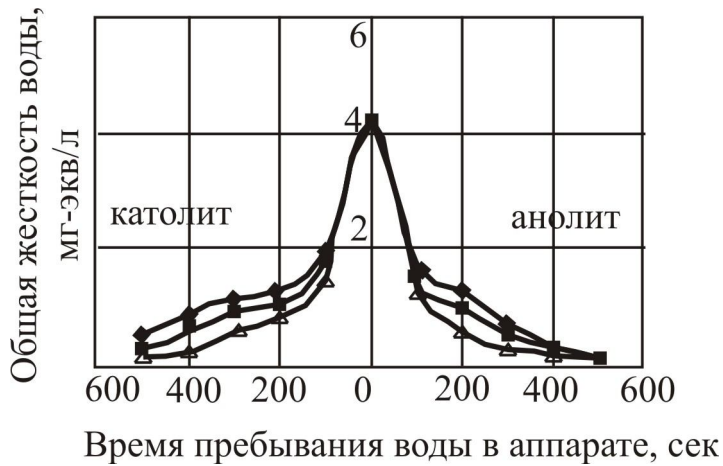
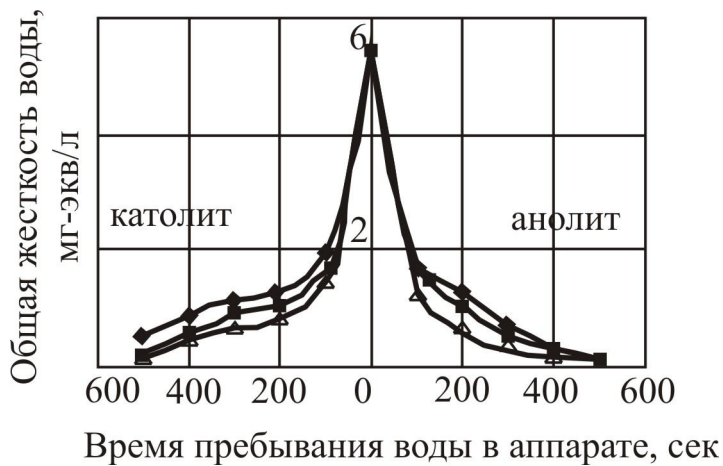
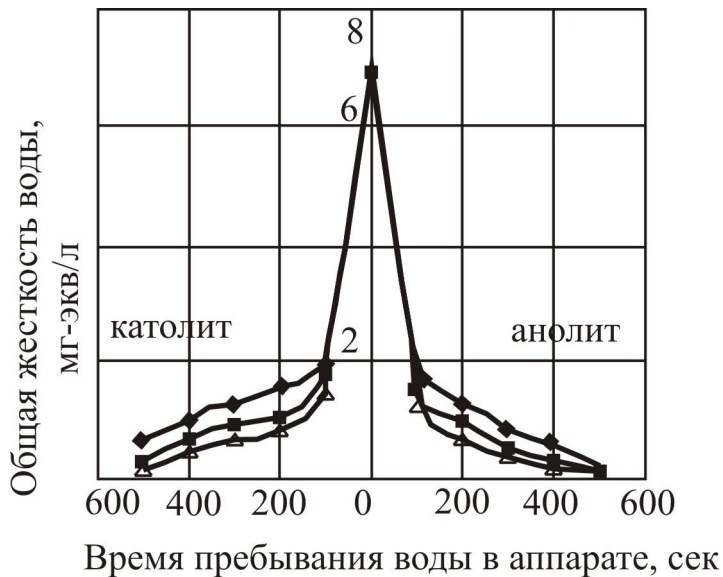
а)  $J_0=4,2$  мг-экв/лб)  $J_0=5,4$  мг-экв/лв)  $J_0=7,2$  мг-экв/л

Рис. 5.5. Экспериментальные исследования изменения жесткости воды, насыщенной углекислотой при плотности тока  $36,4 \text{ А/м}^2$  и общем напряжении на электролизере 75 В:  $\blacklozenge$  –  $p=0,065$  атм;  $\blacksquare$  –  $p=1$  атм;  $\triangle$  –  $p=1,25$  атм

На рис. 5.5. представлены данные по изменению жесткости воды, насыщенной углекислотой в аппаратах, работающих под различным давлением.

Сравнивая данные умягчения воды с искусственным насыщением углекислотой и без него в аппарате, работающем при повышенном давлении (рис. 5.4 и 5.5), можно отметить следующее. При времени пребывания воды в аппарате от 100 до 300 сек эффективность ее очистки от солей жесткости в 2 раза выше с дозированием углекислоты.

Таким образом, в результате анализа графических данных для получения максимальной степени умягчения целесообразно предварительное насыщение воды углекислотой и использование давления 1,25 атм. Поэтому дальнейшие исследования умягчения воды в аппарате диафрагменного электролиза проточного типа проводились с учетом вышеуказанных условий. Кроме этого, эксперимент проводился при различных значениях напряжения на электролизере с целью исследования возможности снижения и времени пребывания воды в аппарате и напряжения.

#### Модель установки проточного типа

Для проектирования промышленного аппарата ЭХУ были проведены экспериментальные исследования по умягчению природной воды в аппарате ЭХУ проточного типа при избыточном давлении.

Условия эксперимента при повышенном давлении были следующими. Для подачи воды в аппарат воздушный компрессор 10 (рис. 5.6.) нагнетает атмосферный воздух в ресивер 7, где давление поддерживается на уровне 1,2-1,5 атм. Давление определяется манометром 11 образцовым. Из емкости 8 исследуемая вода под давлением, создаваемым сжатым воздухом, подается в нижнюю часть аппарата ЭХУ. Расход воды регулируется краном 12 и контролируется показаниями ротаметра 9. Экспериментальный аппарат ЭХУ состоит из нейтральной диафрагмы 5 из брезентовой ткани, анода 4 и катода 6. Токовые характеристики работы экспериментальной установки определяются показаниями источника постоянного тока, в качестве которого служит регулируемый выпрямитель ВСА-5К 1. Камеры аппарата симметричны, но расход воды через них различен. Он определяется соотношением диаметров выходных патрубков катодной и анодной камер. Вода в аппарате ЭХУ движется снизу вверх и поступает в емкости 3 соответственно из катодной и анодной камер. Манометр 11 для определения давления в аппарате и запорный клапан 13.

Для определения соответствия экспериментальных данных, полученных на непроточном типе аппарата ЭХУ (при всех режимах) и планируемых на проточном аппарате, была определена величина, одинаковая для работы аппарата и в проточном, и непроточном режиме. Ей стало время пребывания  $\tau$  элементарного объема воды в аппарате, измеряющееся в секундах. Соответственно время пребывания воды в непроточном аппарате ЭХУ



переводится в объемный расход воды через проточный аппарат ЭХУ посредством ротаметра.

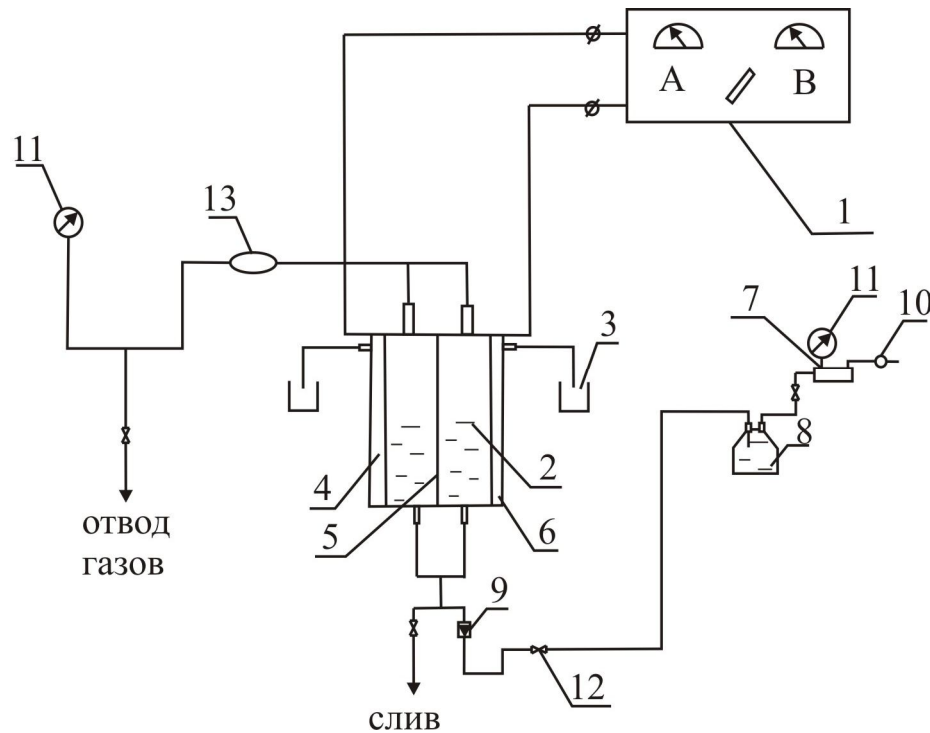


Рис. 5.6. Принципиальная схема экспериментальной установки диафрагменного электролиза, работающей при повышенном давлении: 1 – источник постоянного тока /BCA-5K/, 2 – лабораторная установка, 3 – емкости для обработанной воды, 4 – анод, 5 – диафрагма, 6 – катод; 7 – ресивер сжатого воздуха; 8 – баллон с водой, насыщенной углекислотой; 9 – ротаметр марки РМ-0,01ЖУЗ; 10 – воздушный компрессор; 11 – манометр; 12 – кран, регулирующий подачу воды; 13 – запорный клапан

Методика проведения экспериментов в аппарате проточного типа при повышенном давлении была следующей. С помощью воздушного компрессора давление в ресивере сжатого воздуха поддерживалось на уровне 1,2–1,5 атм. (основываясь на показания образцового манометра). Зная время пребывания элементарного объема в непроточном аппарате ЭХУ, определялись объемные расходы воды через камеры проточного аппарата. Далее отрабатывались расходы воды в бестоковом режиме работы аппарата с помощью расходомера. Расход воды через ротаметр регулировался вручную с помощью поворота крана. Таким образом, производилась отладка рабочих характеристик проточного типа аппарата ЭХУ.

Эксперимент проводился следующим образом. Для приведения эксперимента в действие одновременно делались следующие операции: на электроды подавалось напряжение; открывался кран, регулирующий расход

воды из баллона и включался электронный секундомер. Исходная вода постепенно заполняла систему снизу вверх, и в катодную и анодную камеру она поступала из одного коллектора. Разницу в расходах между катодной и анодной камерами обеспечивала разница диаметров выходных патрубков, по которым вода поступала в соответствующие емкости для дальнейшего анализа. Основные выходные характеристики работы аппарата (сила тока, температура, рН и общая жесткость) снимались таким же образом, каким описано для непроточного типа аппарата ЭХУ. Со временем давление воздуха в ресивере уменьшалось, и объемный расход воды регулировался большим открытием крана. После проведения эксперимента вода, оставшаяся в системе, сливалась в дренаж, и каждый новый эксперимент начинался с заполнения системы. Количество экспериментальных данных для статистической обработки определялось в том же объеме, что и для непроточного типа аппарата ЭХУ. Перед подачей на электроды напряжения в аппарате устанавливали необходимое давление (1,25 атм).

Важно отметить, что общее напряжение на электролизере в эксперименте варьировалось: 25 В, 50 В, 75 В; средняя плотность тока –  $36,4 \text{ А/м}^2$ .

Результаты экспериментальных исследований по умягчению воды в аппарате диафрагменного электролиза проточного типа представлены на рис. 5.7. Анализ рисунков показал, что снижение жесткости воды наблюдается на всем промежутке времени пребывания в аппарате при любых значениях общего напряжения на электролизере. При напряжении 25 В получить необходимую степень умягчения воды (0,1 мг–экв/л) не представляется возможным. Время пребывания воды в аппарате должно быть свыше 500 сек и использование углекислоты не позволяет получить необходимый экономический эффект.

Обработка воды в аппарате диафрагменного электролиза воды из р.Кама и р.Волга при общем напряжении 50 В позволяет достичь необходимую степень умягчения католита и анолита при времени пребывания 230 сек; при напряжении 75 В – 210 сек. Исследования умягчения воды с начальной жесткостью 7,2 мг–экв/л показали, что оптимальное значение жесткости наблюдается при времени пребывания воды в аппарате 300 сек.

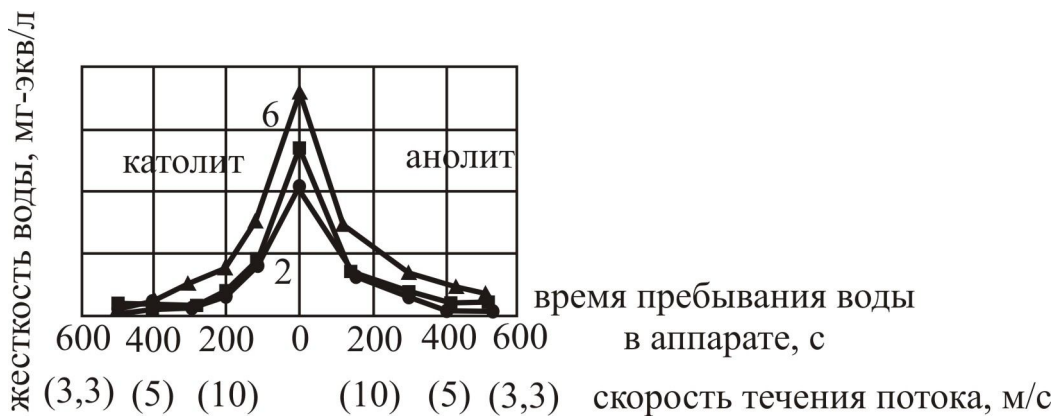
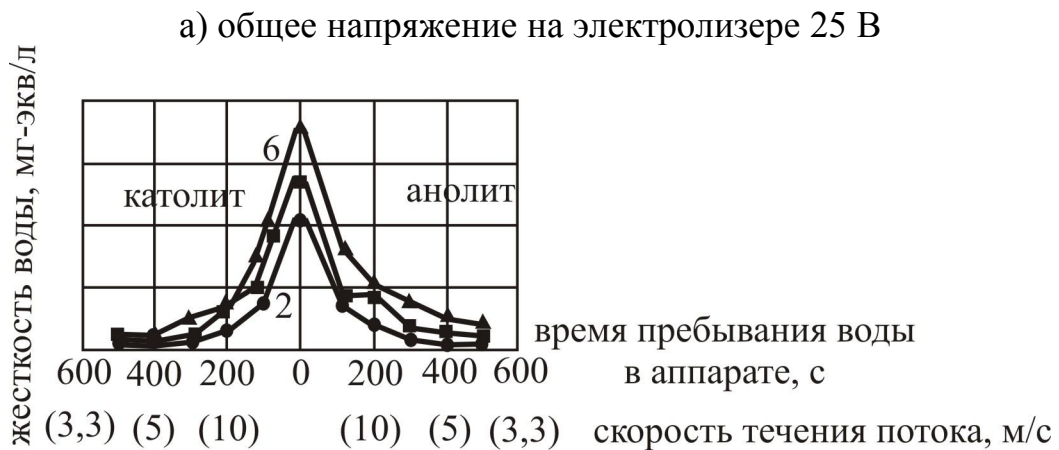
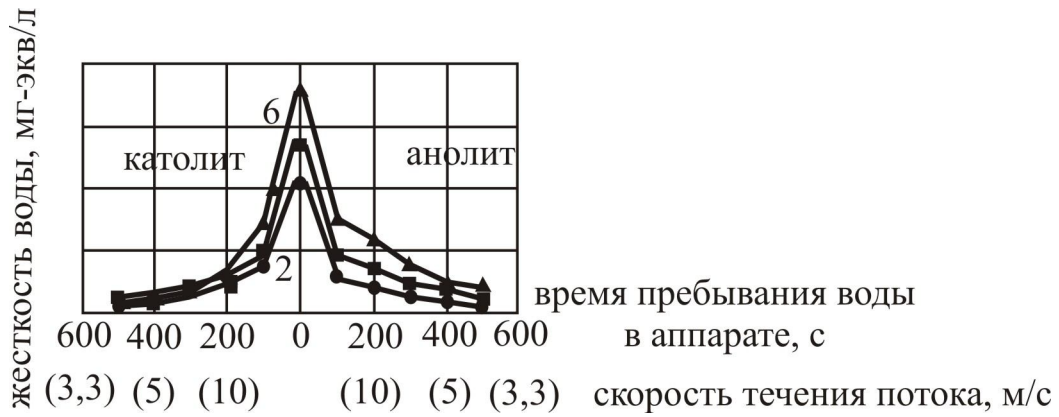


Рис. 5.7. Экспериментальные данные динамики умягчения воды насыщенной углекислотой в аппарате проточного типа, работающем при повышенном давлении: ● – р. Волга,  $J_0=4,2$  мг-экв/л, ■ – р. Кама,  $J_0=5,4$  мг-экв/л, ▲ – Артезианская скважина,  $J_0=7,2$  мг-экв/л

Таким образом, можно сделать вывод, что дозирование в обрабатываемую воду углекислоты позволяет сократить время пребывания воды в аппарате примерно в 2 раза и снизить значение общего напряжения с 75 до 50 В при плотности электрического тока  $36,4 \text{ А/м}^2$ .

Важнейшим показателем процесса электрохимической очистки воды является удельный расход электроэнергии, т.е. расход электроэнергии, необходимый для достижения требуемой степени очистки единицы объема [21]. Удельный расход электроэнергии постоянного тока определяется по формуле:

$$W = \frac{I \cdot \tau \cdot E_{\text{общ}}}{Q}, \quad (5.9)$$

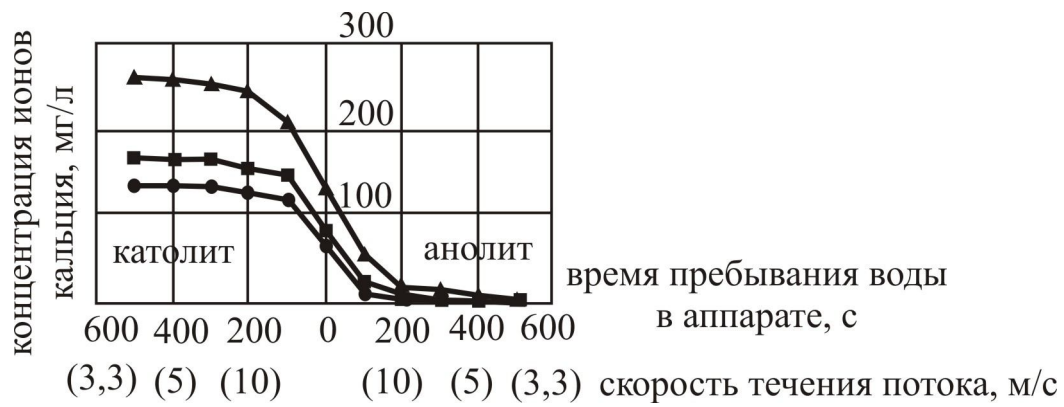
где  $W$  – удельный расход электроэнергии, Вт-ч на  $1 \text{ дм}^3$ ;  $\tau$  – продолжительность электролиза, ч;  $E_{\text{общ}}$  – напряжение на электролизере, В;  $Q$  – объем воды, обрабатываемый за время  $\tau$ ,  $\text{дм}^3$ .

Если предположить, что напряжение на электролизере и объем обрабатываемой воды величины одинаковые в настоящих исследованиях и исследованиях [4], то удельный расход электроэнергии  $W$  будет прямо пропорционален количеству электричества  $I \cdot \tau$ . Следовательно, удельный расход электроэнергии с искусственным насыщением воды углекислотой за счет сокращения времени пребывания воды в аппарате снизится на 50 %.

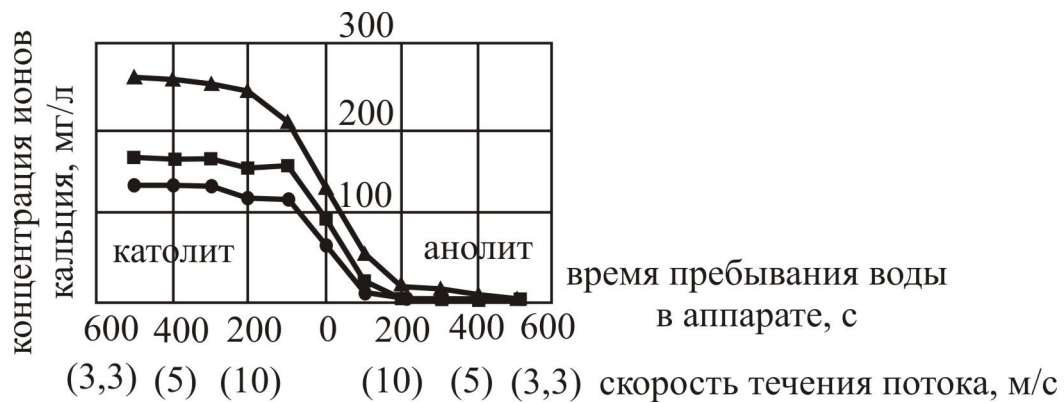
Так как выбор дозы углекислоты зависит от концентрации кальция в воде, в ходе экспериментальных исследований определялась концентрация ионов кальция в воде на выходе из аппарата при различных значениях напряжения электрического поля и времени пребывания воды в аппарате. Полученные данные представлены на рис. 5.8.

Помимо этого, дальнейшую обработку и математическое моделирование целесообразнее проводить для определенного вида ионов (кальция), а не для жесткости, так как последняя представляет собой совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей щёлочноземельных металлов. Важно отметить, что концентрация кальция в катодите определялась без предварительного отстаивания и фильтрования.

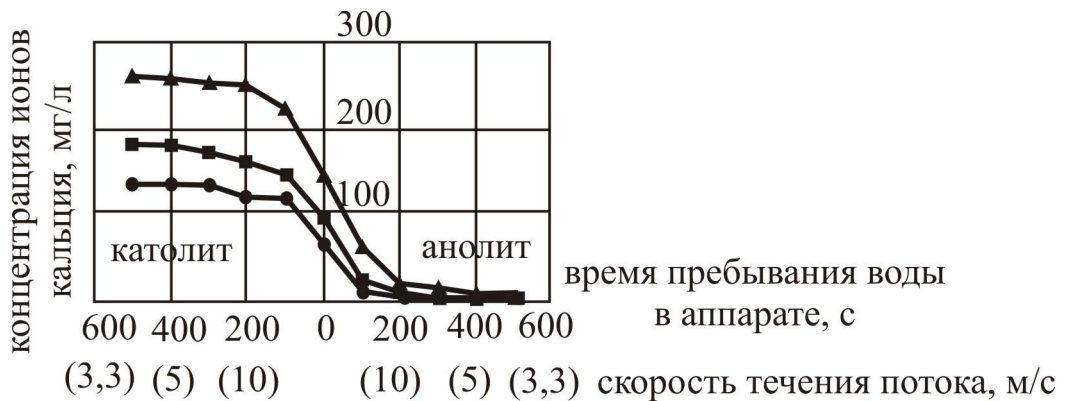
Из рис. 5.8 видно, что при увеличении времени пребывания воды в аппарате концентрация ионов кальция в катодной камере электролизера увеличивается, в анодной – уменьшается, и чем выше напряжение на электролизере, тем выше концентрация кальция в катодите.



а) общее напряжение на электролизере 25В



б) общее напряжение на электролизере 50В



в) общее напряжение на электролизере 75В

Рис. 5.8. Экспериментальные данные изменения концентрации кальция в воде, насыщенной углекислотой: ● – р. Волга,  $J_0=4,2$  мг–экв/л, ■ – р. Кама,  $J_0=5,4$  мг–экв/л, ▲ – Артезианская скважина,  $J_0=7,2$  мг–экв/л

Поэтому можно предположить, что при обработке воды, насыщенной углекислотой, происходит ускорение образования центров кристаллизации

труднорастворимого соединения карбоната кальция. Необходимо также отметить, что на выходе из аппарата на всем промежутке времени пребывания, жесткость воды обусловлена содержанием кальция.

Можно предположить, что магний в процессе электрохимической обработки, соединяясь с  $\text{OH}^-$  группой, выпадает в виде нерастворимого осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , который удаляется отстаиванием, и лишь незначительная его часть представлена соединением  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

Этот факт подтверждается исследованиями осадка, полученного при электрохимическом умягчении волжской воды в аппарате диафрагменного электролиза [4].

На рис. 5.9. представлена дифрактограмма образца сухого остатка в увеличенном масштабе, где видно, какие соединения солей жесткости образуются после обработки волжской воды в аппарате ЭХУ.

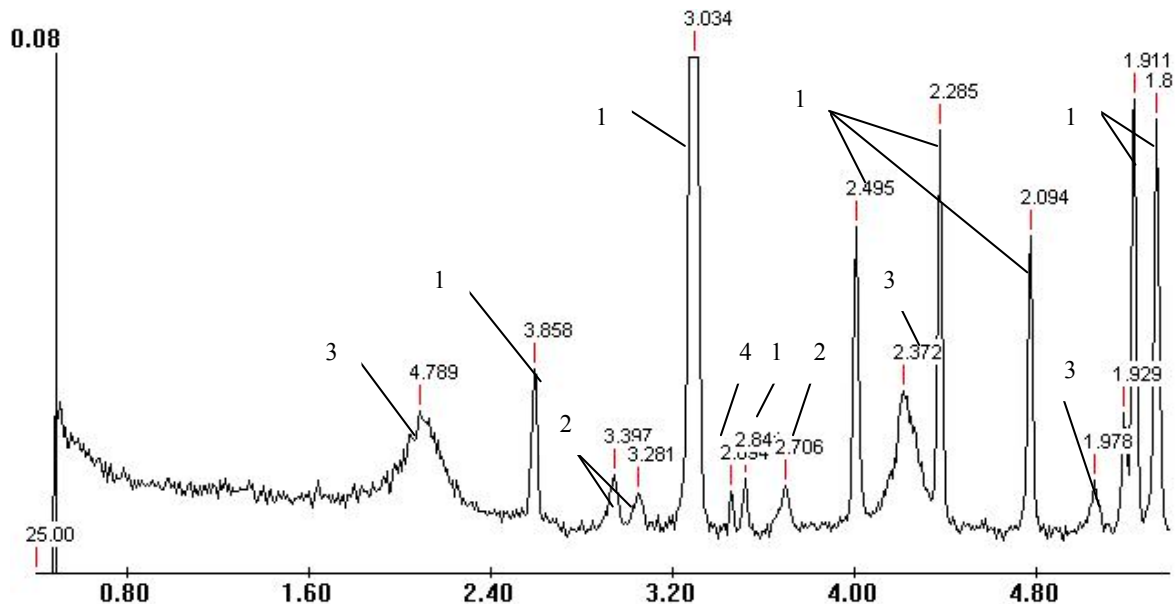


Рис. 5.9. Дифрактограмма образца сухого остатка в увеличенном масштабе: 1 – кальцит тригональный  $\text{CaCO}_3$ ; 2 – арагонит ромбический  $\text{CaCO}_3$ ; 3 – брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; 4 – доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

В процентном соотношении компоненты сухого остатка распределились следующим образом: до 70 % – кальцит  $\text{CaCO}_3$ , до 15 % – арагонит  $\text{CaCO}_3$ , до 10 % – соединения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (брусит и доломит).

В процессе электрохимического умягчения воды в аппарате диафрагменного электролиза использовался алюминиевый анод. Для определения количества алюминия в анолите проведен его анализ. Важно

отметить, что анолит представляет собой раствор с взвесью, которая в результате отстаивания выпадает в осадок.

После отделения взвеси от основного раствора был проведен их количественный анализ по ПНДФ 14.1:2:4.166-2000 «Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия в пробах природных, очищенных сточных и питьевых вод фотометрическим методом с алюминоном». Были получены следующие результаты: массовая концентрация алюминия в растворе составила менее  $0,001 \text{ мг/дм}^3$ ; во взвеси –  $0,180 \text{ мг/дм}^3$ . В исходной воде концентрация алюминия не превышала  $0,01 \text{ мг/л}$ .

Кроме того, были проведены дополнительные исследования по изменению дозировки углекислоты. При увеличении содержания растворенной углекислоты степень умягчения воды в анодной камере увеличивается, а в катодной – уменьшается. Это связано с тем, что рН анолита уменьшается до 3 ед. и практически вся угольная кислота представлена свободной углекислотой. В католите же создается слабощелочная среда и процесс образования труднорастворимых соединений кальция и магния идет с меньшей скоростью.

При уменьшении дозировки углекислоты жесткость воды изменяется незначительно в сравнении с аналогом и ее использование для интенсификации процесса умягчения воды в аппарате диафрагменного электролиза нецелесообразно.

Важно отметить, что в ходе эксперимента помимо общей жесткости, концентрации кальция и магния, производился анализ католита и анолита на содержание свободной и растворенной углекислоты, который показал отсутствие данных показателей в обработанной воде.

#### Определение погрешности экспериментальных исследований

В ходе экспериментальных исследований определялись следующие показатели: общая жесткость воды, концентрация кальция, концентрация магния, а также щелочность.

Все значения, получаемые в ходе экспериментов, сначала подвергались предварительной обработке с целью исключения резко выделяющихся значений. После чего определялась предельная абсолютная ошибка (погрешность) выбранных экспериментальных данных.

В предварительной обработке результатов эксперимента производился анализ грубых, резко выделяющихся значений, т.е. анализ однородности экспериментального распределения. Появление этих ошибок вполне вероятно, а наличие их ощутимо влияет на результат эксперимента. Причем выделяющееся значение может быть как грубой ошибкой, так и отклонением вследствие статистического разброса [47,48].

Анализ однородности экспериментальных исследований проводился на основании критерия Романовского В.И, который наиболее эффективно применим для малых выборок.

Члены выборки  $x_i$  ( $i=1, \dots, n$ ) располагались в порядке возрастания. Здесь  $n$  – объем выборки. Полагали, что первый член выборки  $x_1$  является спорным, т.е.  $x_1=x_{cn}$ . Вычисляли без учета спорного члена  $x_{cn}$  ряда распределения среднее

$$\bar{x} = \frac{1}{N^i} \sum_{i=2}^{N^i} x_i. \quad (5.10)$$

и среднеквадратичное отклонение для спорного значения  $\sigma_x$  при  $n \leq 30$ :

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N^i - 1} \sum_{i=2}^{N^i} (x_i - \bar{x})^2}. \quad (5.11)$$

Далее вычислялось расчетное значение критерия Романовского  $t_{\text{расч}}$ :

$$t_{\text{расч}} = \frac{|\bar{x} - x_{cn}|}{\sigma_x}. \quad (5.12)$$

Далее по таблице 5.1. определялось теоретическое значение критерия Романовского  $t_{\alpha, N}$ , которое зависит от объема выборки и уровня значимости. Если было справедливо условие  $t_{\text{расч}} > t_{\alpha, N}$ , то проверяемый член исключался из выборки. Как правило, в используемых методиках уровень значимости был равен 0,05, т.е. доверительная вероятность составляла 95 %.

Таблица 5.1. Теоретические значения критерия Романовского

$N$	5	10	15	20	24	28	30	40	60	120	>120
$\alpha=0,05$	3,04	2,37	2,22	2,14	2,11	2,09	2,08	2,04	2,02	1,99	1,96

Кроме того, в ходе эксперимента для каждого типа исследований определялся доверительный интервал и предельная абсолютная ошибка (погрешность) интервального оценивания математического ожидания  $\Delta$ , характеризующая точность проведенного эксперимента и численно равная половине ширины доверительного интервала.



Для  $N \leq 30$  оценка определялась по следующей формуле:

$$\Delta = t_{\alpha, \nu} \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}, \quad (5.13)$$

где  $t_{\alpha, \nu}$  – значение критерия (квантиля) распределения Стьюдента, при односторонней точности оценки параметра, соответствующее доверительной вероятности  $p_D = 1 - \alpha$  и числу степеней свободы  $\nu = n - 1$ , определяемое по таблицам распределения Стьюдента (таблица 5.2).

Таблица 5.2. Значение распределения Стьюдента

$\nu$	5	10	15	20	25	30	36	40	50	70	100	300
$\alpha=0,05$	2,02	1,81	1,75	1,73	1,71	1,7	1,69	1,68	1,67	1,66	1,65	1,64

Относительная точность оценки математического ожидания определяется по соотношению

$$\mu = \frac{\Delta}{x} \quad (5.14)$$

и характеризует относительную ширину половины доверительного интервала.

В проведенных экспериментах  $\mu$  для различных показателей изменялось в пределах  $0,05 \div 0,15$ , что соответствовало требуемым значениям.

Для проведения экспериментальных исследований с заданной точностью ( $\Delta$ ,  $\mu$ ) и достоверностью ( $\alpha$ ,  $p_D$ ) необходимо было определить минимальное, но достаточное количество измерений для данных условий. При заданных значениях  $\Delta$  и  $\mu$  определяем  $n_{\min}$

$$n_{\min} = t_{\alpha, \nu}^2 \frac{\nu x^2}{\mu^2}. \quad (5.15)$$

При определении общей жесткости, гидрокарбонатов и свободной углекислоты минимальное количество определений при установленных значениях напряженности электрического поля и времени пребывания воды в аппарате составляло  $n_{\min} \geq 10$ .

На рис. 5.4–5.5 и 5.7–5.8 в графическом виде представлены результаты экспериментальных исследований с учетом минимального количества измерений и погрешности эксперимента.

Обработка трехфакторного эксперимента с помощью пакета прикладных программ Mathcad 13.

Степень умягчения зависит от времени пребывания воды в аппарате и напряжения электромагнитного поля, а выбор дозы углекислоты зависит от концентрации кальция. Таким образом, получаем трехфакторный эксперимент, описывающий изменение концентрации кальция в зависимости от времени пребывания воды в аппарате и напряжения электрического поля.

Для определения эмпирических зависимостей, описывающих динамику изменения концентрации кальция в воде, с помощью пакета прикладных программ Mathcad 13 [49] разработан способ обработки трехфакторного эксперимента, позволяющий описать (приблизить) множество экспериментальных точек поверхностью, которая определяется многомерной полиномиальной зависимостью.

Для построения полиномиальной регрессии были составлены матрицы регулируемых и нерегулируемых параметров. Регулируемые параметры в эксперименте – время пребывания воды в аппарате  $\tau$  и напряжение  $e$  электрического поля, нерегулируемый параметр – концентрация кальция на выходе из аппарата при заданных значениях времени и напряжения. Полином составлялся для анодной и катодной камер электролизера.

Регулируемые параметры в эксперименте:

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 \\ 100 \\ 200 \\ 300 \\ 400 \\ 500 \end{pmatrix} \text{ и } e = \begin{pmatrix} 0,6 \\ 1,0 \\ 1,5 \end{pmatrix}.$$

Для определения степени полинома  $n$  производилась выборка экспериментальных данных в анодной  $ca$  и катодной камерах  $ck$  электролизера, которые также представлялись в виде матриц.

Степень полинома изначально задавалась произвольно:  $n=3$ . Далее определялись коэффициенты полинома  $coeffs^T$  для анодной и катодной камер соответственно,

В анодной камере:

$$coeffsca = submatrix(zca, 3, length(zca) - 1, 0, 0).$$

В катодной камере:

$$coeffsck = submatrix(zck, 3, length(zck) - 1, 0, 0).$$

Изменяя степень полинома от 2 до 5 и анализируя получаемые графические изображения, можно утверждать, что оптимальная степень полинома  $n=3$ .

Далее составлялись матрицы экспериментальных данных в различных вариациях в катодной и анодной камерах электролизера. Для каждой вариации определялись полиномиальные коэффициенты, характеризующие эксперимент. Для составления полинома, адекватно описывающего эксперимент, использовались следующие формулы:

для анодной камеры:

$$zca = regress(Mxy, vzca, k).$$

$$fca(x, y) = \text{int exp} \left[ zca, Mxy, vzca, \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \right].$$

$$coeffsca = \text{submatrix}(zca, 3, \text{length}(zca) - 1, 0, 0).$$

для катодной камеры:

$$zck = regress(Mxy, vzck, k).$$

$$fck(x, y) = \text{int exp} \left[ zck, Mxy, vzck, \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \right].$$

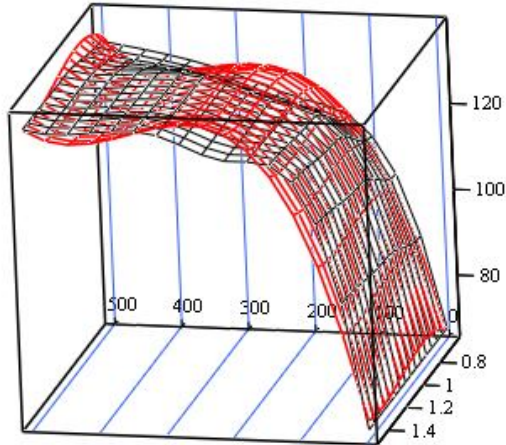
$$coeffsca = \text{submatrix}(zck, 3, \text{length}(zck) - 1, 0, 0).$$

После определения коэффициентов полинома по вышеуказанным зависимостям, полином примет следующий вид:

$$pca(x, y) = a \cdot y^2 \cdot x + b \cdot y^3 + c \cdot y^2 + d \cdot y + e \cdot x \cdot y + f \cdot x^2 \cdot y + g + h \cdot x + k \cdot x^2 + l \cdot x^3, \quad (5.16)$$

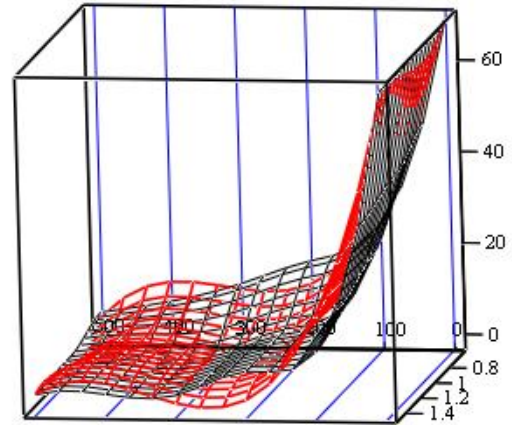
где  $a, b, c, d, e, f, g, h, k, l$  – коэффициенты полинома для воды из р.Волга, р.Кама и скважинной воды.

На рис. 5.10–5.12 показано сопоставление полученного в ходе эксперимента трехмерного концентрационного поля и поверхности, которая определяется многомерной полиномиальной зависимостью.



(X, Y, Zck1), (X, Y, Zck)

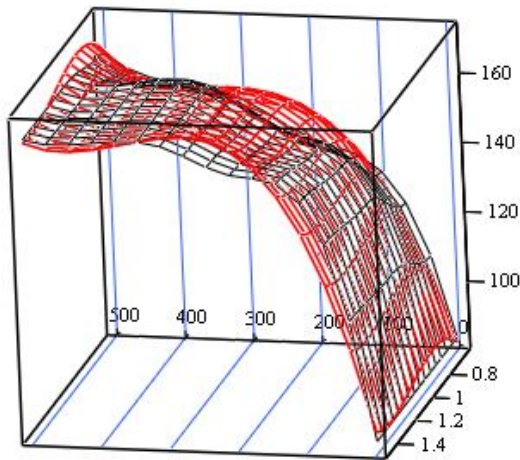
а) катодит



(X, Y, Zca1), (X, Y, Zca)

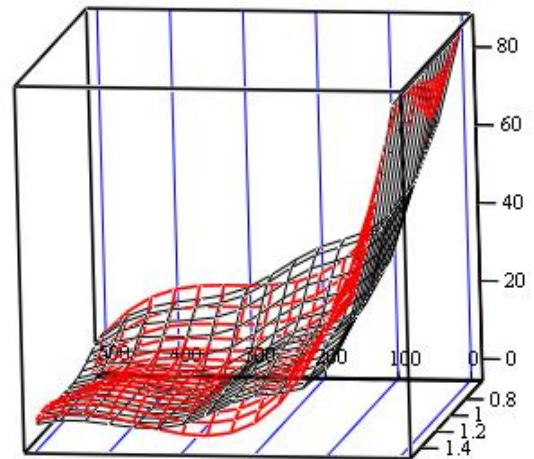
б) анолит

Рис. 5.10. Поля концентраций кальция ( $C_0=68,3$  мг/л), описываемых экспериментом и полиномиальной зависимостью



(X, Y, Zck1), (X, Y, Zck)

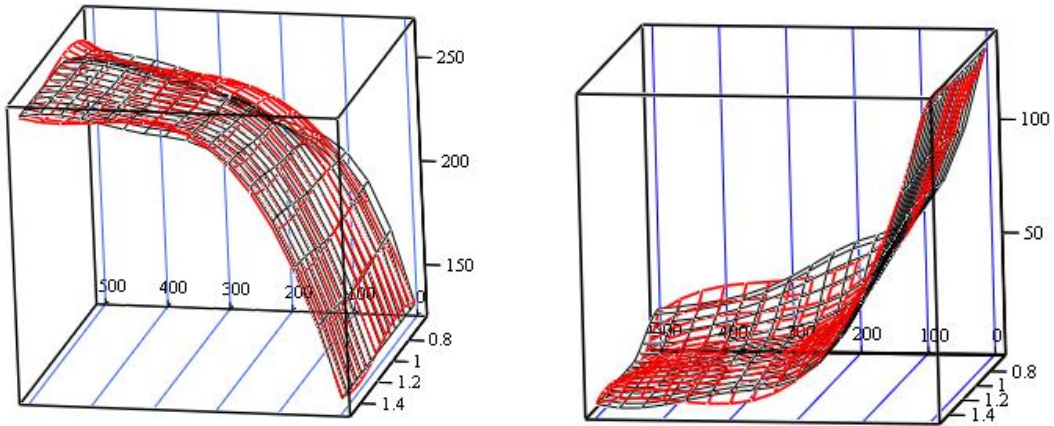
а) катодит



(X, Y, Zca1), (X, Y, Zca)

б) анолит

Рис. 5.11. Поля концентраций кальция ( $C_0=84,17$  мг/л), описываемых экспериментом и полиномиальной зависимостью



(X, Y, Zck1), (X, Y, Zck)

(X, Y, Zca1), (X, Y, Zca)

а) катодит

б) анолит

Рис. 5.12. Поля концентраций кальция ( $C_0=132,4$  мг/л), описываемых экспериментом и полиномиальной зависимостью

Сходимость экспериментальных данных и данных, полученных с помощью полиномиальной зависимости, оценивалась по доверительному интервалу  $\Delta$ : по рис. 5.10–5.12 определялись значения в контрольных точках (например, при времени пребывания воды в аппарате в 100 сек и общем напряжении на электролизере 50 В); затем анализировалась принадлежность данного значения ширине доверительного интервала  $\Delta$ .

Анализируя полученные данные, можно судить об адекватности полученных полиномиальных зависимостей, описывающих динамику изменения концентрации кальция в зависимости от времени пребывания воды в аппарате и напряжения электрического поля.

#### 5.4. Расчет характеристик и модернизация схемы водоподготовки на мини-ТЭЦ

Экспериментальные данные по изменению жесткости воды в аппарате диафрагменного электролиза с искусственным насыщением воды углекислотой позволяют судить о целесообразности внедрения предлагаемой схемы в системы водоподготовки энергетических объектов.

В данном пункте представлены конструктивные, гидравлические и энергетические характеристики аппарата промышленного образца, включенного в систему подготовки воды типовой мини-ТЭЦ и произведен сравнительный экономический анализ существующей и модернизированной схем.

## Определение основных характеристик промышленного аппарата диафрагменного электролиза

Исходными данными для расчета электролизных установок являются [50]:

1. Назначение установки (опреснение соленых вод для хозяйственно-питьевых нужд, для промышленных нужд, умягчение пресных вод перед полным обессоливанием, частичное обессоливание сточных вод и др.);

2. Полезная пропускная способность установки по пресной (частично обессоленной) воде  $Q_0$ , м<sup>3</sup>/ч;

3. Характеристика водоисточника (дебит, возможность подачи воды на собственные нужды установки и т.д.);

4. Физико-химический анализ исходной воды, который должен включать в себя значения таких показателей как удельная электрическая проводимость, температура воды, содержание железа и марганца, окисляемость, жесткость общая и карбонатная.

Основной задачей расчета аппарата диафрагменного электролиза является определение напряжения и силы тока, подводимого к электродам, а также площади диафрагмы и их количества. Для проведения проектировочного расчета промышленного аппарата ЭХУ предлагается методика, которая включает в себя следующие расчеты:

- расчет конструктивных и энергетических параметров;
- расчет гидравлических характеристик работы аппарата;
- расчет экологических показателей.

**Расчет конструктивных и энергетических характеристик электролизера [50]:**

Среднее содержание катионов жесткости в камерах электролизера может быть определено по следующей формуле, мг/мг-экв

$$E_c = \frac{C}{C_0}, \quad (5.17)$$

где  $C$  – начальное значение общей жесткости, мг/л;  $C_0$  – начальное значение общей жесткости в анодной (катодной) камере, мг-экв/л.

Количество солей жесткости, удаляемое за 1 час, г-экв/ч

$$S_y = Q_0 \left( C_0 - \frac{C_k}{E_c} \right), \quad (5.18)$$

где  $C_k$  – конечное значение общей жесткости в анодной (катодной) камере электролизера, мг–экв/л.

Количество электричества, которое нужно пропустить через электролизную установку для удаления из воды солей жесткости, А·ч:

$$I \cdot t = \frac{26,8 \cdot S_y}{\eta}, \quad (5.19)$$

где 26,8 – количество ампер-часов, необходимых для переноса 1 г–экв вещества;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время, ч;  $\eta$  – выход по току.

Для отдельной камеры электролизера выход по току (эффективность тока, которая зависит от свойств мембран), может быть определена по формуле:

$$\eta = \frac{26,8 \cdot V(C^H - C^K)}{i \cdot a \cdot b \cdot t}, \quad (5.20)$$

где  $V$  – объем камеры, м<sup>3</sup>;  $C^H$  и  $C^K$  – начальная и конечная концентрации обрабатываемого раствора, г–экв/м<sup>3</sup>,  $a=h$  – высота;  $b$  – ширина, м.

Суммарная площадь мембран, м<sup>2</sup>:

$$F_M = \frac{I \cdot t}{i}, \quad (5.21)$$

где  $i$  – средняя плотность тока, определяемая в ходе эксперимента как среднеарифметическое начальных и конечных значений плотности тока, А/м<sup>2</sup>.

Площадь одной мембраны, м<sup>2</sup>:

$$F_H = K_3 \cdot a \cdot b, \quad (5.22)$$

где  $K_3$  – коэффициент экранирования мембран в зависимости от типа корпусных рамок,  $K_3=0,60-0,80$ .

Число мембран (секций), шт:

$$n = \frac{F_M}{F_H}. \quad (5.23)$$

При проектировании аппарата диафрагменного электролиза необходимо из технологических соображений задаться высотой  $h$  и шириной  $b$  одного электрода, м. Чаще всего они бывают унифицированы и согласно техническим характеристикам [51] производящихся промышленностью электролизных установок высота и ширина электродов колеблется в пределах 0,5–1 м.

Скорость движения исходной воды параллельно электродам, м/с

$$\omega = h / t. \quad (5.24)$$

Длина аппарата диафрагменного электролиза, м

$$L = n \cdot \delta, \quad (5.25)$$

$\delta$  – межэлектродное расстояние, м.

К анодам и катодам подводится электрический ток напряжением  $U$ , В. Суммарный ток, необходимый для инициирования процесса электролиза равен

$$J_{\Sigma} = n \cdot i \cdot b \cdot h, \quad (5.26)$$

Общий расход тока на умягчение воды в электролизере, кВт

$$W_{\text{э}} = \frac{i \cdot F_{\text{H}} \cdot n \cdot U}{1000} \quad (5.27)$$

Расход электроэнергии на подачу воды в электролизный аппарат определяется по следующей формуле, кВт/ч:

$$W_n = \frac{2,72 \cdot H_{\text{H}} \cdot Q}{1000 \cdot \eta_{\text{нас}} \cdot \eta_{\text{д}}}, \quad (5.28)$$

где  $H_{\text{H}}$  – напор, развиваемый насосом, м;

$\eta_{\text{нас}}$  – КПД насоса;

$\eta_{\text{д}}$  – КПД электродвигателя.

Напор, необходимый для перекачивания жидкости, м

$$H_{\text{H}} = \frac{p}{\rho \cdot g} + H_{\Gamma} + h_0, \quad (5.29)$$



где  $p$  – рабочее давление фильтра, Па;  $H_r$  – геометрическая высота, на которую необходимо поднять жидкость, м;  $h_0$  – общая потеря напора на линии подачи воды, м.

Суммарный расход электроэнергии на обработку 1 м<sup>3</sup> воды определяется, кВт/ч

$$W = \frac{W_{\text{э}} + W_{\text{п}}}{Q_0}, \quad (5.30)$$

Расход воды на собственные нужды, м<sup>3</sup>/год

$$Q_{\text{сн}}^{\text{год}} = 365 \cdot Q_{\text{сн}} \cdot n_{\text{пром}}^{\text{год}} + 365 \cdot Q_{\text{от}}, \quad (5.31)$$

где  $n_{\text{пром}}^{\text{год}}$  – количество промывок в сутки;  $Q_{\text{сн}}$  – количество воды для промывки в сутки, м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{от}}$  – потери воды при отстаивании католита и анолита, м<sup>3</sup>.

#### Расчет гидравлических характеристик промышленного аппарата ЭХУ

Расчет гидравлического сопротивления аппаратов, имеющих полое сечение (круглое или прямоугольное), по которым протекает жидкость или газ, рассчитывается по тем же формулам, что и сопротивление трубопроводов [52].

Потери давления ( $\Delta p_{\text{п}}$ , Па) или напора ( $h_{\text{п}}$ , м) на преодоление сопротивления трения и местных сопротивлений в аппарате ЭХУ

$$\Delta p_{\text{п}} = \left( \frac{\lambda \cdot h}{d_{\text{э}}} + \sum \xi \right) \cdot \rho \cdot \omega^2 / 2, \quad (5.32)$$

$$h_{\text{п}} = \left( \frac{\lambda \cdot h}{d_{\text{э}}} + \sum \xi \right) \cdot \omega^2 / 2g, \quad (5.33)$$

где  $\lambda$  – коэффициент трения;  $l$  и  $d_{\text{э}}$  – соответственно высота и эквивалентный диаметр аппарата ЭХУ;  $\sum \xi$  – сумма коэффициентов местных сопротивлений;  $\rho$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;  $\omega$  – скорость течения воды в аппарате, м/с;  $g=9,8$  м/с<sup>2</sup> – ускорение свободного падения.

Для определения режима течения воды в аппарате находим число Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{\omega d_3 \rho}{\mu}, \quad (5.34)$$

где  $\mu$  – вязкость жидкости, Па·с.

Формулы для расчета коэффициента трения  $\lambda$  зависят от режима движения и шероховатости аппарата. При ламинарном режиме ( $\text{Re} \leq 2320$ )

$$\lambda = A / \text{Re}, \quad (5.35)$$

где  $A$  – коэффициент, зависящий от формы сечения диаметра аппарата.

В таблице 5.3. приведены значения коэффициента  $A$  и эквивалентного диаметра  $d_3$  для некоторых сечений [51]:

Таблица 5.3. Коэффициенты  $A$  и  $d_3$  для аппаратов различных сечений

Форма сечения	$A$	$d_3$
Круг диаметром $d$	64	$D$
Квадрат стороной $a$	57	$A$
Кольцо стороной $a$	96	$2a$
Прямоугольник высотой $a$ , шириной $b$ :		
$b \gg a$	96	$2a$
$b/a=10$	85	$1,81a$
$b/a=4$	73	$1,6a$
$b/a=2$	62	$1,3a$

В турбулентном потоке различают три зоны, для которых коэффициент трения  $\lambda$  рассчитывают по разным формулам:

- для зоны гладкого трения ( $2320 < \text{Re} < 10/e$ )

$$\lambda = 0,316 / \text{Re}^{0,25}; \quad (5.36)$$

- для зоны смешанного типа ( $10/e < \text{Re} < 560/e$ )

$$\lambda = 0,11(e + 68 / \text{Re})^{0,25}; \quad (5.37)$$

- для зоны, автомодельной по отношению к  $\text{Re}$  ( $\text{Re} > 560/e$ )

$$\lambda = 0,11e^{0,25}. \quad (5.38)$$

В формулах (5.36)–(5.38)  $e$  – относительная шероховатость поверхности аппарата, которая определяется по следующей формуле:

$$e = \Delta/d_э, \quad (5.39)$$

где  $\Delta$  – абсолютная шероховатость поверхности аппарата (средняя высота выступов на поверхности аппарата – электрода), значения которой приведены в таблице 5.4. [51].

Таблица 5.4. Ориентировочные значения абсолютной шероховатости металлов

Тип материала аппарата	$\Delta$ , мм
Сталь новая	0,006–0,1
Сталь, бывшая в эксплуатации, с незначительной коррозией	0,1–0,2
Сталь старая, загрязненная	0,5–2,0
Чугун новый, керамика	0,35–1,0
Алюминий гладкий	1,4
Латунь, медь и свинец чистый цельнотянутый, стекло	0,015–0,06

Значения коэффициентов местных сопротивлений  $\xi$  в общем случае зависят от вида местного сопротивления и режима движения воды. Ниже приведены наиболее распространенные типы местных сопротивлений и соответствующие значения коэффициентов  $\xi$ .

1. *Вход в аппарат*: с острыми краями –  $\xi = 0,5$ , с закругленными краями –  $\xi = 0,2$ .
2. *Выход из аппарата*:  $\xi = 1$ .

#### Расчет дозы углекислого газа

По результатам экспериментальных и теоретических данных оптимальным условием образования карбоната кальция в катодной камере электролизера является поддержание рН на уровне 11–12 единиц; в анодной камере рН – от 3 до 4 ед.; рН исходной воды должно быть не менее 7 ед., при данном значении рН вся угольная кислота представлена гидрокарбонат-ионами.

По истечении времени обработки воды в электролизере диафрагменного типа вся угольная кислота в катодной камере согласно экспериментальным данным представлена в основном карбонат-ионами, причем по истечении времени пребывания воды в аппарате концентрация кальция в 2 раза выше, чем в исходной воде. Таким образом, содержание карбонат-ионов  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$  в обработанной воде должно быть эквивалентно содержанию ионов кальция в катодной камере электролизера для полного осаждения карбоната кальция.

С учетом вышесказанного дозу углекислого газа  $\text{CO}_2$  (ммоль/л) можно определить:

$$C_{\text{CO}_2} = 2C_{\text{Ca}^{2+}} - C_{\text{HCO}_3^-} \quad (5.40)$$

где  $C_{\text{Ca}^{2+}}$  – концентрация кальция в исходной воде, ммоль/л;  $C_{\text{HCO}_3^-}$  – концентрация гидрокарбонат-ионов в исходной воде, ммоль/л.

Для дозирования углекислоты в воду в схеме водоподготовки необходимо предусмотреть сатурирующую установку, массовая доля углекислоты в которой поддерживается на уровне 0,3%.

#### Расчет объема газа в приэлектродных камерах

Объем газа в  $\text{м}^3$  рассчитываем согласно уравнению Менделеева-Клайперона

$$V = \frac{nRT}{P}, \quad (5.41)$$

где  $n$  – число молей выделившегося газа;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $P$  – давление.

Для катодной камеры с учетом растворимости газов в воде, для водорода можно записать:

$$V_{\text{H}_2} = 2 \left( 1,26 \cdot 10^{-7} \cdot i \cdot S_{\text{эл}} \frac{h}{U} - 1,82 \cdot 10^{-6} \right), \quad (5.42)$$

где  $S_{\text{эл}}$  – площадь электрода,  $\text{м}^2$ .

В анодной камере при времени пребывания воды в аппарате 230 сек по условиям эксперимента выделяется преимущественно углекислый газ ( $C_{\text{CO}_2}^*$ , ммоль/л), т.к. значение рН анолита изменяется в пределах от 3 до 4 ед.

Тогда, можно записать:

$$C_{\text{CO}_2}^* = C_{\text{CO}_2} + C_{\text{HCO}_3^-} \quad (5.43)$$

где  $C_{\text{HCO}_3^-}$  – концентрация гидрокарбонат-ионов в исходной воде, ммоль/л;

$C_{\text{CO}_2}$  – концентрация углекислого газа, дозируемая в исходную воду, ммоль/л.

Тогда

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{C_{\text{CO}_2}^* RT}{P} \quad (5.44)$$

Важно отметить, что предел взрывоопасности водородно-воздушной смеси составляет от 4 до 74 % [50].

Минимальное время  $\tau_{\text{min}}$  для образования взрывоопасной смеси для здания объемом  $V_{\text{зд}}$  можно определить как:

$$\tau_{\text{min}} = \frac{V_{\text{зд}}}{V_{\text{H}_2}} \quad (5.45)$$

### 5.5. Разработка технологии электрообработки воды для мини-ТЭЦ

В настоящее время существует положительный опыт внедрения в системы водоподготовки различных энергетических объектов электрохимических технологий обработки воды.

Важно отметить, что рассмотренные выше установки электрохимического умягчения воды, как правило, используются в системах водоподготовки котлов малой (с теплопроизводительностью равной или ниже 4,6–7,6 МВт или 10 т/ч) и средней производительности (от 11 до 58 МВт или от 16 до 75 т/ч) [53].

Таблица 5.5. Нормы качества питательной воды для энерготехнологических котлов и котлов-утилизаторов с рабочим давлением пара до 5 МПа (50 кгс/см<sup>2</sup>)

Показатель	Рабочее давление, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )				
	0,9 (9)		1,4 (14)		4 (40) и 5 (50)
	Температура греющего газа (расчетная), °С				
	До 1200 включительно	До 1200 включительн	Свыше 1200	До 1200 включительн	Свыше 1200
Прозрачность по шрифту, см, не менее	$\frac{30^{13}}{20}$	$\frac{40^{13}}{30}$	о	о	40

Продолжение табл. 5.5.

Общая жесткость, мкг·эquiv/кг	$\frac{40^{13}}{70}$	$\frac{20^{14}}{50}$	15	10	5
Содержание соединений железа (в пересчете на Fe), мкг/кг	Не нормируется		150	100	50 <sup>3</sup>
Содержание растворенного кислорода:					
а) для котлов с чугунным экономайзером или без экономайзера, мкг/кг;	150	100	50	50	30
б) для котлов со стальным экономайзером, мкг/кг	50	30	30	30	20
Значение pH при 25°C	Не менее 8,5 <sup>16</sup>				
Содержание нефтепродуктов, мг/кг	5	3	2	1	0,3

<sup>13</sup> В числителе указано значение для водотрубных, в знаменателе - для газотрубных котлов.

<sup>14</sup> Для водотрубных котлов с рабочим давлением пара 1,8 МПа (18 кгс/см<sup>2</sup>) жесткость не должна быть более 15 мкг·эquiv/кг.

<sup>15</sup> Допускается увеличение содержания соединений железа до 100 мкг/кг при условии применения методов реагентной обработки воды, уменьшающих интенсивность накипеобразования за счет перевода соединений железа в раствор, при этом должны соблюдаться согласованные с Госгортехнадзором России нормативы по допустимому количеству отложений на внутренней поверхности парогенерирующих труб. Заключение о возможности указанного увеличения содержания соединений железа в питательной воде дается специализированной научно-исследовательской организацией.

<sup>16</sup> Верхнее значение величины pH устанавливается не более 9,5 в зависимости от материалов, применяемых в оборудовании пароконденсатного тракта.

Качество питательной воды для таких котлов должно соответствовать нормам, указанным в Правилах устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов ПБ 10-574-03, представленным далее в табл. 5.5.

Как было отмечено ранее, система подготовки воды на малых объектах теплоэнергетики включает двухступенчатое натрий катионирование. Первая ступень умягчает воду до жесткости 100 мкг–эquiv/кг (0,1 мг–эquiv/л), вторая – до 10 мкг–эquiv/кг (0,01 мг–эquiv/л).

Экспериментальные данные позволяют рекомендовать технологию с аппаратом диафрагменного электролиза и дозированием в исходную воду углекислого газа в качестве первой ступени водоподготовки.

При разработке систем водоподготовки с электролизной установкой и предварительным насыщением исходной воды углекислотой, необходимо определить требования к качеству обрабатываемой воды, требования к основному и вспомогательному оборудованию, к компоновке электролизера, а также к технологическому режиму и контролю за ведением процесса.

Согласно нормативной документации [54] вода, поступающая на электролизные установки должна иметь показатели, указанные в таблице 5.6.

Таблица 5.6. Требования к качеству воды, поступающей на электролизные установки

Показатель	Величина
Общее солесодержание, г/дм <sup>3</sup> , не более	2,5
Жесткость общая <sup>*</sup> , мг-экв/дм <sup>3</sup> , не более	10
Жесткость карбонатная <sup>*</sup> , мг-экв/дм <sup>3</sup> , не более	1
Соединения железа, мг/ дм <sup>3</sup> , не более	0,1
Соединения марганца, мг/ дм <sup>3</sup> , не более	0,05
Перманганатная окисляемость, мгО <sub>2</sub> / дм <sup>3</sup> , не более	8
рН, не более	9
Содержание активного хлора	Отс.
Температура, °С	15÷35

<sup>\*</sup> в электролизерах с использованием тканевых диафрагм данный показатель не нормируется

Представленные в таблице 5.6. данные справедливы лишь для электролизных систем с ионообменными мембранами. В зависимости от типа используемой мембраны или диафрагмы требования к качеству исходной воды могут корректироваться.

Так как анолит в процессе электрохимического умягчения имеет рН 3–4 ед, католит – 11–12, то обеспечение необходимого рН достигается за счет их смешения после отстаивания. Данная технология подробно описана в работах [4, 55], согласно которой смешение католита и анолита в равных объемах позволяет получить умягченную воду с рН 7,2 – 8 ед.

Исходная вода до поступления в электролизную установку подвергается газации. Насыщения воды углекислотой в зависимости от начальных значений рН, концентрации кальция и карбонат-ионов, возможно добиться за счет ее

подачи в сатурирующую установку. Для сокращения затрат электроэнергии на перекачивание воды необходимой производительности насыщению можно подвергать лишь ее часть при большей степени газации и осуществлять впрыск в основной объем перед подачей в электролизную установку посредством насоса или вентиля с расходомерами на подаче.

Экспериментальные исследования по содержанию в обработанной воде углекислого газа, свободной и связанной щелочностей показали, что при правильном выборе дозы углекислого газа в анолите (рН менее 4 ед.) содержание углекислоты равно нулю, в католите (рН 11–12 ед.) после отстаивания вся угольная кислота представлена гидрокарбонат ионами.

В процессе обработки воды, насыщенной углекислотой, в анодной камере происходит выделение преимущественно углекислого газа. Поэтому верхние точки резервуаров анолита и католита должны иметь выход в атмосферу, а незаполненный объем бака должен вентилироваться, чтобы исключить образование взрывоопасных концентраций воздушных систем. В местах возможного скопления воздуха в магистральных трубопроводах должны быть установлены воздушники.

Для повышения эффективности удаления загрязняющих примесей в качестве предочистки используют систему механических фильтров и сетчатые ловушки, которые должны обеспечивать удаление из воды грубодисперсных примесей, а также продуктов истирания зернистой загрузки механических фильтров.

Для обеспечения непрерывной работы водоподготовительной установки в случае остановов электролизной установки в схеме должно быть предусмотрено байпасирование потока исходной воды и дополнительный электролизный модуль для обеспечения необходимой производительности. Кроме того, следует предусмотреть накопительные емкости анолита и католита, а также бак исходной воды, которые должны быть гуммированы.

Конструкция электролизного аппарата должна обеспечивать периодическую разборку пакета диафрагм для визуального осмотра состояния ячеек модуля, удаления загрязнений и замены в случае необходимости отдельных мембран и прокладок.

Система должна быть оборудована баками для периодических промывок модулей без их разборки, объем которых должен быть определен из расчета приготовления  $0,5 \text{ м}^3$  промывочного раствора на один модуль. Для удаления взвешенных загрязнений бак должен иметь коническое днище. Защитное покрытие баков не должно разрушаться, а насосы, трубопроводы и арматура не должны корродировать. Кроме того, вспомогательное оборудование, трубопроводы, арматура, насосы должны иметь надежное антикоррозионное покрытие или выполняться из некорродирующих материалов.



В каждой из магистралей гидравлической схемы должны быть предусмотрены основной и резервный насосы. Учитывая перепад давления в ловушках, фильтрах и других элементах схемы, давление на напоре насосов должно быть не менее 0,6 МПа.

Для электропитания электролизных установок предусматривают выпрямительные устройства, которые могут регулировать выходное напряжение и должны соответствовать паспортным данным применяемых электролизных установок.

Электролизные аппараты, насосы, фильтры тонкой очистки, оборудование для промывки модулей, площадка для осмотра и ремонта установок, вентиляцию и т.д. следует размещать внутри одноэтажного здания со встроенными технологическими этажерками.

Вне здания, в непосредственной близости к насосам, устанавливается баковое хозяйство с декарбонизаторами.

Насосы устанавливают в отдельном помещении для уменьшения уровня шума, вибрации и улучшения условий труда обслуживающего персонала.

Компоновка электролизных установок должна исключать попадание воды в кабельные каналы, распределительные устройства и другое электрооборудование.

Должен быть предусмотрен автоматический дистанционный контроль и регистрация следующих параметров исходной воды, анолита и католита на выходе из установки: расходы; давление (в коллекторе исходной воды, в коллекторе анолита и католита, на всасах и напорах всех насосов установки); температура; напряжение; общая жесткость; рН; содержание водорода в атмосфере помещения электролизной установки, в воздушном пространстве бака концентрата.

Для уменьшения отложений труднорастворимых соединений на поверхности мембран необходимо проводить периодическую переполусовку электродов. Электролизные аппараты устанавливаются в помещении с температурой от 10 до 40°С и относительной влажностью до 95 %.

Конструкция потолков должна исключать замкнутые объемы. Верхние точки помещений должны иметь вентиляционные отверстия, сообщающиеся с атмосферой. Воздух для систем приточной вентиляции следует забирать за пределами помещений электролизных установок, фильтровального зала и реагентного хозяйства.

С учетом вышеперечисленных требований система подготовки воды с установкой диафрагменного электролиза и предварительным насыщением воды углекислотой будет выглядеть, как представлено на рис. 5.13. Важно отметить, что исходная вода должна соответствовать требованиям, представленным в таблице 5.6.

Исходная вода 1 после механических фильтров частично направляется в сатурирующую установку 2, где происходит насыщение воды углекислотой. 3 – линия подачи углекислого газа в сатуратор.

С помощью расходомеров регулируется подача газированной воды в основной объем, смешение двух потоков происходит за счет установленного в системе турбулизатора 4. Расход воды регулируется и контролируется вентилями и расходомерами 5 соответственно. Далее поток воды направляется в диафрагменный электролизер 8. Для подвода к электролизеру напряжения используется токовый выпрямитель 6. Для удаления газов, выделяющихся при электролизе воды, насыщенной углекислотой, предусмотрена вытяжная установка 7. После обработки воды в аппарате диафрагменного электролиза с помощью насосов 9 анолит 10 и католит 12 поступают в отстойники 11 и 13 соответственно. Далее католит и анолит проходят через скорый механический фильтр 14 для удаления взвешенных веществ и направляются в накопительную емкость 16. Контроль pH производится с помощью pH-метра 15. Затем смешенные анолит и католит с помощью насоса подается на натрий-катионитовые фильтры II ступени – 17. 18 – бак приготовления солевого раствора, 19 – фильтр солевого раствора. Поток умягченной воды 20 направляется в подогреватель 21, после которого поступает в котел.

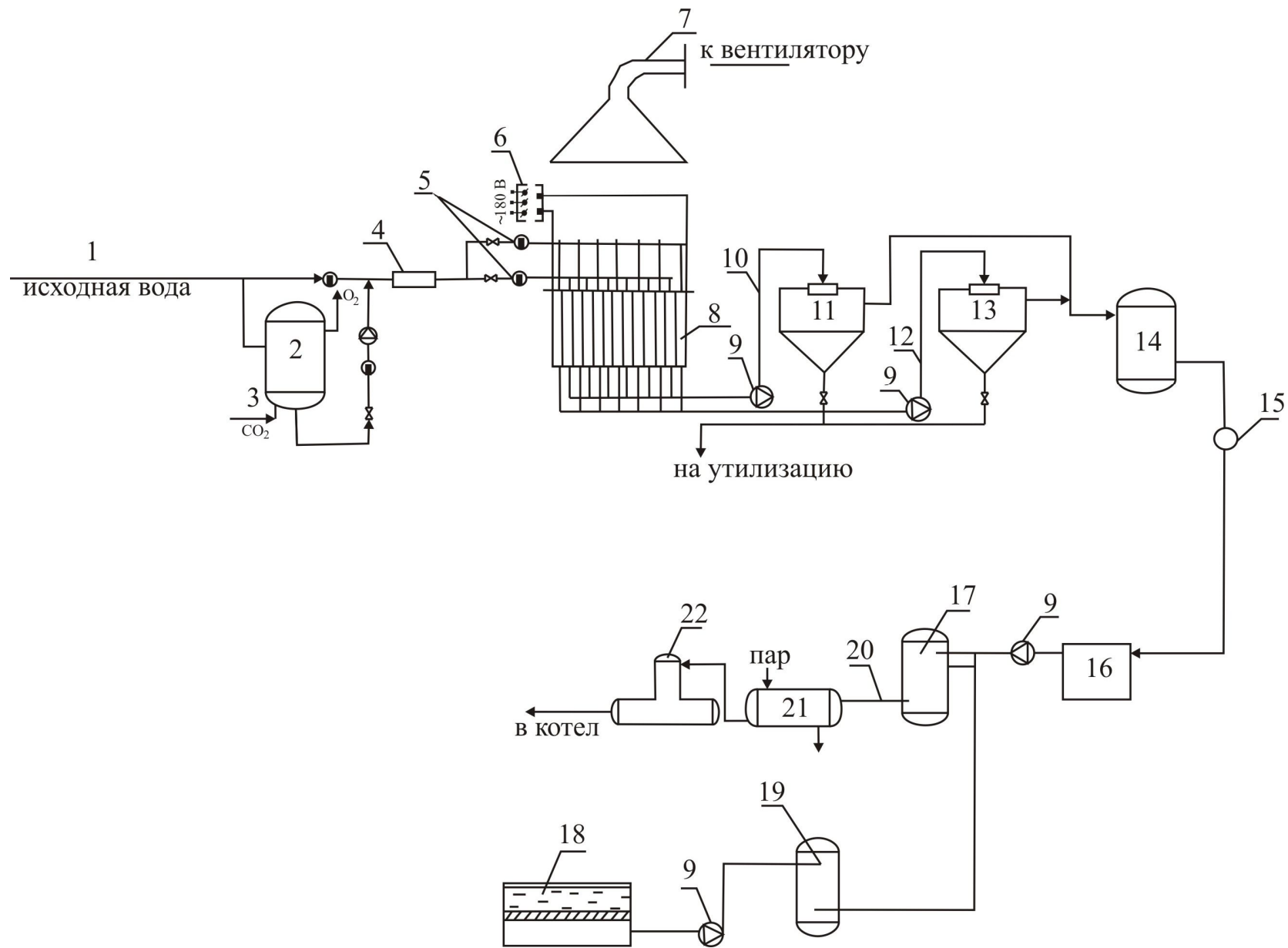


Рис. 5.13. Схема водоподготовки с установкой диафрагменного электролиза и предварительным насыщением воды углекислотой

## 5.6. Модернизация схемы водоподготовки на типовой мини-ТЭЦ

Для оценки энергетических, эксплуатационных и капитальных затрат установки диафрагменного электролиза с предварительным насыщением воды углекислотой (рис. 5.14.) в схеме водоподготовки было проведено сравнение данных показателей с системой подготовки воды энергетического объекта. Сравнительная оценка будет производиться по следующим показателям:

- габаритные размеры;
- удельный расход электроэнергии;
- расход воды на собственные нужды;
- расход реагентов.

Мини-ТЭЦ выбрана стационарная мощностью по пару – 50 т/ч, по электричеству – 6МВт. Она оборудована паровым котлом марки Е-50-3,9-440ГМА и противодавленческой турбиной марки Р-6-35/5М. Абсолютное давление пара – 39 МПа, температура перегретого пара – 440°С.

Обеспечить работу котла без повреждений и снижения его экономичности, вызванных образованием шлама, накипных отложений и коррозией металла, а также получение пара требуемого качества при наименьших потерях тепла с продувочной водой позволяет водно-химический режим. Соли, растворенные в питательной химически очищенной воде, попадая в котел, постепенно по мере испарения воды, накапливаются в котловой воде. Быстрое нарастание концентрации солей в котловой воде недопустимо, так как приводит к увеличению солесодержания пара и способствует вспениванию воды и еще большему увеличению капельного уноса. Из-за высокого солесодержания котловой воды даже небольшая влажность насыщенного пара ухудшает его качество.

Качество насыщенного пара определяется технологическими требованиями его потребителя. Влажность пара не должна превышать 1 %. При большом уносе котловой воды паром могут возникать гидравлические удары в трубопроводах. Увеличение солесодержания котловой воды ведет к уносу солей в паропровод, где возможно нарушение нормальной работы приборов регулирования и контроля, запорной арматуры.

Накопление солей в котловой воде предотвращают путем вывода котловой воды – продувки. Особенно велики потери тепла и воды с продувкой, если конденсат пара не возвращается его потребителями, и котлы питаются химически очищенной водой с высоким солесодержанием.

Подготовка исходной и питательной воды в котельной осуществляется четырьмя натрий-катионитными установками и одним деаэратором

атмосферного типа ДА. Котел с двумя ступенями испарения и пробоотборными точками.

Регулирование качества котловой воды осуществляется путем продувок котла. Для удаления грубодисперсного шлама, оседающего в нижних коллекторах, барабанах котла или контурах с вялой циркуляцией воды, проводится периодическая продувка из нижних точек котла. Более полное удаление шлама обеспечивается большей интенсивностью продувки, при обязательном условии существенно не нарушать при этом циркуляцию на данном участке котла и не снижать уровень воды в котле ниже допустимых пределов. Открытие продувочных вентилей производится не более, чем на 30 сек, включая время открытия и закрытия при наблюдении за уровнем в котле.

Одновременная продувка нескольких точек не допускается.

При производстве периодической продувки продолжительное время солесодержание котловой воды изменяется от предельно-допустимого – перед продувкой, до значительно пониженного – после продувки. Среднее солесодержание при этом получается значительно ниже нормы, что не экономично.

Кратковременная периодическая продувка проводится не реже одного раза в смену, не зависимо от осуществления непрерывной продувки, дополнительная (продолжительная) продувка - в зависимости от результатов анализа котловой воды по указанию лаборанта.

Непрерывная продувка обеспечивает необходимую чистоту пара, поддерживая определенный солевой состав котловой воды, и предупреждает капельный унос. Основное загрязнение пара растворимыми солями происходит за счет уноса капель воды в момент, когда лопаются пузырьки воды и происходит вспенивание котловой воды из-за присутствия в ней растворенных солей.

Каждый процент продувки котла понижает его КПД на 0,15–0,25 % из-за потери потенциала продувочной воды. Оптимальный расход продувочной воды устанавливается с помощью сепаратора непрерывной продувки: чем ниже давление пара в расширителях, тем больше в них выделяется пара и больше получается конденсата пара.

Теплоту непрерывной продувки и продувочную воду целесообразно использовать для подпитки закрытой теплосети; для подогрева исходной воды или химочищенной воды; для растворения соли на ВПУ и для других технологических нужд.

Режимная карта составлена на основании РД 10-179-98 «Методические указания по разработке инструкций и режимных карт по эксплуатации

установок докотловой обработки воды и по ведению водно-химического режима паровых и водогрейных котлов».

Таблица 5.7. Режимная карта ВХР парового котла Е-50-3,9-440ГМА

Наименование показателей	Нормативные значения	Рабочие значения
<b>1. Заданные параметры</b>		
1.1. Паропроизводительность, т/ч	50	50
1.2. Рабочее давление пара (избыточное) МПа (кгс/с <sup>2</sup> ), не более	39	37
1.3. Накипь, отложения на поверхности нагрева, не более, г/м <sup>3</sup>	5	–
<b>2. Регулируемые параметры</b>		
2.1. Периодическая продувка:		
Периодичность, раз в сутки		4
Продолжительность, с	–	90
2.2. Уровень в барабане (поддерживается автоматически), мм	±90	±15
<b>3. Контролируемые параметры</b>		
3.1. Качество котловой воды первой ступени испарения (солевого отсека) солесодержания, мг/л	Не более 3000	Мин 1500 Макс 2000
3.2. Щелочность общая, моль/л (мг–экв/л)	Не более 40	15–20
3.3. Относительная щелочность котловой воды, %	Не более 50%	28%
<b>4. Условия работы котла</b>		
4.1. Прозрачность по шрифту, см	Не менее 40	40
4.2. Жесткость общая, моль/л (мкг–экв/л)	15	5–10
4.3. Солесодержание, мг/л	–	300
4.4. Щелочность общая, моль/л (мг–экв/л)	–	2,5
4.5. Содержание растворенного кислорода, мкг/кг	50	20

Химический контроль и корректировка режимов работы котла должны выполняться по анализам, производимым согласно графику химического контроля, периодической продувки и норм качества котловой воды. Качество

химически очищенной воды в объеме катионитной обработки воды (без газоудаления) отвечает требованиям ГОСТ 209.95 – 75, качество подпиточной воды в объеме катионитной обработки воды (без газоудаления) – требованиям ОСТ 24.030.47 – 75.

На рис. 5.14. представлена схема производства пара и электрической энергии на мини-ТЭЦ.

Согласно схеме, вода с водозабора после коагуляции I подается на аппарат магнитной обработки (АМО) 1, после которого поступает на подогреватели сырой воды 2 для улучшения процесса известкования.

В качестве коагулянта используется оксихлорид алюминия, годовой расход которого составляет 50 тонн. Проходя через воздушник 3, подогретая вода подается на осветлитель 4, затем осветленная вода II – на механические фильтры 5, после которых предварительно очищенная вода (III) идет в промежуточный бак 6.

С помощью перекачивающего насоса 7 вода поступает на натрий–катионитные фильтры I и II ступеней 8. Предварительно очищенная вода собирается в промежуточных баках и с помощью перекачивающих насосов подается на двухступенчатое натрий–катионирование. Основная часть химочищенной воды IV подается в подогреватель ХОВ 9, где нагревается паром 0,2 атм от РУ до температуры 65–70°C, и далее в деаэратор 10, после которого питательная вода VI поступает в котел 11. Пар VII подается на турбину 12 и в основные цеха.

Подогрев воды в подогревателях осуществляется за счет подвода греющего пара 13, в результате образуется конденсат греющего пара 14. 15 – ввод известкового молока.

Вода после коагуляции поступает на мини-ТЭЦ в количестве 60 м<sup>3</sup>/ч; 10 м<sup>3</sup>/ч приходится на питьевое водоснабжение предприятия. В таблице 5.8. представлены приблизительные физико-химические показатели питьевой воды с водозабора и после коагуляции.

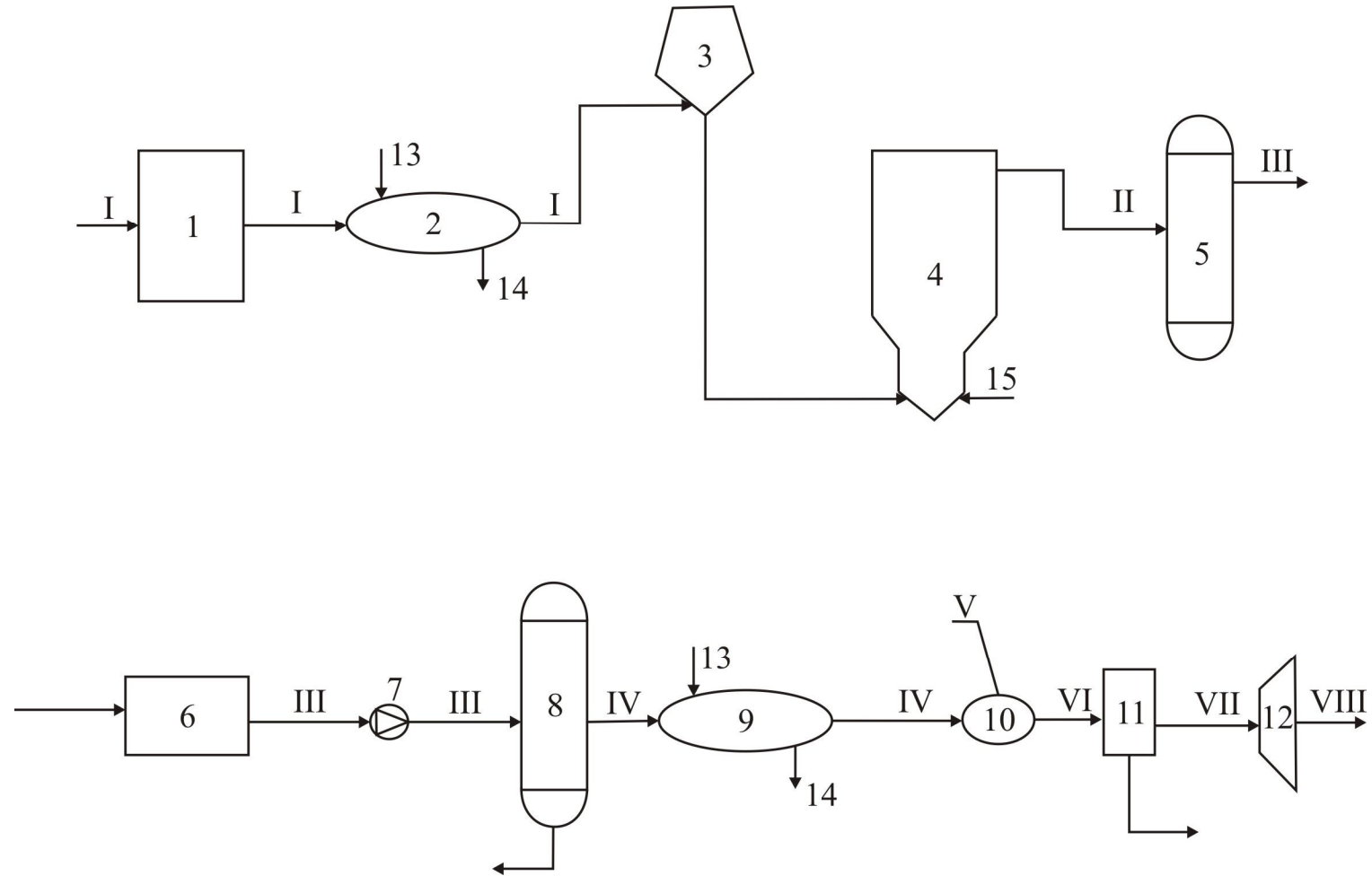


Рис. 5.14. Принципиальная схема производства пара и электроэнергии на предприятии, имеющем мини-ТЭЦ



Таблица 5.8. Физико-химические показатели питьевой воды с водозабора и после коагуляции

№	Наименование показателей	Единицы измерений	Волжская вода	Коагулированная вода
1	Запах при температуре $t=20^{\circ}\text{C}$ и $60^{\circ}\text{C}$	Баллы	0	1
2	Вкус, привкус при $t=20^{\circ}\text{C}$	Баллы	0	0
3	Прозрачность	См	52	60
4	Хлор связанный	мг/л	0	0,7
5	Хлор свободный	мг/л	0	0,013
6	Цветность	Градусы	43	20
7	Водородный показатель рН	рН	7,5	7,3
8	Щелочность	мг-экв/л	1,5	1,35
9	Кальций	мг/л	68,3	68,3
10	Магний	мг/л	9,62	9,62
11	Жесткость	мг-экв/л	4,2	4,2
12	Мутность	мг/л	0,9	0,53
13	Нитраты	мг/л	5,4	4,3
14	Сульфаты	мг/л	55,2	57,6
15	Медь	мг/л	0	0
16	Хлориды	мг/л	9,04	10,39
17	Сухой остаток	мг/л	290,0	288,0
18	Окисляемость	мг/л	7,0	5,0
19	Железо	мг/л	0,01	0,01
20	Алюминий	мг/л	0	0,2
21	ОМЧ	КОЕ в 1 мл	1	Отс.
22	ОКБ в 100 мл воды	КОЕ в 100 мл	Отс.	Отс.
23	ТКБ в 100 мл воды	КОЕ в 100 мл	Отс.	Отс.

Схема подготовки воды для паровых котлов марки ДЕ-25-15-300ГМ мини-ТЭЦ представлена на рис. 5.15, где 1 – АМО, 2 – подогреватель, 3 – оборудование для проведения процесса коагуляции, 4 – бак для коагуляции, 5 –

осветлитель, 6 – скорый механический фильтр, 7 – накопительная емкость, 8 – насос, 9,12 – натрий–катионитовые фильтры I и II ступеней, 10 – фильтр раствора соли, 11 – солевой бак, 13 – механический фильтр, предназначенный для предотвращения попадания в умягченную воду катионита; 14 – промежуточная емкость; 15 – деаэратор, 16 – котел, 17 – турбина.

Как было отмечено ранее, замена первой ступени натрий-катионитовых фильтров на технологию водоподготовки с аппаратом диафрагменного электролиза, описанную выше, с последующим фильтрованием на второй ступени натрий-катионитовых фильтров, позволит получить качество воды, удовлетворяющее нормам качества для котлов марки Е-50-3,9-440ГМА.

Качество воды с волжского водозабора (табл. 5.8) соответствует требованиям к качеству воды, поступающей на электролизер (табл. 5.6). Поэтому коагуляцию и известкование в системе водоподготовки с аппаратом диафрагменного электролизера возможно исключить, оставив оборудование для их проведения на паводковый период.

Таким образом, технология подготовки воды с аппаратом диафрагменного электролиза на мини-ТЭЦ с предварительным насыщением воды углекислотой представлена на рис. 5.16, где 1 – механический скорый фильтр; 2 – промежуточный бак (накопительный); 3 – насос; 4 – сатурирующая установка; 5 – подвод углекислоты; 6 – турбулизатор; 7 – расходомеры; 8 – токовый выпрямитель; 9 – электролизер; 10 – вытяжная система; 11 – насос; 12 – анолит, 13 – отстойник анолита; 14 – католит; 15 – отстойник католита; 16 – механический фильтр; 17 – рН–метр; 18 – накопительный бак; 19 – натрий–катионитовый фильтр II ступени; 20 – умягченная вода; 21 – теплообменник; 22 – деаэратор; 23 – котел; 24 – турбина; 25 – фильтр солевого раствора; 26 – бак для приготовления солевого раствора.

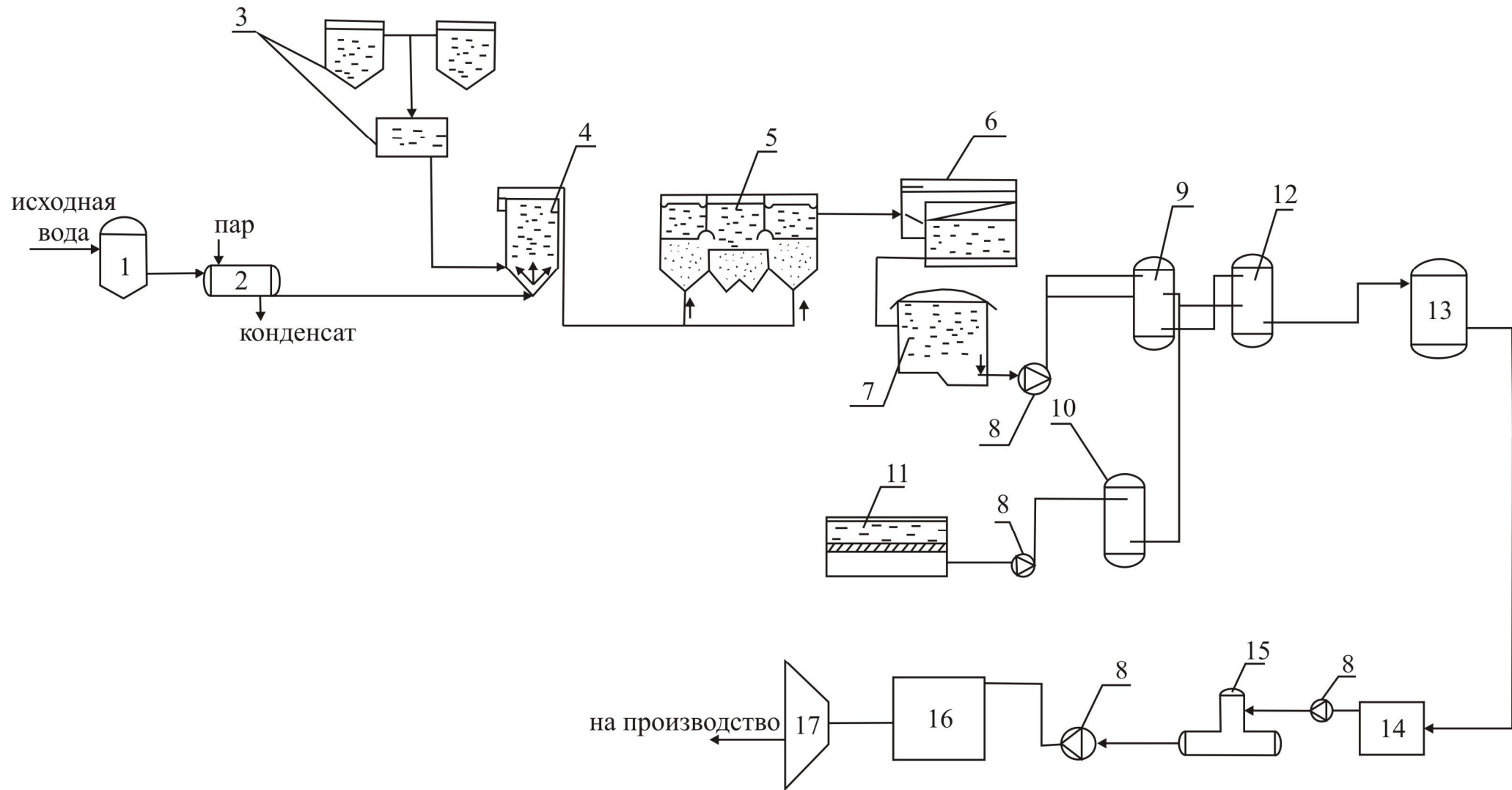


Рис. 5.15. Схема подготовки воды для паровых котлов марки Е-50-3,9-440ГМА

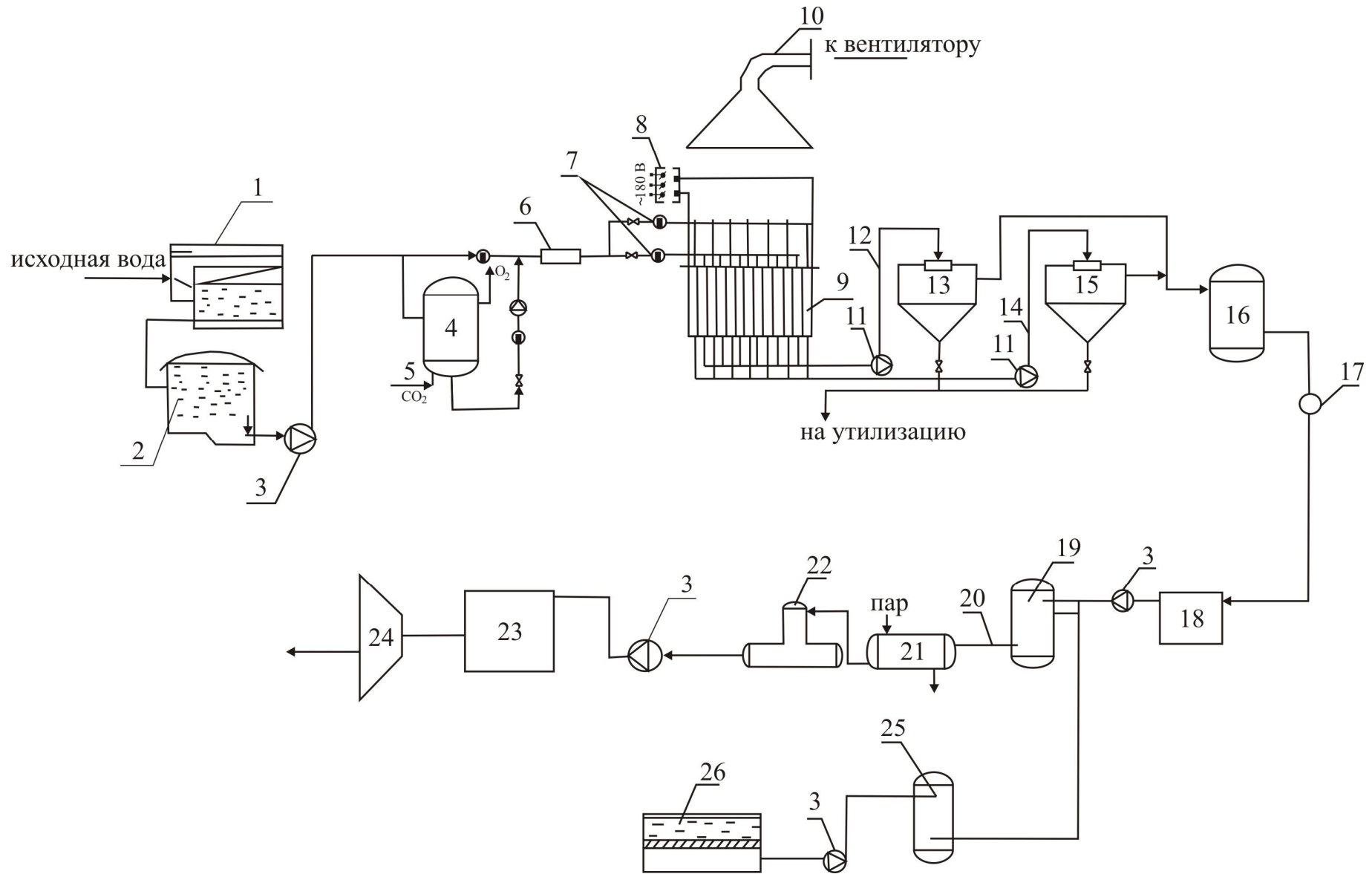


Рис. 5.16. Схема подготовки воды для паровых котлов марки Е-50-3,9-440ГМА с использованием аппарата диафрагменного электролиза и предварительным насыщением воды углекислотой

Согласно данной схемы вновь вводимым оборудованием являются сатурирующая установка и электролизер диафрагменного типа. В качестве отстойников католита и анолита может быть использовано незадействованное оборудование существующей схемы.

Как было отмечено ранее, сравнение двух систем подготовки воды (рис. 5.15 и 5.16) в первую очередь необходимо проводить по эксплуатационным расходам, которые включают расход электроэнергии, расход воды на собственные нужды, расход реагентов. Причем для модернизированной схемы важно определить данные показатели лишь для вновь вводимого оборудования.

В работе [56] представлены расчетные данные аппарата диафрагменного электролиза, определен расход углекислоты в зависимости от качества исходной воды. Для обеспечения производительности  $Q_{CO_2}$  выбрана сатурирующая установка марки СА-10000 (производительность  $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ ). Основные данные представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9. Годовые эксплуатационные расходы водоподготовительной установки с аппаратом диафрагменного электролиза и предварительным насыщением воды углекислотой

№	Показатель	Значение
1	Габариты установки, $b \times L \times h$ , м <sup>3</sup>	$2 \times 6,56 \times 0,5^*$
2	Расход воды на собственные нужды в год, м <sup>3</sup> /год	759,2
3	Годовой расход электроэнергии на электролизер и насос для перекачивания жидкости, МВт	1984,823
4	Годовой расход электроэнергии на сатураторе, МВт	85,848
5	Годовой расход углекислоты, т/год	14,6

\* При модульном исполнении габариты установки  $2 \times 2,5 \times 2,2$  (при межмодульном расстоянии 0,5 м).

Энергетическая составляющая для существующей схемы подготовки воды с двухступенчатым натрий–катионированием будет складываться из мощности следующего оборудования: перекачивающий насос на подачу воды на коагуляцию; насос–дозатор коагулянта; насосы на подачу воды на натрий–катионитные фильтры; насос–дозатор солевого раствора.

Эксплуатационные характеристики существующей схемы водоподготовки представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10. Годовые эксплуатационные характеристики существующей схемы водоподготовки мини-ТЭЦ

№	Показатель	Значение
1	Габариты установки, $b \times L \times h$ , м <sup>3</sup>	3×3×5
2	Расход воды на собственные нужды в год, м <sup>3</sup> /год	43383,9
3	Годовой расход электроэнергии при использовании коагуляции и первой ступени натрий-катионитового фильтра, МВт	560
4	Годовой расход хлорида натрия на первой ступени натрийкатионитового фильтра, т/год	260
5	Годовой расход коагулянта, т/год	50
6	Годовой расход катионита на досыпку фильтра, т/год	4,27

На основе полученных в ходе расчетов данных и эксплуатационных данных, была проведена технико-экономическая оценка существующей и модернизированной схемы водоподготовки мини-ТЭЦ.

### 5.7. Технико–экономическая оценка модернизированной и существующей схем подготовки воды на мини-ТЭЦ

Целесообразность внедрения электролизной технологии с предварительным насыщением воды углекислотой в систему водоподготовки базируется на высокой экономической и экологической эффективности затрат по сравнению с традиционными [57, 58].

Основными критериями эффективности разработки и внедрения процесса электрохимического умягчения воды являются:

- снижение капитальных вложений на строительство и реконструкцию существующих систем.
- фактическое ресурсосбережение, экономия материалов, реагентов, топлива и электроэнергии, а также трудозатрат;
- предотвращение ущерба от загрязнения окружающей среды [50].

Экономическое обоснование инженерных мероприятий по охране водных ресурсов от загрязнений может быть связано с определением предотвращающего ущерба, который наносится окружающей среде попаданием сточных вод от регенерации фильтров (хлорсодержащие стоки) в водоисточник. Экономический ущерб от загрязнения водных ресурсов можно выразить суммой капитальных и текущих затрат, поэтому в качестве критерия оценки ущерба используют приведенные затраты.

Приведенные затраты (П), представляющие собой сумму текущих (эксплуатационных) затрат (С) единовременных капитальных вложений (К), сведенных к одинаковой годовой закономерности в соответствии с установленным нормативным коэффициентом эффективности  $E_H=0,12$ , определяются по формуле:

$$П = С + E_H \cdot К. \quad (5.46)$$

Капитальные вложения на внедрение электролизного (первый вариант) вместо существующего реагентного (второй вариант) метода подготовки воды составляют:

$$К = К_{об} + К_{тр} + К_{мп}, \quad (5.47)$$

где  $К_{об}$  – стоимость оборудования;  $К_{тр}$  – стоимость трубопроводов (2 % от стоимости оборудования);  $К_{мп}$  – монтажные работы (20 % от  $К_{тр}$ ).

$$К = 1,22 \cdot К_{об}.$$

Текущие эксплуатационные расходы в год определяются по формуле:

$$С = С_a + С_p + С_{эH} + С_m + С_{реaг} + С_{пр} + С_{воды}^{сH}, \quad (5.48)$$

где  $С_a$  – амортизация на оборудование (6 %);  $С_p$  – текущий ремонт оборудования (18 %);  $С_{эH}$  – стоимость электроэнергии (при модернизации схемы водоподготовки складывается из мощности декарбонизатора, насоса, сатуратора, электролизера);  $С_m$  – стоимость материалов (мембран и электродов – в электролизере, катионита на досыпку для натрий-катионитовый фильтров);  $С_{реaг}$  – стоимость реагентов;  $С_{пр}$  – прочие расходы (27 % от  $С_a + С_p$ );  $С_{воды}^{сH}$  – стоимость воды на собственные нужды установки.

В зависимости от сложности аппаратного оформления текущие эксплуатационные затраты могут дополняться.

Эколого-экономическая оценка годового ущерба (тыс. руб) от годичного сброса загрязняющих веществ определяются по формуле:

$$Y = y \cdot s \cdot \sum_1^n A \cdot m, \quad (5.49)$$

где  $y$  – плата за выбросы;  $s$  – экологический коэффициент (1,35);  $A$  – показатель относительной опасности сброса в водоем, усл. т/т по определенному виду ионов. Численное значение показателя  $A$  для каждого загрязняющего вещества обратно пропорционально допустимой концентрации вещества в водных объектах рыбохозяйственного назначения.

$$\text{Для ионов } \text{Cl}^- \quad A = \frac{1}{300} = 0,003 \text{ усл. т/т [59].}$$

Срок окупаемости установки можно определить, исходя из фактического ресурсосбережения:

$$B = C_1 : P. \quad (5.50)$$

Для схемы с использованием аппарата диафрагменного электролиза (рис. 5.16) стоимость оборудования представлена в таблице 5.11.

Таблица 5.11. Стоимость вновь вводимого оборудования в схему подготовки воды мини-ТЭЦ

Наименование оборудования	Кол-во, шт	Сметная стоимость, тыс. руб	
		Оборудования	Общая
Электролизер (заказ)	1	1050	1050
Сатуратор	1	500	500
Выпрямитель токовый ТВР 1-1600/12Т-ОУХЛ4	1	323,025	323,025
ИТОГО:			$K_{об}=1873,025$

Сравнительный анализ себестоимости  $1 \text{ м}^3$  умягченной воды до и после модернизации схемы ВПУ мини-ТЭЦ относительно приведенных затрат показал, что при существующей схеме подготовки себестоимость очищенной воды составляет 29,9 руб.; при модернизированной – 25 руб.

В таблице 5.12. представлены основные показатели экономической эффективности при сравнении традиционной и модернизированной схем подготовки воды на мини-ТЭЦ.



Таблица 5.12. Основные показатели экономической эффективности

Показатель экономической эффективности	Обозначение	Схема водоподготовки	
		Электролизер с искусственным насыщением воды углекислотой	Коагуляция и двухступ. Натрий-катионирование
Капитальные вложения, тыс.руб.	К	2285,09	1830
Амортизация на оборудование, тыс.руб./год	$C_a$	137,1	109,8
Текущий ремонт оборудования, тыс.руб./год	$C_p$	411,3	329,4
Стоимость электроэнергии, тыс.руб./год	$C_{ЭН}$	2546,92	688,8
Стоимость материалов, тыс.руб./год	$C_m$	10,532	170,8
Стоимость реагентов, тыс.руб./год	$C_{реаг}$	25,5	1165,6
Прочие расходы, тыс.руб./год	$C_{пр}$	148,068	118,584
Стоимость воды на собственные нужды установки, тыс.руб./год	$C_{ВОДЫ}^{сн}$	22,7	1297,179
Эксплуатационные затраты, тыс.руб./год	С	3154,05	3880,16
Приведенные затраты, тыс.руб./год	П	3428,26	4099,76
Годовой экономический эффект, тыс.руб.	Э	695,06	–
Себестоимость 1м <sup>3</sup> воды, руб	–	25,00	29,9

Анализируя данные таблицы 5.12, можно заключить, что годовой расход электроэнергии при использовании в схеме подготовки воды мини-ТЭЦ аппарата диафрагменного электролиза в 3,7 раза превышает существующий. Однако затраты на использование в схеме реагентов

(оксихлорид алюминия, хлорида натрия) и воды на собственные нужды сокращаются на 98 %.

### **Выводы [56]**

Для разработки технологической схемы с аппаратом диафрагменного электролиза представлены методы расчета конструктивных, гидравлических и энергетических характеристик установки, а также расчет дозировки углекислого газа для полного осаждения карбоната кальция в катодной камере электролизера.

Исследование влияния угольной кислоты на степень умягчения воды в анодной и катодной камерах электролизера при различных давлениях и напряжениях показало, что на всем промежутке времени пребывания воды в аппарате эффективность ее очистки от солей жесткости в два раза выше с насыщением обрабатываемой воды углекислотой.

Определены оптимальные дозировки углекислоты в зависимости от концентрации ионов кальция в воде. Дозирование в обрабатываемую воду углекислоты позволило сократить время пребывания воды в аппарате более, чем в 1,5 раза и снизить напряжение на электролизере на 35 %.

Выявлены режимы работы установки диафрагменного электролиза проточного типа: давление 1,25 атм, напряжение – 50 В, время пребывания – 230 сек.

Произведена статистическая обработка экспериментальных данных, в ходе которой производился анализ однородности экспериментальных исследований на основании критерия Романовского и определялись абсолютные ошибки (погрешности) интервального оценивания математического ожидания.

Составлена программа обработки экспериментальных данных на базе пакета прикладных программ Mathcad 13. Получены эмпирические зависимости степени очистки воды от катионов жесткости при изменении напряжения электрического поля и времени пребывания воды в аппарате, адекватно описывающие экспериментальные данные.

Даны рекомендации по проектированию и эксплуатации электролизеров, а также технология электрообработки воды на базе традиционной системы водоподготовки.

Разработанная технология умягчения воды в аппарате диафрагменного электролиза с предварительным ее насыщением углекислотой, включенная в систему подготовки воды мини-ТЭЦ в качестве первой ступени позволяет сократить расход воды на собственные нужды на 98,25 %. Кроме того,

сокращается потребление хлорида натрия на 260 т/год, оксихлорид алюминия – на 50 т/год на общую сумму 1165,6 тыс.руб/год.

Годовой экономический эффект от внедрения технологии электрообработки воды с искусственным насыщением углекислотой составил более 600 тыс.руб.

Ресурсосбережение и приемлемый срок окупаемости внедряемого оборудования позволяет судить о конкурентоспособности предлагаемой электролизной технологии водоподготовки для мини-ТЭЦ и котельных наряду с традиционными способами водоочистки в условиях постоянного увеличения себестоимости очищенной воды.

### Литература к пятой главе

1. **Ганбаров Э.С.** Совместное применение электрохимических и сорбционных методов очистки воды / Э.С. Ганбаров // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – №6. – С. 27

2. **Рябчиков Б.Е.** Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2004. – С. 9–11.

3. **Малкин Д.С.** Способ интенсификации процессов обработки воды в аппаратах диафрагменного электролиза / Д.С. Малкин // IV Международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения». – Казань, 2009. – С. 144.

4. **Шинкевич Е.О.** Экологически эффективная электролизная технология подготовки воды на объектах энергетики в структуре промышленных предприятий. Дисс. ...канд. техн. наук. / Е.О. Шинкевич, – Казань: КГЭУ, 2003.

5. **Дресвянников А.Ф.** Электрохимическая очистка воды / А.Ф. Дресвянников, Ф.Н. Дресвянников, С.Ю. Ситников – Казань: Фен, 2004.

6. **Щербак М.В.** Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов / М.В. Щербак, М.А. Толстая, А.П. Анисимов и др. – М: Машиностроение, 1981.

7. **Скорчелетти В.В.** Теоретическая электрохимия / В.В. Скорчелетти. – Л.: Химия, 1974.

8. **Клячко В.А.** Очистка природных вод / В.А. Клячко, Э.А. Апельцин. – М.: Стройиздат, 1971. – С. 129–132.

9. **Кубасов В.Л.** Основы электрохимии / В.Л. Кубасов, С.А. Зарецкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1985. – С. 162–168.

10. **Колотыркин Я.М.** Современное состояние теории электрохимической коррозии / Я.М. Колотыркин // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1971. – Т.16. – №4. – С.627–633.
11. **Vedder W.** Aluminum+water reaction / W. Vedder, D.A. Vermilyea // Trans. Faraday Soc. – 1969. – V.65, №554. – P.561–564.
12. **Паутов В.Н.** Изучение механизма и кинетики окисления алюминиевых сплавов в растворе NaOH / В.Н. Паутов, Г.К. Лупенко // Защита металлов. – 1985. – Т.21, №3. – С. 475–478.
13. **Clay G.P.** The Catalytic Effect of Anions upon the Rate of Dissolution of Hydrous Alumina by Acids / G.P. Clay, A.W. Thomas // J. American. Chem. Soc. – 1938. – V.60, №10. – P.2384–2390.
14. **Kolotyrkin Ya.M.** Effect of Anions on the dissolution Kinetics of Metals / Ya.M. Kolotyrkin // J. Electrochem. Soc. – 1961. – V.108, №3. P. 209–216.
15. **Кабанов Б.Н.** Растворение алюминия при катодной поляризации / Б.Н. Кабанов, А.И. Зак // Докл. АН СССР. – 1950. – Т.72. – С.531.
16. **Кеше Г.** Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше. – Пер. с нем. Под ред. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1984.
17. ГОСТ Р 52407-2005. Вода питьевая. Методы определения жесткости.
18. ГОСТ Р 52963-2008 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.
19. Электронный ресурс <http://www.membrane.msk.ru/index.php?pageID=95&bpId=11>.
20. **Шкроб М.С.** Водоподготовка и водный режим паротурбинных электростанций / М.С. Шкроб, Ф.Г. Прохоров. – М.–Л.: Госэнергоиздат, 1961.
21. **Громогласов А.А.** Водоподготовка: Процессы и аппараты: учеб. пособие для вузов / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
22. **Tsunoda.** Яп. патент 65081 / Tsunoda, Seko and others. – 3.10.1955.
23. **Масаси.** Яп. патент 2463 / Масаси, Итон. – 4.04.1956.
24. **Tsutomu.** Яп. патент 3361. / Tsutomu, Kuwata, Sadao, Yoshikawa 6.06.1957.
25. **Bramer H.C.** Ind. Engng Chem. / H.C. Bramer, J. Coull– 47 No, 1, 67 (1955).
26. **Horner G.** Ind. Engng Chem. / G. Horner, A. Winger, G. Bodamer, R. Kunin – 47 No. 6 (1955).

27. **Harris**. Пат. США 2865823 / Harris. – 23.12.1958.
28. **Миеси**. Яп. Патент 5416 / Миеси, Сэмпати, Оками, Ясухару и др. – 24.07.1957.
29. **Нагаи Ю.** Яп. патент 412 / Ю. Нагаи. – 5.02.1959.
30. **MacMullin R.B.**, *Electrochem.* / R.B. MacMullin. – *Technol.* 1, 5 (1963); 2, 106 (1964).
31. **Haller W.**, *J. Chromatog.* / W. Haller. – 32, 676 (1968).
32. **Русанов Е.С.** Мембраны в химических процессах / Е.С. Русанов. – М.: 1997.
33. **Брык А.Т.** Неорганические мембраны: получение, структура и свойства / А.Т. Брык // *Химия и технология воды*. – 1992. – Том 14. – №8.
34. **Balakrishnan T.D.** *Chem.–Ing.–Tech.* / T.D. Balakrishnan, K.S. Udupo, G.S. Subramanian, H.V.K. Udupo. – 41,776 (1969).
35. **Balakrishnan T.D.** *Chem. Tnd. (London)* / T.D. Balakrishnan, K.S. Udupo, G.S. Subramanian, H.V.K. Udupo. – 1970.
36. **Benkeser R.A.** *J. Am. Chem. Soc.* / R.A. Benkeser, E.M., and R.F. Lambert. – 86, 5272 (1964).
37. **Hraniloric J.** *Electrochem. Technol.* / J. Hraniloric, D. Koruncev, and E. Gustak. – 6, 62 (1968).
38. **Asahara T.** *Bull, Chem. Soc. Jpn.* / T. Asahara, M. Seno, and H. Kaneko. – 41, 2985 (1968).
39. **Кестинг Р.Е.** Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг. – М.: Химия, 1991.
40. **Ramaswamy R.** *Ibid.* / R. Ramaswamy, M.S. Subramanian, and H.V.K. Udupo, 110,294/1963.
41. **Львович Ф.И.** Заявка 504583/26 / Ф.И. Львович, В.В. Банников, Ю.И. Якушев, А.К. Пугачев, М.Д. Пукшанский // МПК6 С 25 В 13/08, 1992.
42. **Башо Ж.** Заявка 483126/26 / Ж. Башо, П. Стютцманн, Ж.-М. Перино [FR] // МПК6 С 25 В 13/04, 9/00, 1990.
43. **Zunkwitz K.** *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* / K. Zunkwitz, A. Ferse, D. Handte und an. – 148, 1987, p. 137–147 (2424).
44. **Демидова Ю.М.** Исследование эффективности электрохимического умягчения воды в системах водоподготовки малых объектов теплоэнергетики / Ю.М. Демидова, А.Г. Лаптев // *Радиоэлектроника, электротехника и энергетика. Сб. трудов XV Межд. научно-техн. конф. студентов и аспирантов*. – М.: МЭИ, 2009. – Т.2. – С. 412.
45. **Демидова Ю.М.** Повышение качества электрохимического обессоливания воды путем дозирования углекислоты / Ю.М. Демидова, Е.О. Шинкевич, А.Г. Лаптев // *Вода: химия и экология*. – 2009. – №2. – С. 13–16.

46. **Демидова Ю.М.** Повышение эффективности процесса электрохимического умягчения воды в системах водоподготовки малых объектов теплоэнергетики/ Ю.М. Демидова, Е.О. Шинкевич, А.Г. Лаптев // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2009. – №7–8. – С. 106–109.

47. **Роганов В.Р.** Обработка экспериментальных данных. Учебное пособие. / В.Р. Роганов, С.М. Роганова, М.Е. Новосельцева. 2007. – С. 147–160

48. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». – Введ. 2002-01-04. – М.: Изд-во стандартов, № 161-ст

49. **Кирьянов Д.В.** Mathcad 13 / Д.В. Кирьянов. – СПб.: БХВ-Петербург, 2006.

50. **Вурдова Н.Г.** Электродиализ природных и сточных вод / Н.Г. Вурдова, В.Т. Фомичев. – Москва: АСВ, 2001.

51. **Бахир В.М.** А.с. 95110168 РФ. Устройство для электрохимической обработки воды и водных растворов / В.М. Бахир, Ю.Г. Задорожный, Т.Б. Барабаш (РФ) – 95110168/25, 20.06.97. Бюл. №17.

52. **Задорожный Ю.Г.** А.с. 1634643. Устройство для электрохимической обработки жидкости / Задорожный Ю.Г., Бахир В.М., Спектор Л.Е., Беликов В.С. – 15.03.91.

53. **Мерсье Д.** А.с. 2164219. Способ и установка электрохимической обработки воды для ее умягчения. / Д. Мерсье – 20.03.2001

54. **Бахир В.М.** А.с. 2270885 РФ. Установка для получения продуктов анодного окисления раствора хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов / В.М. Бахир, Ю.Г. Задорожный (РФ). – 2004128832/15, 01.10.04.

55. **Парыкин В.С.** А.с. 1562325 СССР. Способ умягчения природной воды / В.С. Парыкин, С.Б. Попов (СССР) – 4407241/23–26, 07.05.90. Бюл. №17.

56. **Демидова Ю.М.** Ресурсосберегающая технология электрообработки воды на мини-ТЭЦ. Дисс. ...канд. техн. наук. / Ю.М. Демидова, – Казань: КГЭУ, 2009.

57. **Мазо А.А.** Оценка экологической целесообразности способов обработки воды / А.А. Мазо, С.В. Степанов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1988. – №6. – С.24–25.

58. **Мазо А.А.** Экологические проблемы очистки воды / А.А.Мазо, В.Д. Гребенюк // Химия и технология воды. – 1993. – 15. – №11–12. – С. 745–766.

59. Электронный ресурс <http://www.ecobest.ru/snip/folder-3/list-6>  
Методика расчета предельно допустимых сбросов (ПДС) веществ в водные объекты со сточными водами.

## ГЛАВА 6

УДАЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ВОДЫ ИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И  
ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

*М.И. Фарахов, А.Г. Лантев*

При добыче и переработке нефтяного сырья производители всегда сталкиваются с наличием всевозможных загрязнений – механических примесей, воды и т.п. – которые, попадая в продукты переработки, значительно снижают их качество и вызывают повышенный расход энергии на перекачку по трубопроводам, нагревание в ректификационных установках и ряд других проблем.

Вода, попадая в жидкие топлива даже в малых количествах, способна резко ухудшить их свойства. Она частично растворяется в них (растворенная вода), остальная часть находится в диспергированном состоянии (свободная вода) или в виде отстоявшегося слоя (подтоварная вода), а при отрицательных температурах – в виде кристаллов льда. Отрицательное влияние на эксплуатационные свойства топлив оказывает, главным образом, свободная вода, образующая водотопливную эмульсию с большой межфазной поверхностью.

Подтоварная вода при перекачивании насосами может диспергироваться с дальнейшим образованием водотопливной эмульсии. Растворенная вода может также переходить в эмульсионное состояние вследствие изменения температуры окружающей среды или атмосферного давления.

Присутствие воды в топливе при отрицательных температурах снижает такие важные качественные характеристики, как прокачиваемость и фильтруемость, что объясняется увеличением вязкости продукта и закупориванием пор фильтроэлементов кристаллами льда, а также повышает температуру начала кристаллизации, так как ледяные частицы служат центрами кристаллообразования для углеводородов [1].

Вода понижает термоокислительную стабильность топлива, вступая в гидролитические реакции с входящими в его состав горючими веществами, а также вызывает электролитическую диссоциацию содержащихся в топливе сернистых и других неорганических соединений, что приводит к интенсификации реакций окисления углеводородов.

Она повышает коррозионную агрессивность топлива, образуя электролитические растворы присутствующих в горючем химически активных веществ – кислот, щелочей, перекисей и т. п. В этом случае коррозия носит

электрохимический характер, и разрушение металла происходит вследствие возникновения гальванического тока [2].

Вода способствует увеличению загрязненности горючего механическими частицами. Помимо воздействия на процессы окисления и коррозию, ведущих к увеличению количества загрязнения в горючем, вода способствует коагуляции твердых частиц загрязнения и образованию сгустков, включающих эти частицы, а также смолистые вещества и структурную воду. Присутствие воды в горючем способствует его микробиологическому загрязнению, сопровождающемуся образованием большого количества загрязнений в виде микроорганизмов и пирогенных веществ, а также ухудшением эксплуатационных свойств горючего (испаряемость, термическая стабильность, вязкость) и повышением его коррозионной агрессивности за счет возникновения микробиологической коррозии. При наличии в горючем свободной воды значительно ухудшаются его противоизносные и противозадирные свойства вследствие разрыва смазывающей пленки и возникновения сухого трения. Присутствие воды существенно повышает интенсивность возникновения электростатических зарядов в горючем, что может явиться причиной взрывов и пожаров.

Присутствие воды может отрицательно сказаться на энергетических свойствах горючего. При наличии воды в горючем снижается теплота сгорания, ухудшается его распыливание и испарение в камере сгорания, происходят перерывы в подаче горючего, вызывающие непровольную остановку двигателя (или затухание топки при сжигании котельного топлива).

В соответствии с действующими нормами в авиационных и автомобильных бензинах вода в свободном состоянии должна полностью отсутствовать.

Даже учитывая то обстоятельство, что визуальный метод контроля воды обеспечивает точность порядка  $0,006 \div 0,007$  % масс., требования к ее содержанию в топливах нельзя не признать достаточно жесткими.

### **6.1. Методы обезвоживания жидких углеводородов**

Как известно, вода может присутствовать в углеводородной среде как в растворенном виде, так и в виде отдельной фазы. Причем если водная фаза является дисперсной, то мы имеем дело с «обратной» эмульсией, в противном случае эмульсия считается «прямой». Все эмульсии, рассматриваемые в данной работе, являются обратными.

Растворимость воды в предельных углеводородах, составляющих основу наиболее распространенных перерабатываемых нефтегазоконденсатных



смесей, является весьма ограниченной. Так, например, растворимость воды в гептане при температуре 25°C составляет 0,0151 %масс. Аналогично дело обстоит и с другими предельными углеводородами.

Основные проблемы, возникающие в процессе переработки углеводородного сырья, связаны с водой, присутствующей вместе с растворенным в ней метанолом в углеводородной фазе в диспергированном виде, т.е. в виде эмульсии.

Водо-углеводородные эмульсии, представляющие собой дисперсные системы с большой удельной межфазной поверхностью, обладают положительной свободной поверхностной энергией и с точки зрения термодинамики многофазных сред должны быть неустойчивы, то есть самопроизвольно расслаиваться на углеводородную фазу и воду. Однако на практике такие эмульсии, в частности нефтяные, образующиеся при добыче, транспортировании и переработке нефтей, являются, как правило, довольно устойчивыми.

Причиной устойчивости нефтяных эмульсий является образование на поверхности капель защитных слоев из содержащихся в нефти природных стабилизаторов. Эти слои, обладающие повышенной вязкостью и прочностью, препятствуют слиянию соприкасающихся капель эмульгированной воды.

В качестве стабилизаторов граничных упрочненных слоев служат: асфальтены, смолы, парафины, взвешенные твердые частицы глины, ила, песка.

Аналогично дело обстоит и с эмульсиями типа нефтегазоконденсатная смесь – вода.

Для удаления воды из жидких углеводородов можно использовать различные методы, основанные на химических, физико-химических и физико-механических процессах. Соответственно, все методы обезвоживания углеводородов можно подразделить на химические, физико-химические и физико-механические.

Для удаления растворенной воды используются в основном химические методы. В основе этих методов обезвоживания лежат химические реакции, протекающие между содержащейся в углеводородах водой и вводимым в них химическим реагентом, который, вступая в реакцию с водой, взаимодействует с кислородом воды, образуя нерастворимое в углеводородной фазе соединение. При этом другой продукт реакции – газообразный водород – выделяется в свободном виде.

В качестве химических реагентов могут выступать, например, гидриды и карбиды металлов. Недостатком химических методов обезвоживания жидких углеводородов является выделение в ходе реакции побочных продуктов, таких

как водород, ацетилен и др. Этот метод не нашел широкого применения в связи с высокой пожаро- и взрывоопасностью.

За рубежом исследовалась также возможность использования в качестве веществ, способных вступать в реакцию с содержащейся в углеводородной смеси водой, этилата и пропилата алюминия, а также его диметилсульфоокиси. При взаимодействии алкилатов алюминия с водой образуется соответственно этиловый или пропиловый спирт и твердая окись алюминия, а диметилсульфоокись алюминия образует с водой твердый кристаллогидрат.

Все эти методы связаны с постоянным расходом реагентов и необходимостью рекуперации продуктов химических реакций. Это делает их малопригодными при необходимости очистки от воды больших объемов углеводородной фазы.

Физико-химические методы обезвоживания основываются на способности некоторых веществ, являющихся адсорбентами, связывать молекулы воды, находящиеся в углеводородной фазе в эмульгированном и растворенном состоянии.

Для адсорбционного обезвоживания нефтепродуктов используются, главным образом, твердые материалы (адсорбенты) с высокой пористостью, встречающиеся в природе или получаемые искусственным путем. К природным адсорбентам относятся бокситы и природные цеолиты, а к искусственным – силикагель, алюмогель, синтетические цеолиты. На практике обычно применяют адсорбенты искусственного происхождения. Хорошие результаты получены при использовании силикагеля, получаемого обезвоживанием геля кремниевой кислоты при обработке силиката натрия минеральными кислотами или кислыми растворами их солей. Размеры гранул силикагеля лежат в пределах от 0,2 до 7,0 мм. Удельная поверхность пор составляет от 400 до 800 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, при этом килограмм силикагеля поглощает до 0,8 кг воды.

Высокую эффективность имеют также цеолиты, особенно для удаления воды, находящейся в нефтепродукте в мелкодисперсном состоянии. Это пористые водные алюмосиликаты катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Происхождение цеолитов может быть как природное, так и искусственное. Цеолиты последнего типа называют молекулярными ситами ввиду высокой степени регулярности и малого размера пор.

Представляет интерес применение в качестве адсорбентов воды глиноземов, отличающихся высокой сорбционной способностью.

По мере насыщения водой поглощающая способность адсорбентов снижается и требуется их замена или регенерация. Для восстановления свойств адсорбентов применяется осушка в токе горячего воздуха,

высокотемпературный нагрев или промывка растворителем, или сочетание этих методов.

Осуществление процесса десорбции перед вторичным использованием адсорбента требует наличия специального оборудования и по сложности самого процесса и его аппаратного оформления, объемами трудовых и энергетических затрат сопоставимо с основными процессами переработки углеводородного сырья. Поэтому адсорбционные методы не получили широкого распространения при обезвоживании углеводородного сырья.

Промышленное применение нашло удаление воды из углеводородов абсорбцией жидкими гликолями, например, 80 %-м раствором триэтиленгликоля. Впрыск абсорбента осуществляется на входе в сырьевые холодильники. При этом сам процесс осушки идет в газовой фазе с последующим сепарированием адсорбата [3]. К недостаткам этого метода можно отнести сложность аппаратного оформления и необходимость в больших количествах абсорбента.

Все химические и приведенные выше физико-химические способы обезвоживания углеводородов предназначены для глубокого удаления влаги даже из растворенного состояния.

На практике в большинстве случаев решается проблема удаления только диспергированной или, так называемой, свободной воды. Решение этой проблемы осуществляется физико-химическими и физико-механическими методами.

Наиболее часто разделяемыми таким образом водоуглеводородными эмульсиями являются эмульсии типа нефть-вода и вода-нефть, на примере которых рассмотрим эти методы подробнее.

Одним из наиболее распространенных способов обезвоживания нефти является разрушение эмульсий с применением деэмульгаторов.

Механизм действия деэмульгаторов носит физико-химический характер и по существу, сводится к нарушению устойчивости пленок, разъединяющих микрокапли воды от окружающей их углеводородной среды [4]. По своей природе и механизму действия на нефтяные эмульсии эти вещества могут быть подразделены на несколько основных подгрупп, приводимых ниже.

К первой группе можно отнести электролиты. Для разрушения некоторых эмульсий могут быть использованы различные кислоты, щелочи и соли. Из кислот эффективное действие оказывают серная, соляная, а также уксусная и нафтенновые кислоты; из щелочей – едкий натр; из солей – поваренная соль, сода двууглекислая, хлористый кальций, железный купорос, хлорное железо, хлористый и серноокислый алюминий, азотнокислое железо и многие другие химические соединения. Механизм действия этих веществ на нефтяные

эмульсии довольно разнообразны. Одни из них, при достаточных концентрациях, вызывают коагуляцию веществ, из которых состоит пограничная между водой и нефтью «защитная пленка» и, таким образом, разрушают эмульсию. Другие, притягивая воду и соединяясь с ней, тем самым нарушают стабильность эмульсии и разбивают ее. Третьи вступают во взаимодействие с некоторыми солями, входящими в состав эмульсии, образуя с ними нерастворимые осадки.

Ко второй группе можно отнести неэлектролиты. К этим веществам, разрушающим нефтяные эмульсии, относится целый ряд органических соединений различного состава и строения, например, ацетон, бензол, сероуглерод, четыреххлористый углерод, спирты, фенол, эфир и многие другие. Существует несколько механизмов разрушения эмульсий неэлектролитами в зависимости от их природы. Одни из них, являясь хорошими растворителями для соединений, образующих «защитную пленку» эмульсии (смолы, нафтеносодержащие мыла и т.п.), растворяют эти соединения, следствием чего и является разрушение эмульсии. Другие, смешиваясь с нефтью, понижают ее вязкость и тем самым способствуют ее отстаиванию. Эффективность действия некоторых из подобного рода веществ очень высока. Так, например, добавкой 0,1–0,33 %-го технического фенола удавалось разбить нефтяную эмульсию, которая сохранялась при нагревании даже под давлением; при 100°С та же эмульсия разбивалась уже от прибавления всего лишь 0,01 % фенола [5].

Следующую группу составляют коллоидные вещества. К ним относятся многочисленные и разнообразнейшие коллоиды: мелко раздробленные кремнезем и глины, натриевые соли высокомолекулярных кислот, жирных, смоляных и сульфокислот, некоторые смеси из подобного рода веществ.

Наибольшее распространение для разделения водонефтяных эмульсий получили деэмульгаторы, действие которых направлено на разрушение защитных или бронирующих слоев на каплях эмульгированной воды. Такая активность обусловлена химическим строением деэмульгатора как поверхностно-активного вещества (ПАВ), одна часть молекулы которого имеет сродство к углеводородам (гидрофобная), а другая к воде (гидрофильная). На поверхности раздела фаз нефть – вода полярная часть молекулы ПАВ, обладающая гидрофильными свойствами, находится со стороны воды, а неполярная (гидрофобная) – со стороны углеводородной фазы.

К физико-механическим методам относятся методы разделения эмульсий в силовых полях: в центробежном поле – разделение в центрифугах-сепараторах и гидроциклонах, в электрическом поле – электрокоагуляция, в гравитационном поле – отстаивание.

Электрокогуляционные методы разделения водоуглеводородных эмульсий основаны на использовании явления электрической поляризации микрокапель воды.

Известно, что молекулы воды дипольны, однако капельки воды не обладают однополюсностью заряда, так как хаотическое расположение молекул воды в капле исключает самопроизвольное проявление дипольных явлений в капле воды [6].

Микрокапли воды в водоуглеводородных эмульсиях также не проявляют свойств дипольности. Картина резко меняется при наложении на эмульсию внешнего электрического поля, когда молекулы воды в каплях получают строгую ориентацию и капли превращаются в диполи. Одинаковая напряженность электрического поля во всех его точках, а также равенство отрицательного и положительного зарядов капли приводит к тому, что она только растягивается. Это происходит до тех пор, пока силы поверхностного натяжения, стремящиеся придать капле сферическую форму, не станут равными электростатическим силам внутреннего давления, стремящимися разорвать каплю.

Капля воды в водоуглеводородной эмульсии не только поляризуется, но и получает электрический заряд по известному правилу Кена, согласно которому тела с большей диэлектрической проницаемостью должны заряжаться положительно, а с меньшей – отрицательно, поскольку первые обычно являются донорами, а вторые – акцепторами электронов. Хотя правило Кена распространяется не на все эмульсии, водоуглеводородные эмульсии – пример, подтверждающий это правило.

Для разделения таких эмульсий могут быть использованы электрические поля как постоянного, так и переменного электрического тока.

Наибольшее распространение в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности для эффективного разделения водонефтяных эмульсий нашли электродегидраторы, в которых разрушение эмульсий ведется в электрическом поле переменного тока.

Электродегидратор любого типа состоит из корпуса, в котором размещены подвешенные на электроды устройства для ввода и распределения эмульсии и отвода отстоявшейся воды нефти [7]. Ток на электроды подается от индивидуального трансформатора высокого напряжения. В межэлектродном пространстве под влиянием электрического поля высокой напряженности капли воды укрупняются и под действием гравитационных сил осаждаются. Процессу разрушения пленки эмульгатора, обволакивающего капли воды способствуют вводимые в эмульсию деэмульгаторы.

Взаимодействие между диспергированными в нефти каплями воды зависит от напряженности электрического поля и легко регулируется напряжением тока или расстоянием между электродами. При этом учитывается возможное электрическое диспергирование капель при увеличении напряженности поля, так как чем больше его значение, тем меньше размер капель в эмульсии.

В зависимости от формы и положения корпуса различают электродегидраторы трех основных типов: вертикальные, шаровые и горизонтальные. Расположение электродов может быть горизонтальным, вертикальным и наклонным. Разнообразна и форма электродов: решетчатые, сплошные, стержневые и т.д. Существуют двухэлектродные и многоэлектродные конструкции.

Электрическое поле может быть однородным или неоднородным. В неоднородном поле возникает дополнительное движение частиц воды, которое приводит к возрастанию вероятности их сближения и слияния. Для создания неоднородного поля применяют, в частности, электроды специальной формы, изменяющие напряженность электрического поля между электродами.

Ввиду сложности и громоздкости оборудования для электрообезвоживания водоуглеводородных смесей, а также учитывая повышенную пожароопасность, применение таких методов на многих нефтеперерабатывающих установках не представляется возможным.

Довольно широкое распространение получили методы выделения свободной воды из углеводородной фазы с использованием действия центробежных сил.

Для создания центробежного поля при обезвоживании нефтепродуктов и других углеводородных смесей используются неподвижные аппараты, в которых вращается поток жидкости (гидроциклоны), и вращающиеся, в которых смесь движется за счет вращения ротора аппарата (центробежные сепараторы или центрифуги).

В гидроциклонах центробежная сила возникает при закручивании потока, входящего в неподвижный корпус цилиндрической или конической формы. В зависимости от способа подвода нефтепродуктов и конструкции закручивающего устройства, гидроциклоны можно разделить на аппараты с боковым подводом (тангенциальным или спиральным), противоточные и прямоточные аппараты (с завихрителями в виде винта или розетки).

Гидроциклоны не имеют движущихся частей, вследствие чего надежны, просты в эксплуатации и не требуют постоянного обслуживания. Но высокая эффективность сепарации у гидроциклона обеспечивается в аппаратах небольшого диаметра. Для повышения эффективности приходится объединять

несколько аппаратов малого диаметра в один агрегат – батарейный циклон, с общими подводными и отводящими коллекторами, что делает его громоздким и сложным в обслуживании.

Другой недостаток гидроциклонов заключается в значительном абразивном износе рабочих поверхностей присутствующими в разделяемой смеси твердыми включениями. Зачастую, это вызывает необходимость футерования частей рабочей поверхности гидроциклона износостойчивыми материалами.

Примером удачного использования циклона для разделения водоуглеводородных смесей является вихревой очиститель горючего, устанавливаемый на нефтепродуктопроводах [8].

Применение гидроциклонов для удаления свободной воды из углеводородного сырья пока не получило широкого распространения, так как эффективность выделения воды в них значительно меньше, чем в центрифугах. Тем не менее, имеется положительный опыт использования гидроциклонов для обезвоживания топлив и масел.

Эффективность отделения воды от нефтепродукта в гидроциклоне зависит от режима работы аппарата, определяемого скоростью жидкости на его входе. Установлено, что оптимальные скорости на входе в гидроциклон лежат в пределах 3–6 м/с, что значительно ниже входных скоростей, имеющих место при циклонной очистке нефтепродуктов от твердых частиц. При увеличении скорости на входе выше 6,5 м/с гидроциклон работает как эмульгатор, т.е. способствует образованию эмульсии, а не ее разделению [9].

К этой же группе физико-механических процессов можно отнести также методы, использующие для разделения эмульсий поверхностные явления. Действие их основано на избирательной смачиваемости индивидуальных веществ по отношению к углеводородной или водной фазам. Разделение происходит при фильтрации разделяемой эмульсии через слой фильтрующего материала, ткань или сетку.

При этом если фильтрующий материал является гидрофильным, на его поверхности образуется водная пленка, на которой происходит коалесценция капель. Сам объем такого фильтра является накопителем влаги.

Для отделения дисперсной водной фазы может быть использована фильтрующая перегородка из гидрофобного материала. В этом случае фильтр проницаем для углеводородной фазы, а капли водной фазы, размер которых больше микроотверстий фильтра, задерживаются на его поверхности.

На практике применяют, главным образом, аппараты с комбинированными перегородками, в которых чередуются слои из материалов обоих типов. В таком композиционном слое происходит последовательное

укрупнение и отвод укрупненных капель из зоны фильтрации [2]. В качестве фильтрующего слоя может служить не только перегородка из пористого материала, но и насыпные слои гранулированного материала.

Так в отстойнике для нефтепродуктов, разработанном авторами [10], внутри корпуса расположены фильтрующие секции со сферическими гранулами одинакового размера в каждой секции и с уменьшением размера гранул от секции к секции в направлении движения жидкости, и патрубки для подвода и отвода нефтепродукта. Фильтрующие секции выполнены в виде двойных перфорированных тарелок из несмачиваемого водой материала, а гранулы – из смачиваемого.

Главным недостатком фильтрационных методов обезвоживания жидких углеводородов является необходимость в периодической регенерации фильтрующих материалов (перегородок). Фильтрующие перегородки в процессе эксплуатации теряют эксплуатационные свойства из-за засорения их механическими загрязнениями, смолообразными и парафиновыми примесями.

Еще одним физико-химическим методом обезвоживания углеводородов является гравитационное отстаивание. Отстаивание в гравитационном поле можно осуществлять в обычных резервуарах для накопления или хранения жидких продуктов, которые в данном случае работают как статические отстойники периодического действия.

Недостатком статических отстойников является периодичность и длительность процесса обезвоживания, так как цикл работы такого устройства включает заполнение его продуктом, отстаивание до полного осаждения воды, удаление обезвоженного продукта и воды из отстойника или отстойной зоны. Кроме того, такой процесс трудно поддается автоматизации.

При использовании динамических отстойников обезвоженный продукт из этих устройств выводится непрерывно, а удаление отстоявшейся воды может производиться как периодически по мере ее накопления, так и непрерывно.

В динамических отстойниках капли воды движутся с потоком разделяемой смеси и одновременно осаждаются под действием силы тяжести.

Обычно расчет отстойников проводят при условии выделения частиц определенного размера. При этом считается, что частицы расчетного размера и более крупные будут выделены из воды полностью.

Пропускная способность отстойников пропорциональна площади осаждения, и поэтому повышение эффективности обезвоживания в динамических отстойниках может быть достигнуто увеличением габаритных размеров в горизонтальной плоскости, что связано с определенными конструктивными и эксплуатационными трудностями. Поэтому применяют тонкослойные отстойники с горизонтальными или наклонными перегородками,



многоярусные, тарельчатые и т.п. Описание конструкций и краткая характеристика основных типов тонкослойных отстойников приведены в 1 главе.

## **6.2. Анализ технологической схемы переработки нефтегазоконденсатной смеси**

Рассмотрена промышленная установка переработки углеводородной смеси на примере Сургутского завода стабилизации газового конденсата (СЗСК) [11, 12] и сделан анализ появления свободной воды на Уренгойском заводе.

В качестве сырья для Сургутского ЗСК служит деэтанализованный газовый конденсат, поступающий по конденсатопроводу Уренгой-Сургут с Уренгойского завода по переработке газового конденсата.

Газоконденсатная смесь из скважин поступает по сборным трубопроводам на установки комплексной подготовки газа (УКПГ). На УКПГ производится разделение продукции скважин на сухой газ, нестабильный конденсат и воду. Промысловая обработка продукции скважин осуществляется по схеме трехступенчатой низкотемпературной сепарации.

Даже при работе установки комплексной подготовки газа в оптимальном режиме в нестабильном конденсате остается 1 % воды. При нарушениях режима эксплуатации количество уносимой водной фазы существенно возрастает.

Нестабильный конденсат со всех УКПГ Уренгойского и Ямбургского месторождений поступает на Уренгойский завод переработки газового конденсата (ЗПК). Основной технологический процесс этого завода - деэтанализация нестабильного конденсата. Основная масса деэтанализованного конденсата по конденсатопроводу Уренгой-Сургут направляется на Сургутский ЗСК.

Деэтанализация конденсата производится методом ректификации по одноколонной схеме: сверху колонны отводится газ деэтанализации, снизу – деэтанализованный конденсат (ДК).

Ввиду склонности предельных углеводородов, составляющих основу деэтанализованного конденсата, к образованию с водой различных гетероазеотропных смесей вода распределяется между верхним и нижним продуктами, причем основная масса воды переходит в ДК. Содержание воды в деэтанализованном конденсате составляет около 0,6 % масс.

С Уренгойского ЗПК деэтанализованный конденсат поступает в конденсатопровод Уренгой-Сургут, по которому перекачивается на Сургутский

ЗСК. В этот же конденсатопровод подается товарная нефть (подготовленная в соответствии с требованиями ГОСТ 9965-76) с нефтепромыслов Уренгойского месторождения. Содержание воды в нефти достигает 0,5–0,7 % масс.

В результате смешения ДК с нефтью углеводородный состав нефтегазоконденсатной смеси (НГКС) утяжеляется. Свободная вода присутствует в нефтегазоконденсатной смеси в виде мелкодисперсной фазы.

При движении в трубопроводе происходит расслоение НГКС на углеводородную и водную фазы. Отсепарированная водная фаза, являющаяся более тяжелой, скапливается на пониженных участках трассы. По мере ее накопления в трубопроводе периодически образуются водные пробки, которые продавливаются потоком нефтегазоконденсатной смеси и попадают на Сургутский ЗСК.

Основная масса воды, поступающей на Сургутский ЗСК, отделяется в буллитах-дегидраторах сырьевого парка. Ввиду недостаточной эффективности процесса сепарации в буллитах-дегидраторах часть свободной воды остается в потоке НГКС и попадает вместе с ним на установки стабилизации конденсата (УСК-1 и УСК-2).

Вследствие образования низкокипящих гетероазеотропных водоуглеводородных смесей практически вся вода, поступающая с сырьем, при стабилизации переходит в широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ).

Широкая фракция легких углеводородов направляется на установку извлечения изо-пентана с узлом получения пропана (БИИ и УПП) для получения изо-пентановой фракции, как высокооктанового компонента неэтилированных автобензинов, а также для получения технических пропана и бутана. Выделение целевых продуктов производится методом ректификации.

Каждая технологическая линия блока извлечения изо-пентана включает в себя колонну-дебутанизатор и изо-пентановую колонну.

Колонна-дебутанизатор предназначена для разделения ШФЛУ на суммарную пентан-гексановую фракцию и пропан-бутановую фракцию. Процесс протекает при температуре 60–142°С и давлении 11–12 кгс/см<sup>2</sup>. Пропан-бутановая фракция является сырьем узла получения пропана, а суммарная пентан-гексановая фракция подвергается дальнейшей переработке.

Изо-пентановая колонна разделяет суммарную пентан-гексановую фракцию на изо-пентановую фракцию и пентан-гексановую фракцию. Разделение проходит при температуре 75–101°С и давлении 3–4 кгс/см<sup>2</sup>. Изопентановая фракция является товарным продуктом и должна соответствовать требованиям ТУ 38-101494-89 марки Б.

### Узел получения пропана

Две технологические линии узла получения пропана на ЗСК включают колонны депропанизаторы, предназначенные для разделения пропан-бутановой фракции на пропановую фракцию и бутан технический.

Пропановая фракция является товарным продуктом и должна соответствовать требованиям ГОСТ 20448-90.

Негативным следствием присутствия воды в ШФЛУ является ухудшение качества товарной продукции, производимой на установке БИИ и УПП. Так требованиями по качеству производимых изо-пентановой (ТУ 38. 101494-89) и пропановой фракций (ГОСТ 20448-90) определено отсутствие содержания воды в данных продуктах. В силу указанных выше причин, связанных с образованием низкокипящих азеотропов, вода присутствует в дистиллятных фракциях и естественно снижает их качество.

Производимая изо-пентановая фракция, как уже отмечалось выше, является компонентом автомобильных бензинов, улучшая такой эксплуатационный показатель, как антидетонационная стойкость. Диспергированная в потоке изо-пентановой фракции вода в зимний период времени при движении потока по межцеховым коммуникациям замерзает, что приводит к выводу трубопровода из работы. Естественно это значительно осложняет производство качественного автомобильного бензина и требует проведения дорогостоящих и трудоемких инженерных мероприятий по вводу в работу трубопровода.

Кроме того, присутствие воды в ШФЛУ направляемой на БИИ и УПП, повышает энергозатраты и негативно сказывается на работе технологического оборудования. Так при низких температурах окружающей среды, отмечаемых в зимний период времени происходит замерзание приборов КИПиА. Снижение надежности работы приборов КИПиА оказывает негативное влияние на стабильность технологического режима всей установки.

Таким образом, анализируя схемы движения конденсата от пласта до СЗСК, можно сказать, что причины содержания воды в сырье и продукции Сургутского ЗСК заключаются в применяемой технологии процессов добычи, подготовки, транспорта и переработки конденсата.

В качестве исходных данных для выполнения энергетического и термодинамического анализа работы установки БИИ и УПП в табл. 6.1 приводятся материальный баланс и технологический режим до модернизации отстойников.

Таблица 6.1. Показатели технологического режима работы БИИ до модернизации отстойников

№	Номер позиции	Расход			Давление, кгс/см <sup>2</sup>	Т, °С
		т/час	т/сут	т/год		
1	ШФЛУ на входе в Е-10	до 70,6	до1694,4	до567624,0	до 10	до 40
2	Сырьевая емкость Е-10	-	-	-	6,5÷7,0	до 40
3	ШФЛУ в т/о Т-10	67,9	1629,6	545916,0	12,0	до 40
4	ШФЛУ после Т-10	67,9	1629,6	545916,0	12,0	46
5	Пар 6 кгс/см <sup>2</sup> в т/о Т-10	13,8	331,2	110952,0	4,8	181
6	Верх колонны К-10	-	-	-	10,3	61
7	Куб колонны К-10	-	-	-	11,2	129
8	Пар 10 кгс/см <sup>2</sup> в И-10	12,5	300,0	100500,0	8,5	175
9	Емкость орошения Е-11	-	-	-	10,0	44
10	ПБФ	58,3	1399,2	468732,0	10,0	43
11	Переток в К-11	7,0	168,0	56280,0	3,2	80
12	Расход сбросного газа с Е-11	-	-	-	10,0	44
13	Верх колонны К-11	-	-	-	2,9	74,4
14	Куб колонны К-11	-	-	-	3,5	88,0
15	Пар 3 кгс/см <sup>2</sup> в И-11	8,9	213,6	71556,0	2,3	156
16	Емкость орошения Е-12	-	-	-	1,3	40
17	Изопентан в парк	4,96	119,0	39878,4	6,0	40
18	ПГФ в парк	1,9	45,6	15276,0	11,0	40

### 6.3. Разделение ШФЛУ и блок извлечения изо-пентана

Широкая фракция легких углеводородов на СЗСК направляется на установку извлечения изо-пентана с узлом получения пропана и предназначена для получения изо-пентановой фракции, как высокооктанового компонента неэтилированных автобензинов, а также для получения технических пропана и бутана. Выделение целевых продуктов производится методом ректификации.

Установка реализует единый технологический процесс, состоящий из двух последовательных стадий:

- выделение из широкой фракции легких углеводородов изо-пентановой и пропан-бутановой фракций;

- разделение пропан-бутановой фракции на пропановую и бутановую фракции.

Установка включает в себя два производственных подразделения:

- блок извлечения изо-пентана, состоящий из трех параллельных производственных линий мощностью 480 тыс.т/год по сырью каждая;

- узел получения пропана, состоящий из двух параллельных производственных линий мощностью 445 тыс.т/год по сырью каждая.

Каждая производственная линия блока извлечения изо-пентана включает в себя колонну-дебутанизатор и изо-пентановую колонну.

Колонна-дебутанизатор предназначена для разделения ШФЛУ на суммарную пентан-гексановую фракцию и пропан-бутановую фракцию. Процесс протекает при температуре 60–142°С и давлении 11–12 кгс/см<sup>2</sup>. Пропан-бутановая фракция является сырьем узла получения пропана, а суммарная пентан-гексановая фракция подвергается дальнейшей переработке.

Изо-пентановая колонна разделяет суммарную пентан-гексановую фракцию на изо-пентановую фракцию и пентан-гексановую фракцию. Разделение проходит при температуре 75–101°С и давлении 3–4 кгс/см<sup>2</sup>. Изо-пентановая фракция является товарным продуктом и должна соответствовать требованиям ТУ 38. 101494-89 марки Б.

Поскольку блок извлечения изо-пентана на СЗСК состоит из трех одинаковых самостоятельных ниток, работающих параллельно и независимо друг от друга, то ниже приведена схема и ее описание только для одной нитки (рис. 6.1) [12, 13].

Сырье установки – широкая фракция легких углеводородов с давлением 6 кг/см<sup>2</sup> и температурой около 40°С поступает с установки стабилизации конденсата в сырьевую емкость Е-10. Сырье из емкости Е-10 насосами Н-10/1,2 направляется в трубное пространство теплообменника Т-10. В теплообменнике сырье нагревается за счет тепла водяного пара до температуры 80°С. После чего сырье поступает в дебутанизатор К-10.

Колонна-дебутанизатор К-10 предназначена для разделения широкой фракции легких углеводородов на пропан-бутановую и суммарную пентан-гексановую фракции.

С верха дебутанизатора отводятся пары фракции С<sub>3</sub>–С<sub>4</sub> при температуре 66°С и давлении 11 кг/см<sup>2</sup>, которые охлаждаются и конденсируются в воздушных конденсаторах ХВ-10/1,8 и собираются в емкости орошения Е-11.

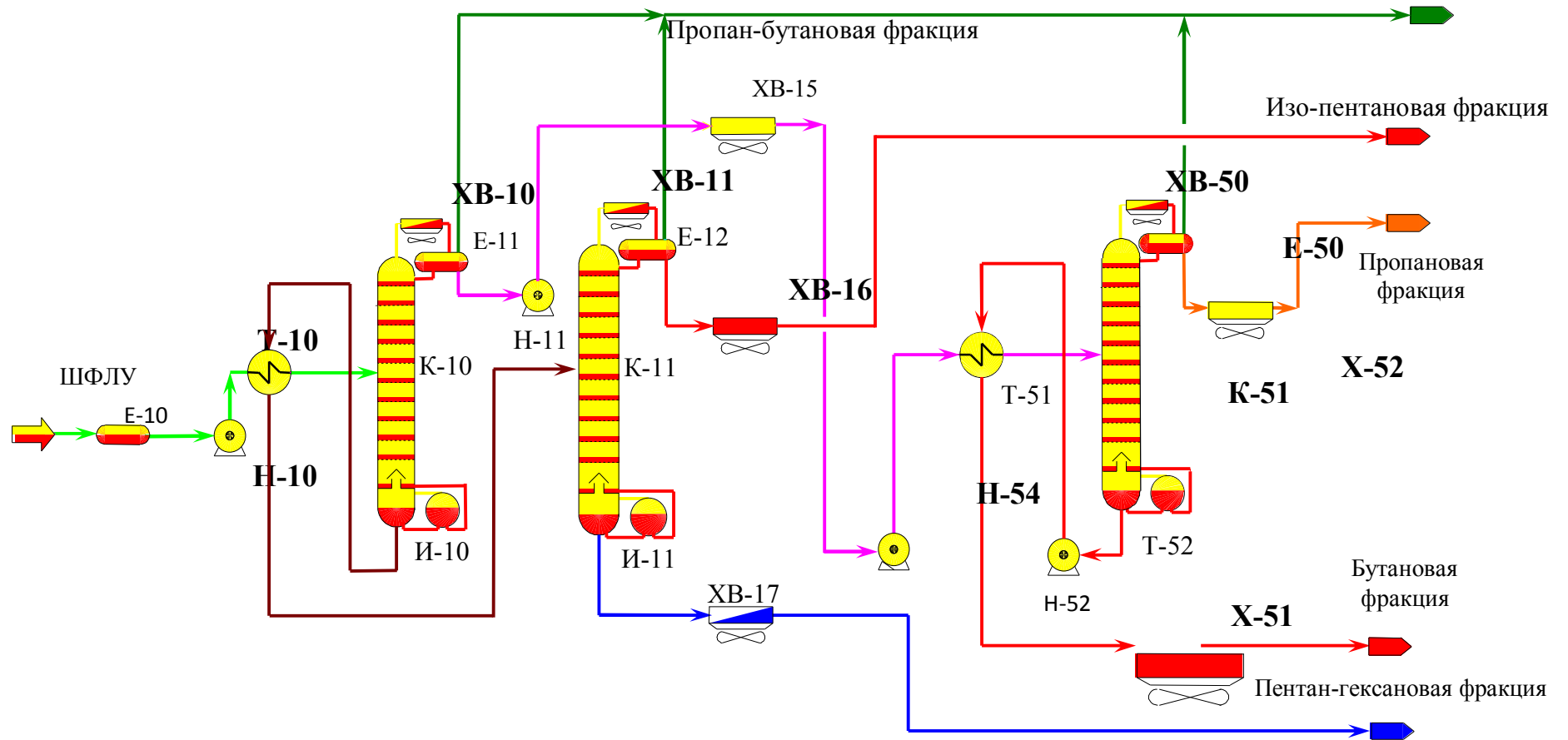


Рис. 6.1. Теплотехнологическая схема блока извлечения изо-пентана и узла получения пропана

Одна часть сконденсированной фракции  $C_3-C_4$  подается в качестве орошения в дебутанизатор К-10. Другая часть откачивается из емкости орошения Е-11 насосами Н-11/1,2. Балансовое количество пропан-бутановой фракции, после охлаждения в холодильнике Х-15, направляется на узел получения пропана в качестве сырья.

Тепло в колонну К-10 подается циркуляцией нижнего продукта через ребойлер И-10, где нагревается за счет тепла водяного пара. Регулирование температуры низа колонны осуществляется изменением расхода водяного пара в И-10.

С кубовой части дебутанизатора при температуре  $90-95^{\circ}C$  и давлении  $11,5-12 \text{ кг/см}^2$  суммарная пентан-гексановая фракция поступает на питание изо-пентановой колонны за счет перепада давлений в колоннах.

Изо-пентановая колонна К-11 предназначена для разделения суммарной пентан-гексановой фракции на изо-пентановую и пентан-гексановую фракции.

С верха изо-пентановой колонны температуре  $75^{\circ}C$  и давлении  $3 \text{ кг/см}^2$  отводятся пары изо-пентановой фракции, которые и конденсируются в воздушных конденсаторах-холодильниках ХВ-11/1-3 и собираются в емкости орошения Е-12.

Сконденсированная изо-пентановая фракция из емкости Е-12 насосами Н-12/1,2 подается в качестве орошения в колонну К-11. Балансовое количество изо-пентановой фракции направляется в водяной холодильник Х-16 и далее с температурой  $40^{\circ}C$ , выводится в парк узла смешения бензинов.

Тепло в колонну К-11 циркуляцией продукта через ребойлер И-11, где нагревается за счет тепла водяного пара.

Кубовый продукт колонны К-11, пентан-гексановая фракция, с температурой  $96^{\circ}C$  и давлением  $3,5 \text{ кг/см}^2$  охлаждается в воздушном холодильнике ХВ-12 до  $50^{\circ}C$ . Далее пентан-гексановая фракция насосами Н-13/1,2 направляется в водяной холодильник Х-17. В нем пентан-гексановая фракция охлаждается до температуры  $40^{\circ}C$  и далее выводится с установки в товарный парк.

### *Узел получения пропана*

Две производственные линии узла получения пропана представляют собой колонны-депропанизаторы, предназначенные для разделения пропан-бутановой фракции на пропановую фракцию и бутан технический.

Пропановая фракция является товарным продуктом и должна соответствовать требованиям ГОСТ 20448-90.

Поскольку узел получения пропана состоит из двух параллельных ниток, то ниже приводится описание работы только одного потока.

Пропан-бутановая фракция с блока извлечения изо-пентана прокачивается насосами Н-54/1,2,3 в теплообменник Т-51 где нагревается до 60 °С и поступает на ректификацию в депропанизатор К-51.

Верхний продукт депропанизатора охлаждается до 45°С в воздушном конденсаторе-холодильнике ХВ-50/1,2,3,4 и поступает в емкость орошения Е-50, где идет разделение газовой и жидкой фаз. Углеводородные газы направляются в топливную сеть завода.

Одна часть сконденсировавшегося продукта насосом Н-50/1,2 подается в качестве орошения в депропанизатор К-51, а балансовое количество пропановой фракции охладившись в водяном холодильнике Х-52 до 40°С направляется в парк готовой продукции.

Необходимое количество тепла в куб депропанизатора подводится циркулирующим потоком нижнего продукта колонны, который подогревается в термосифонном испарителе Т-52. Балансовое количество нижнего продукта, отвечающего требованиям ГОСТ на бутан технический, откачивается насосами Н-52/1, 2 и после охлаждения в теплообменнике Т-51, воздушном холодильнике ХВ-52 и водяном холодильнике Х-51 выводится в парк.

#### **6.4. Вариант модернизации отстойника для выделения свободной метанольной воды**

В результате анализа работы схемы переработки нефтегазоконденсатной смеси на Сургутском ЗСК с точки зрения определения оптимального места для выделения из продуктов переработки свободной метанольной воды сделан вывод, что для отделения воды и растворенного в ней метанола наиболее целесообразной была бы установка дегидраторов на площадке головной установки переработки углеводородного сырья Сургутского ЗСК УСК-1,2, как это реализовано на всех НПЗ (установки ЭЛОУ-АТ или ЭЛОУ-АВТ). Однако этот вариант потребует значительных капиталовложений, поскольку две установки стабилизации конденсата завода включают в свой состав 7 технологических ниток. Привязка нескольких технологических ниток к одному блоку дегидраторов значительно усложнит технологический процесс, вследствие того, что не всегда все технологические нитки работают в одном режиме. На различных технологических нитках в зависимости от их



производительности, а также необходимого качества и объема отбора широкой фракции легких углеводородов, реализуются различные технологические режимы. Кроме того, выведение из работы на капитальный ремонт по определенному графику технологических ниток приведет к «рваному» режиму работы дегидраторов и естественно к снижению эффективности отделения воды.

Другим возможным местом установки сепарирующих устройств является существующее емкостное оборудование Е-10 – Е-30 на установках БИИ и УПП, которые представляют собой полые горизонтальные емкости диаметром 3 м с эллиптическими днищами. Такое решение позволяет устранить негативные последствия присутствия свободной метанольной воды в углеводородной фазе с минимальными затратами средств, поскольку обработке будет подвергаться относительно небольшой поток углеводородной фазы.

Процесс выделения свободной воды из потока ШФЛУ имеет свои существенные особенности, а именно:

- разделяемые фазы практически не содержат в своем составе загрязнений, склонных к адгезии на твердых поверхностях и способных забить межполочное расстояние тонкослойного модуля;

- содержание твердых примесей в разделяемой среде незначительно, что позволяет обойтись без организации выгрузки твердого осадка в межремонтный период.

Наиболее эффективным и наименее затратным методом выделения свободной воды из ШФЛУ является метод гравитационного отстаивания с применением тонкослойных отстойников (см. главу 1).

В связи с вышесказанным наиболее приемлемым, представляется монтаж внутри емкости сепарирующей насадки – гофрированных пластин из фольги нержавеющей стали, устанавливаемых в каркасе.

При этом сепарирующие пластины (рис. 6.2) [17, 18] могут быть расположены на небольшом расстоянии друг от друга при минимальном угле наклона их к горизонту, что существенно повышает эффективность процесса отстаивания [14–16].

При таком конструктивном исполнении ШФЛУ движется в зазорах между гофрированными пластинами, а выделяющаяся метанольная вода собирается в нижних впадинах гофров и за счет наклона пластин стекает в зазоры между пакетами пластин, собираясь в нижней части сепаратора.

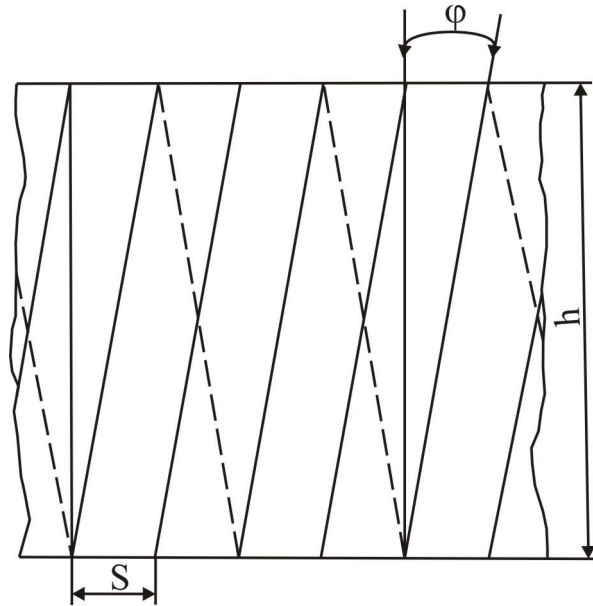


Рис. 6.2. Регулярная гофрированная насадка:  $\phi$  – угол наклона вершин гофров к краю пластины,  $S$  – шаг между гофрами,  $h$  – ширина пластины

Длина отстойной зоны, геометрические характеристики сепарирующей насадки, оптимальные гидродинамические условия проведения процесса отстаивания определяются расчетным путем с использованием математической модели процесса (глава 1).

На рис. 6.3 показано расположение аналогичных сепарирующих блоков в промышленном отстойнике, внедренном на ОАО «Нижнекамскнефтехим».

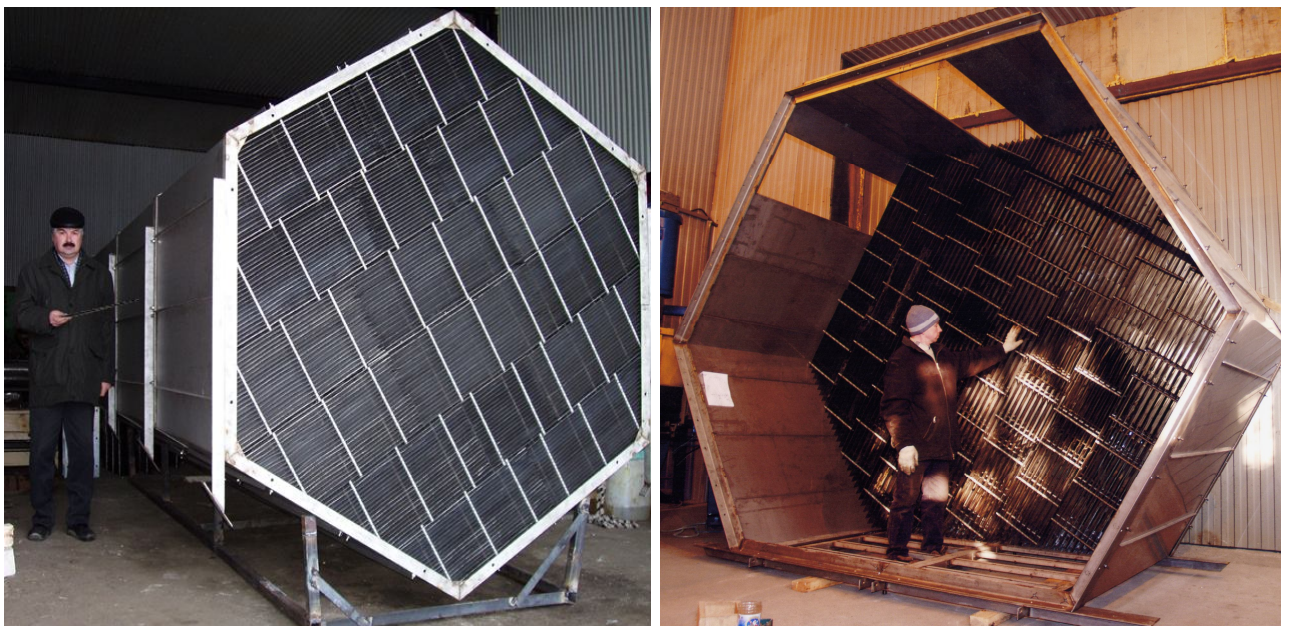


Рис. 6.3. Расположение сепарирующих блоков

Сепарационные блоки выполняются в виде закрепленных в специальной каркасной конструкции пакетов тонких металлических пластин из нержавеющей стали. Геометрия пластин и специально организованная ориентация их в объеме позволяют в десятки раз увеличить эффективность реконструированных отстойников.

Повышение эффективности происходит за счет использования нескольких эффектов. Оригинальная перекрестная ориентация сепарационных пластин эффективно секционирует объем отстойника, препятствуя образованию циркуляционных токов. Это создает благоприятные гидродинамические условия для разделения фаз. Ввиду малого расстояния между пластинами, (минимальный зазор – 7,5 мм, максимальный – 60 мм), резко уменьшается высота всплытия или осаждения капель и частиц, что позволяет эффективно сепарировать капли и частицы, размером 20 мкм и менее.

Забиванию межпластинчатого пространства препятствует крутой угол наклона пластин, а также их специальная гибкая конструкция сепарационных блоков.

### **6.5. Технические решения по модернизации отстойников [19]**

Выбор данной нитки для практической реализации определялся исходя из того, что объективно наибольшее содержание воды отмечено именно в сырье третьей технологической нитки. Более высокое содержание воды определяется конструкционной особенностью отбора сырья на первую и вторую технологические нитки осуществляемой с верхней образующей трубопровода, тогда как поток воды движется по нижней образующей.

Принципиальная схема модернизированного отстойника (емкости) представлена на рис. 6.4.

В сырьевой емкости 1 с трубопроводом 2 подачи ШФЛУ смонтированы внутренние устройства, состоящие из следующих узлов: эжектора 3, физического коагулятора 4, каркаса 5, заполненного насадкой 6. Через патрубок 7 производится регулирование уровня отсепарированной воды. Патрубок 8 слива отсепарированной воды расположен позади сепарационной зоны, отделенной от коагуляционной зоны перегородкой 9. Слив очищенного продукта производится через трубопровод, оканчивающийся прямым отводом, направленным к торцевой стенке аппарата.

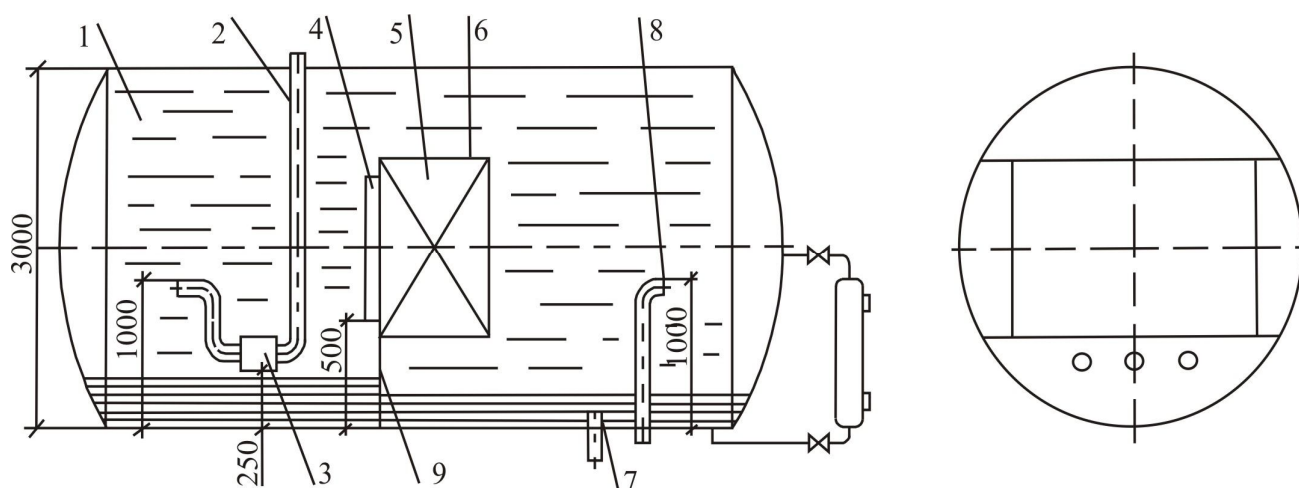


Рис. 7.4. Принципиальная схема модернизированного отстойника: 1 – емкость Е-30; 2 – трубопровод подачи продукта; 3 – эжектор; 4 – коагулятор; 5 – насадка; 6 – каркас; 7 – слив воды; 8 – трубопровод слива отсепарированного продукта; 9 – перегородка

Равномерно распределенный по сечению емкости 1 поток водной дисперсии в ШФЛУ поступает на поверхность коагулятора 4, представляющего собой развитую поверхность в виде тонкой металлической сетки. На сетке происходит дополнительное укрупнение мелких частиц воды и, таким образом, еще большее сужение фракционного состава водной дисперсии и подготовка ее для сепарации в слое сепарационной регулярной насадки 5.

Регулярная насадка 5, представляет из себя тонкие гофрированные металлические листы, уложенные гофрами послойно-перекрестно, многоярусно в четырех продольных секциях внутри каркаса 6 [18].

Насадки имеют минимальный угол наклона гофр, что в максимальной степени препятствует загрязнению ее поверхности нерастворимыми включениями, присутствующими в ШФЛУ.

Осаждаемая водная фаза под действием силы тяжести сползает по наклонным впадинам гофров в нижнюю часть аппарата.

Минимальное количество точек пересечения гофров в пакетах уменьшает загрязнение насадки и увеличивает период работы отстойника между плановыми чистками. Кроме того, минимальная фиксация поверхности насадки в точках пересечения гофров способствует возникновению колебаний тонких пластин насадки за счет турбулентных пульсаций жидкой фазы, облегчающих перемещение выделенной дисперсной фазы из сепарационной зоны.

Расстояние между пластинами насадки и длина насадочной зоны рассчитаны на основе приведенной в главе 1 математической модели сепарации.

В основу расчета заложен профиль скорости ШФЛУ в емкости Е-30, определенный с помощью программного продукта «PHOENICS – 3.3».

Коагуляционная зона внизу емкости имеет перегородку 9 высотой 400 мм и обеспечена устройством регулирования уровня воды  $200 \pm 100$  мм (рис. 6.5).

Слив отсепарированной воды через трубопровод 9 производится посредством прямого отвода, установленного соосно с емкостью и направленного противопоточно.

Выделение дисперсной водной фазы из ШФЛУ происходит следующим образом. В питающем трубопроводе 2 движение ШФЛУ происходит в интенсивном турбулентном режиме. При этом частицы дисперсной фазы сталкиваются за счет турбулентных пульсаций друг с другом. За счет дополнительной подачи в трубопровод отстаившейся воды с помощью эжектора 3 в трубопроводе создается повышенная концентрация дисперсной фазы, что увеличивает вероятность столкновения частиц с последующей их коагуляцией.

Подаваемая с помощью эжектора вода распадается внутри трубопровода на мелкие капли, характерный диаметр которых оценен в пределах 500-1000 мкм, т.е. намного больше капель, исходно присутствующих в потоке ШФЛУ. Образование новых капель происходит как за счет разрушения формируемых в эжекторе струй воды, так и за счет дальнейшего дробления капель турбулентными пульсациями потока сплошной фазы.

Ввиду того, что вновь образуемые капли воды являются достаточно крупными, дальнейшее их выделение в сепарационной зоне при тонкослойном отстаивании не создает дополнительной сложности.

После выхода из питающего трубопровода 2 поток ШФЛУ достаточно равномерно распространенный по сечению емкости проходит свободную зону аппарата, где происходит выпадение самых крупных капель воды. Далее поток ШФЛУ входит в сепарационную зону, образованную четырьмя параллельными секциями регулярной насадки.

Регулярная насадка одновременно выполняет несколько функций. Во-первых, она создает условия для тонкослойного отстаивания, на два порядка уменьшая высоту осаждения капель воды. Во-вторых, листы насадки осуществляют продольное секционирование рабочего объема емкости, разрушая вихреобразные перемещения жидкости. При этом создаются

наиболее благоприятные гидродинамические условия для осаждения капель в ламинарном потоке ( $Re < 100$ ), что также положительно сказывается на эффективности осаждения. Кроме того, как было сказано выше, при движении эмульсии вдоль близко расположенных поверхностей создаются условия для градиентной коагуляции мелких капель на поверхности насадки, покрытой тонкой водной пленкой.

Выделившаяся на поверхности гофрированных листов насадки вода собирается в углубления гофров. За счет наклона листов насадки по отношению к горизонтальной плоскости вода по впадинам гофров стекает на дно емкости.

По мере накопления отстоявшаяся вода перетекает через перегородку 9 и отводится по мере превышения заданного уровня через патрубок 7.

Уровень отделенной воды в задней по ходу движения ШФЛУ части емкости регулируется автоматически. Схема автоматизации приведена на рис. 6.5.

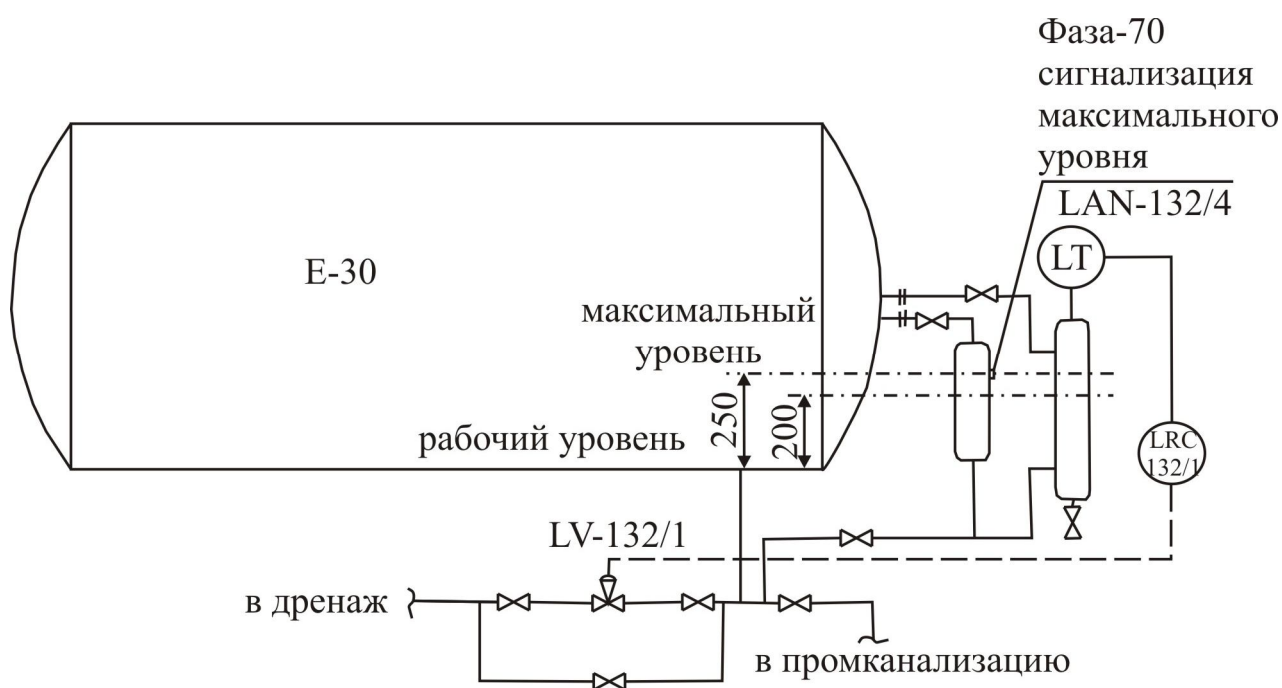


Рис. 6.5. Схема автоматизации

Все узлы и детали внутренних сепарационных устройств емкости E-30 выполнены из нержавеющей стали 12X18H10T.

### *Промышленные испытания отстойника Е-30 и энергосбережение*

Для определения фактической эффективности отделения взвешенной воды на реконструированной сырьевой емкости Е-30 третьей технологической нитки блока извлечения изо-пентана в период с 10 по 14 октября 1999 года были проведены опытно-промышленные исследования. Эффективность водоотделения смонтированной в емкости Е-30 насадки определяли в сравнении с ШФЛУ отобранного после сырьевой емкости Е-20 второй технологической ниткой БИИ. В период испытаний загрузки технологических ниток БИИ варьировались в диапазоне от 80 до 120 м<sup>3</sup>/ч.

Результаты проведенного опытного пробега после монтажа насадки приведены в табл. 6.2.

Из приведенных результатов следует, что тепловая нагрузка (расход греющего пара) на подогревание снижена на 0,3 т/час, а испарителе – 0,5 т/час. За год эксплуатации это дает около 6000 тонн экономии греющего пара.

На первоначальном этапе опытно-промышленных исследований отмечена низкая стабильность процесса водоотделения от углеводородной фазы. Это объясняется тем, что в период промышленных исследований отмечалось аномально низкое поступление воды, содержащейся в нефтегазоконденсатной смеси – сырья завода. В этих условиях накопление воды на дне реконструированной емкости происходило крайне медленно, что значительно снизило эффективность работы эжекционного узла. С достижением на дне емкости Е-30 минимально необходимого уровня отстоявшейся воды для работы эжектора эффективность и стабильность процесса сепарации отстойника значительно возросла. В этот период содержание воды в ШФЛУ отобранной после реконструированной сырьевой емкости третьей технологической нитки БИИ, по данным лабораторного аналитического контроля, снизилось до показателя «следы».

С целью подтверждения эффективности действия насадок и эжекционного узла предложено осуществить дополнительную подачу воды в углеводородный поток.

Эффективность работы эжекционного узла была подтверждена тем, что во время промышленных испытаний до того момента, пока на дне емкости не собирался достаточный для работы слой отстоявшейся воды, была значительно ниже.

Результаты аналитического контроля, проводимого лабораторией производства – ОТК, показали, что содержание воды в потоке после Е-30

снизилось до значений «следы» при разных нагрузках третьей технологической нитки БИИ.

Таблица 6.2. Результаты опытно-промышленных испытаний

Рассматриваемые параметры	Ед. изм.	До модернизации	После модернизации
Содержание воды: в ШФЛУ	% масс.	2,5	следы
в пропан-бутановой фракции	% масс.	2,9	следы
Тепловая нагрузка подогревателя исходной смеси Т-30 (расход греющего пара)	т/час кВт	13,8 10570	13,5 10350
Тепловая нагрузка испарителя И-30 (расход греющего пара)	т/час кВт	12,5 9647	12 9257

Содержание воды в углеводородной среде определяемого жидкого остатка после прохождения потока через насадочные элементы емкости Е-30 снижается более чем в два раза.

По результатам пробега можно сделать вывод об эффективной работе насадки по удалению взвешенной воды из ШФЛУ, возможности уменьшения содержания метанола в продукте после Е-30, за счет растворения метанола в воде (подаваемой в приемный трубопровод) и удалению взвешенной метанольной воды из продукта.

С учетом положительных испытаний выполнена аналогичная модернизация сырьевых емкостей Е-10 и 20 на других установках.

#### ***Модернизация отстойников Е-10 и Е-20 [19]***

В 2001 году выполнена модернизация сырьевых емкостей Е-10 и Е-20 БИИ. Схема работы и конструкция аналогична отстойнику, изображенному на рис. 6.4.

В период опытного пробега проведен детальный анализ составов жидкого остатка. Методом хроматографического анализа жидкого остатка пропан-бутановой фракции определено, что основным его компонентом является метанол (80–94 % масс.). При этом содержание растворенной в углеводородной фазе воды составляет от 2,85 до 18,12 % масс.



Исследование жидкого остатка пропановой фракции, объемная доля которого превышает требования ГОСТ 20448-90 до трех раз, показали, что он на 95 % масс. состоит из метанола, а концентрация воды достигает 3,86 % масс.

По результатам пробега отмечено, что концентрация метанола в углеводородной фазе жидкого остатка после сырьевых емкостей снижается в 20 раз. Этот результат может быть объяснен только тем, что метанол практически неограниченно растворяется в воде. В связи с этим отделенная от углеводородной фазы вода должна содержать значительное количество метанола. Определенная по плотности дренажной воды концентрация метанола (по справочным данным) составляет от 68 до 97 % масс.

Исходя из условий процесса ректификации, распределение компонентов происходит в соответствии с их температурами кипения. Метанол, имеющий температуру кипения в стандартных условиях  $64,7^{\circ}\text{C}$ , должен концентрироваться в пентан-гексановой фракции (температура кипения гексана  $68,7^{\circ}\text{C}$ ). Однако данные лабораторного анализа свидетельствуют о концентрировании метанола во фракции пропана. Этот факт объясняется образованием азеотропной смеси – нераздельнокипящая смесь. Таким образом, уменьшение объемной доли жидкого остатка в товарном пропане возможно только за счет:

- водной отмывки с последующей сепарацией водометанольной смеси;
- применение других ингибиторов гидратообразования на промыслах (практически неосуществим, так как требует заново обустроить действующие месторождения);
- строительство комплексной установки очистки и осушки ШФЛУ от метанола (стадия осушки необходима для избежания образования гидратов в трубопроводах).

Результаты аналитического контроля технологических потоков установки БИИ и УПП показали высокую эффективность по отделению свободной воды в реконструированных сырьевых емкостях Е-10, Е-20 и Е-30. При стабильном технологическом режиме работы установки, сепарирующие насадки полностью отделят взвешенную воду и растворенный в ней метанол. Остаточная влага и метанол в потоке ШФЛУ после сырьевых емкостей оценивается на уровне предела растворимости в условиях показателей технологического процесса.

Учитывая положительные результаты промышленного использования сепарирующих насадок в сырьевых емкостях установки БИИ и УПП Сургутского ЗСК, можно рекомендовать использование разработанных технических решений на других предприятиях нефтегазопереработки.

В оборудованных сепарационными блоками отстойных емкостях резко повышается интенсивность процесса разделения. Разделение суспензии происходит в десятки раз быстрее, чем в «пустых» отстойниках. При необходимости одна такая модернизированная емкость может заменить значительное количество обычных отстойников и отстойных резервуаров больших объемов.

### Литература к шестой главе

1. **Энглин Б.А.** Применение жидких топлив при низких температурах / Б.А. Энглин. – М.: Химия, 1980.
2. **Жулдыбин Е.Н.** Способы и средства обезвоживания нефтепродуктов / Е.Н. Жулдыбин, В.П. Коваленко, В.Е. Турчанинов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985.
3. **Топлов С.М.** Переработка углеводородных газов за рубежом / С.М. Топлов, М.А. Берлин, Г.А.Панасян, В.Д. Коробко. – М.: ВНИИОЭНГ, 1980.
4. **Наметкин С.С.** Химия нефти / С.С. Наметкин. – М.: Изд. АН СССР, 1955.
5. **Kuczynsky T.** / Petroleum Z. 19, 420 (1923).
6. **Грановский М.Г.** Электрообработка жидкостей / М.Г. Грановский, И.С. Лавров, О.В. Смирнов. – Л.: Химия, 1976.
7. **Гершуни С.Ш.** Оборудование для обезвоживания и обессоливания нефти в электрическом поле / С.Ш. Гершуни, М.Г. Лейбовский. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1983.
8. **Бычков В.Е.** Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья / В.Е. Бычков. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984.
9. **Коваленко В.П.** Средства очистки нефтепродуктов от механических загрязнений / В.П. Коваленко, В.Е. Турчанинов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984.
10. А.с.1382487 (СССР).
11. **Фарахов М.И.** Сепарация дисперсной фазы из жидких углеводородных смесей в нефтепереработке и энергосбережение / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев, И.П. Афанасьев. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005.
12. **Ясавеев Х.Н.** Модернизация установок переработки углеводородных смесей / Х.Н. Ясавеев, А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2004.
13. **Лаптев А.Г.** Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006

14. **Фарахов М.И.** Гидродинамика потоков в аппаратах гравитационного разделения водонефтяных эмульсий / М.И. Фарахов, Р.Г. Тахавутдинов, И.Х. Садыков, И.П. Афанасьев // Сб. тр. 14-й междунар. науч. конф. «Математические методы в технике и технологиях». Смоленск, 2001. Т. 3. С. 18-20.

15. **Фарахов М.И.** Компьютерное моделирование гидродинамики проточного гравитационного отстойника / М.И. Фарахов, Р.Г. Тахавутдинов, И.Х. Садыков, А.Р. Альтапов, И.П. Афанасьев, С.Ф. Грачев // Теплообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань. – 2001. – С. 160–167.

16. **Фарахов М.И.** Учет влияния профиля скорости дисперсного потока при моделировании работы отстойника / М.И. Фарахов, И.П. Афанасьев, С.А. Казанцев // Теплообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань. – 2002. С. 161–166.

17. **Фарахов М.И.** А.с. РФ №98119407/20 Насадка для теплообменных процессов / М.И. Фарахов, Х.Н. Ясавеев, П.А. Мальковский и др. от 25.11.98 г.

18. **Фарахов М.И.** Регулярная насадка. Свидетельство РФ №19483 на полезную модель / М.И. Фарахов, И.Х. Садыков, И.П. Афанасьев, Р.Ф. Миндубаев, А.Р. Альтапов, В.Ф. Баглай. МПК<sup>7</sup> В 01 J 19/32, В 05 В 1/00. 2001г.

19. **Афанасьев И.П.** Энергосбережение в промышленной теплотехнологической установке при получении компонентов нефтяных топлив. Дис. ... канд. техн. наук. / И.П. Афанасьев, – Казань: КГЭУ, 2005.

## ГЛАВА 7

## МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕАЭРАТОРОВ ТЭС

*А.Г. Лаптев, А.Н. Долгов, М.М. Фарахов*

**7.1. Влияние «качества» воды на работу теплоэнергетического оборудования**

Коррозия паровых котлов, испарителей, паропреобразователей, подогревателей, трубопроводов, арматуры баков и другого оборудования наносит большой ущерб тепловым электростанциям, промышленным котельным, тепловым сетям и другим теплоэнергетическим объектам [1–6]. Кроме того, продукты коррозии, попадая с питательной водой в котлы, могут вызвать нарушение циркуляции и пережог труб котлов.

Одним из важных направлений защиты металла от коррозии являются исследования в области предотвращения коррозии паровых котлов высокого давления, т.к. они являются наиболее ответственным оборудованием тепловых электростанций. Повреждение такого котла, а особенно самой дорогой его части – барабана, влечет за собой дорогостоящий и трудный ремонт, а иногда даже замену барабана [3].

Причинами коррозионных повреждений металла паровых котлов могут быть различные факторы: механические, термические или химические (состав среды).

В зависимости от вида повреждения металла различают общую и местную (локальную) коррозию. Общая коррозия охватывает всю поверхность металла, которая находится в контакте с агрессивной средой, а местная – только отдельные ее участки. Местная коррозия проявляется в виде язв или точек (питтинг-коррозия), коррозионных трещин межкристаллитного или транскристаллитного характера (крекинг-коррозия) или в виде избирательного (селективного) растворения одного из компонентов некоторых сплавов (избирательная коррозия).

Питтинг-коррозия (питтинг) протекает на небольших участках металлической поверхности. После удаления продуктов коррозии на пораженном участке наблюдаются язвы, точки или пятна.

Коррозионное растрескивание (крекинг-коррозия) подразделяется на межкристаллитное и транскристаллитное. В первом случае коррозионные трещины развиваются на границе зерен, а во втором проходят через сами зерна. В обоих случаях протекание коррозионного процесса связано с наличием больших механических напряжений в металле. В связи с этим процесс,

заканчивающийся образованием коррозионной трещины, принято называть коррозионным растрескиванием (крекинг-коррозией) под напряжением.

Местная коррозия может проявляться также в форме утончения стенок труб по всему периметру, частичного уменьшения их толщины, например с «огневой» стороны испарительной поверхности нагрева. Иногда продукты коррозии накапливаются на участках, пораженных ею, но при значительной турбулентности потока поверхность металла может быть чистой.

Избирательная коррозия сплава проявляется в виде растворения и удаления менее благородного его компонента. Примером может служить процесс обесцинкования латуни, при котором коррозии подвергается цинк, а медь остается в сплаве [4].

Как правило, для различных участков котлоагрегата характерен определённый вид коррозии. Водяные экономайзеры котлов наиболее часто страдают от кислородной коррозии, в результате которой в трубках образуются небольшие отверстия (свищи). Через них вода, находящаяся в парогенераторе под высоким давлением, вырывается наружу с высокой скоростью и разрезает соседние трубы, что в итоге может привести к аварийному останову котла.

Поэтому на тепловых электростанциях, особенно на станциях высокого давления, уделяется большое внимание снижению содержания кислорода в питательной воде. Скорость коррозии зависит от концентрации кислорода в воде. Эта зависимость для стали по данным Всероссийского теплотехнического университета дана на рис. 7.1 [5]. Как видно из графика, скорость коррозии стали пропорциональна концентрации кислорода в воде. Так, при увеличении содержания кислорода в воде от 4 до 8 мг/кг количество железа, перешедшего в железный шлам с одного квадратного метра поверхности в час, увеличивается от 0,6 до 1,2 г, т.е. при повышении концентрации кислорода в воде в 2 раза скорость коррозии тоже возрастает в 2 раза.

На скорость коррозии сильно влияет не только содержание растворённого кислорода, но и температура воды. Из графика, представленного на рис. 7.2, видно, что скорость коррозии металла в закрытой системе прямо пропорциональна температуре. В открытой же системе наблюдается максимум скорости коррозии, наступающий при температуре 70–75°C.

Снижение скорости коррозии в открытых системах (кривая 2 на рис. 7.2) объясняется снижением концентрации кислорода в воде при повышении ее температуры. Действие двух факторов – температуры и концентрации – в противоположных направлениях приводит к перегибу кривой скорости коррозии при температурах 70–75°C.

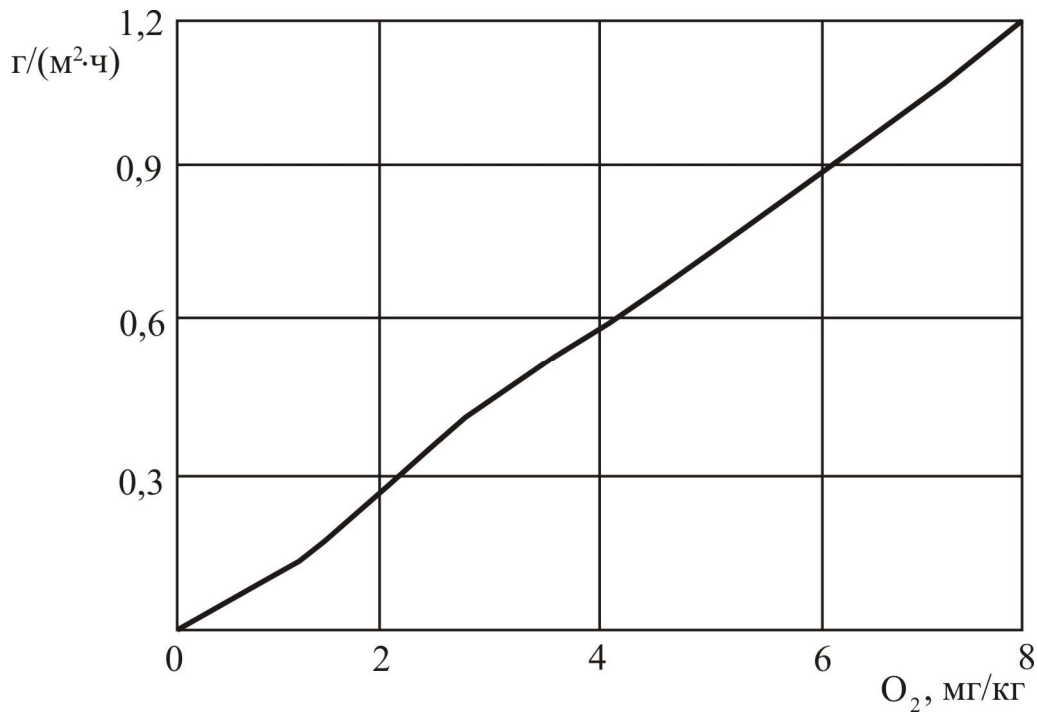


Рис. 7.1. Влияние концентрации кислорода, растворенного в воде, на скорость коррозии стали

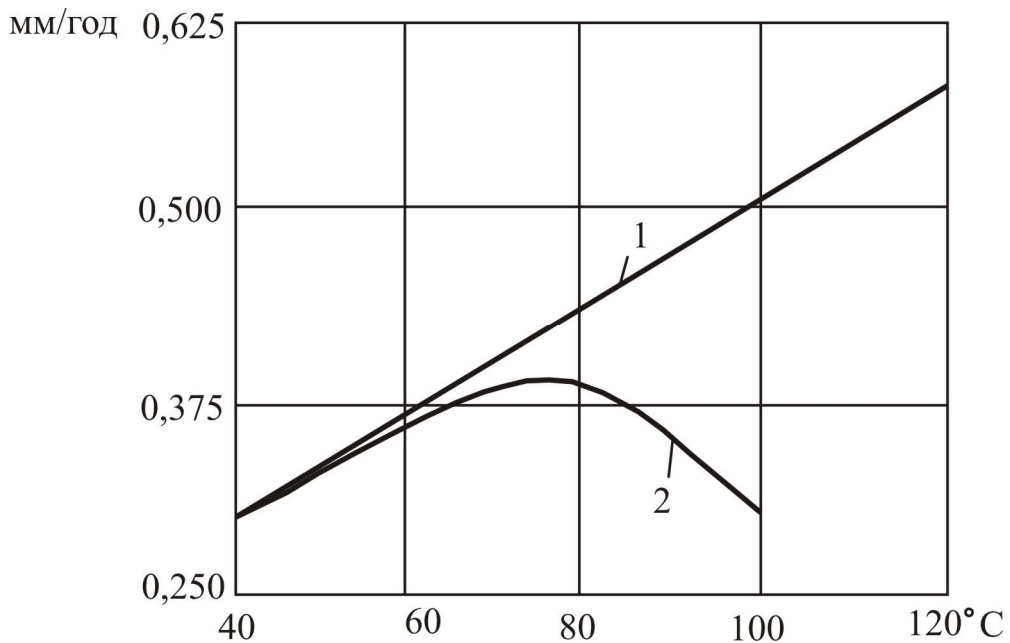
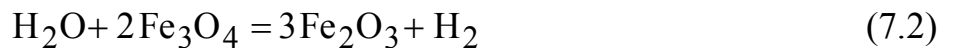
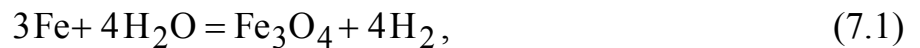


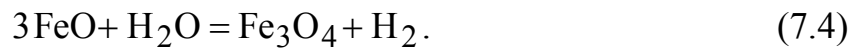
Рис. 7.2. Зависимость скорости коррозии стали от температуры: 1 – закрытая система; 2 – открытая система

Однако влияние кислорода на скорость коррозии проявляется в двух противоположных направлениях. С одной стороны, кислород увеличивает скорость коррозионного процесса, так как является сильным деполаризатором катодных участков, с другой стороны он оказывает пассивирующее действие на поверхность металла.

При температуре ниже  $570^{\circ}\text{C}$  протекает реакция Шодрона (7.1)–(7.2) и на поверхности металла образуется защитная плёнка из магнетита. Так как диффузия в ней затруднена, то с течением времени скорость окисления стали уменьшается. В условиях, когда по всей поверхности металла образовалась и сохраняется магнетитовая плёнка, коррозионное воздействие на сталь практически прекращается. Для выполнения защитной функции слой магнетита должен быть достаточно плотным и иметь определённую толщину, так как при большой толщине снижается его механическая прочность и соответственно защитная функция.



Если температура выше  $570^{\circ}\text{C}$ , то взаимодействие водяного пара с железом протекает и по реакции (7.2), и дополнительно по реакциям (7.3) и (7.4):



Высокое защитное действие магнетита можно объяснить особенностями структуры кристаллической решетки, которую относят к шпинели. Структура шпинели характерна для ряда минералов, которые содержат в своей молекуле оксиды двухвалентных и трехвалентных металлов. Магнетит не является типичной шпинелью, вместе с тем он имеет характерную для этих минералов плотность, что и обуславливает его защитные свойства.

Большой ущерб причиняет коррозия тепловым сетям. Практика показывает, что срок службы тепловых сетей, питаемых водой с большой концентрацией агрессивных газов, значительно сокращается. Известны случаи, когда трубы тепловых сетей приходилось менять через полтора – два года работы из-за интенсивной внутренней коррозии вплоть до образования многочисленных сквозных свищей. Выход из строя тепловой сети связан с большими затратами. Особенно ухудшается ситуация с коррозией в сетях, питаемых химически очищенной водой, т.е. в ситуациях, когда внутренняя поверхность труб не защищена коркой накипи.

Главной причиной внутренней коррозии труб является присутствие в воде растворённого кислорода – основного коррозионного агента.

На рис. 7.3 представлен график (построенный по данным [6]) изменения равновесной концентрации растворенного в воде кислорода в зависимости от ее температур при различных давлениях воздуха над водой с учетом давления водяных паров.

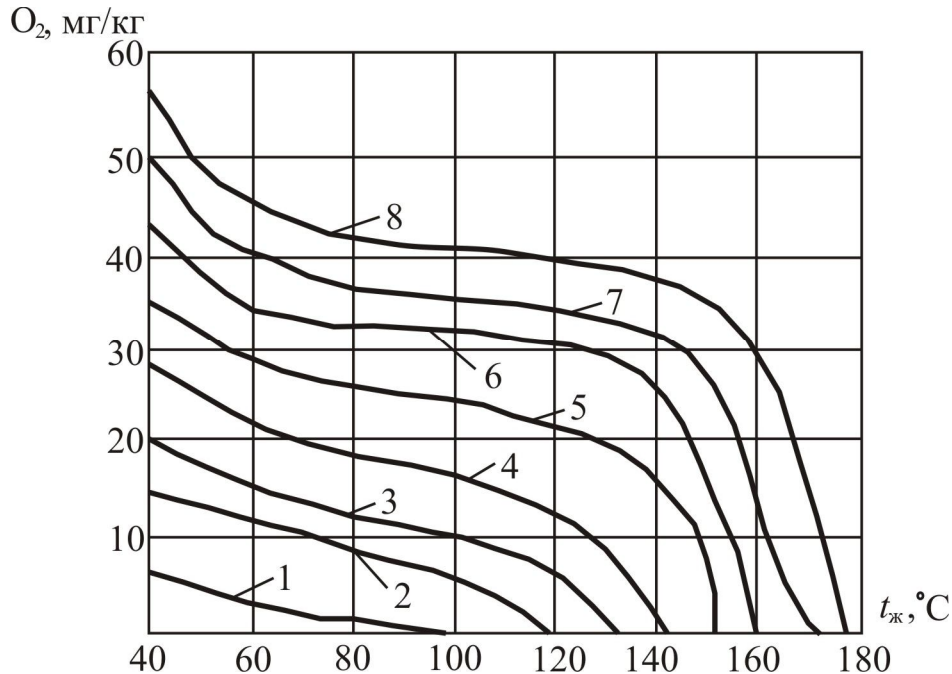


Рис. 7.3. Растворимость кислорода в воде в зависимости от ее температуры при различных абсолютных давлениях воздуха над водой: 1 – 0,1 МПа; 2 – 0,2 МПа; 3 – 0,3 МПа; 4 – 0,4 МПа; 5 – 0,5 МПа; 6 – 0,6 МПа; 7 – 0,7 МПа; 8 – 0,8 МПа

Обычно считают, что при отсутствии в воде диоксида углерода протекает следующая реакция (7.5) взаимодействия растворенного кислорода с корродирующим металлом [7]:



Присутствующий в воде диоксид углерода играет роль катализатора кислородной коррозии. Взаимодействие диоксида углерода с железом при температурах ниже 570°C протекает по реакциям (7.6) и (7.7):





При температурах выше 570°C наряду с реакцией (7.7) протекают дополнительно реакции (7.8) и (7.9):



Величина начальной концентрации свободного диоксида углерода в различных природных водах зачастую находится в пределах 2–25 мг/дм<sup>3</sup>. При понижении накипеобразующей способности воды методами подкисления и водород-катионирования содержание диоксида углерода в воде возрастает за счет разрушения бикарбонатных ионов до значительных величин (50-500 мг/дм<sup>3</sup>) [8].

При наличии в воде CO<sub>2</sub>, образующийся при диссоциации угольной кислоты водород оказывает восстанавливающее и отслаивающее действие на защитные оксидные пленки. Неустойчивость оксидных пленок приводит к непрерывному поступлению кислорода к поверхности металла. Слабая связь оксидных пленок с поверхностью корродирующего металла и последующее их отслаивание под действием угольной кислоты резко интенсифицирует процесс внутренней коррозии.

Особенно сильно скорость кислородной коррозии стали в присутствии диоксида углерода увеличивается при повышенных скоростях движения воды. Увеличение скорости движения воды приводит к срыву с поверхности стали защитных пленок. Агрессивное воздействие угольной кислоты в данном случае заключается в том, что она способствует отслаиванию пленок и препятствует образованию нового защитного оксидного слоя.

На тепловых электростанциях с обессоливанием добавочной питательной воды паровых котлов присутствие в ней свободного диоксида углерода, кроме того, снижает эффективность эксплуатации анионитных фильтров.

В связи с высокой коррозионной агрессивностью кислорода и диоксида углерода содержание O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и соответствующее ему значение pH в основных технологических потоках теплоэнергетических установок строго нормируются. Так, остаточное содержание кислорода не должно превышать 30 мкг/дм<sup>3</sup> в подпиточной воде и 50 мкг/дм<sup>3</sup> в сетевой воде систем теплоснабжения. Диоксид углерода должен отсутствовать, чему соответствует значение pH > 8,33 [9].

## 7.2. Очистка воды от растворенных газов

Ниже рассмотрены общие положения закономерностей удаления растворенных газов [7–17].

Процессы выделения газов из воды (десорбция) и растворения газов в воде (абсорбция) подчиняются общим законам массопередачи в системе жидкость – газ и протекают до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие, зависящее от температуры, давления и концентраций в обеих фазах. В условиях равновесия процессы десорбции и абсорбции подчиняются закону Генри, который утверждает, что при данной температуре концентрация растворенного газа в жидкости пропорциональна давлению этого газа над жидкостью:

$$C_{\Gamma} = K_{\Gamma} p_{\Gamma}, \quad (7.10)$$

где  $C_{\Gamma}$  – концентрация газа в воде, мг/кг;  $p_{\Gamma}$  – давление данного газа над водой, Па;  $K_{\Gamma}$  – коэффициент растворимости газа в воде, мг/(кг·Па). Коэффициент  $K_{\Gamma}$  показывает, сколько миллиграмм газа растворяется в 1 кг воды при парциальном давлении газа в парогазовой смеси над водой, равном 100 КПа.

Таблица 7.1. Коэффициенты растворимости газов в воде  $K_{\Gamma}$  в зависимости от температуры воды

Температура воды, °С	Кислород, O <sub>2</sub>	Азот, N <sub>2</sub>	Углекислый газ, CO <sub>2</sub>
0	68,3	29,15	3385
5	60,4	25,8	2755
10	53,55	23,05	2335
15	48,5	20,8	1990
20	43,65	19,05	1710
25	39,9	17,75	1470
30	36,8	16,4	1295
35	34,35	15,5	1150
40	32,55	14,7	1040
50	29,45	13,45	846
60	27,45	12,65	734
70	25,8	12,15	642
80	24,8	11,95	571
90	24,25	11,85	509
100	24,05	11,75	459

Из уравнения (7.10) следует, что для осуществления массообмена между водой и газом парциальное давление в газовой фазе должно либо уменьшаться, либо увеличиваться в зависимости от требуемого направления массообмена. Если газ взаимодействует с водой, то физически растворенная часть газа должна подчиняться закону Генри и быть связана с той частью газа, которая образует ионные формы согласно закону действующих масс.

На практике обычно вода находится в контакте не с одним каким-либо газом, а со смесью их, например с воздухом. Парциальное давление газа в смеси определяется законом Дальтона, который гласит, что общее давление газовой или парогазовой смеси  $p$  равно сумме парциальных давлений газов и паров, составляющих смесь:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n. \quad (7.11)$$

Полного удаления газа ( $C_{\Gamma}=0$ ) можно достичь при  $p_{\Gamma}=0$  или, что то же самое, при  $p=0$  или  $p = p_{\text{H}_2\text{O}}$ , как видно из формул (7.10) и (7.11). Этого можно достичь путем создания над поверхностью воды вакуума или атмосферы, не содержащей удаляемого газа, в частности, путем нагрева воды до кипения, когда парциальное давление паров воды становится равным общему давлению ( $p = p_{\text{H}_2\text{O}}$ ), что равносильно снижению парциального давления удаляемого газа до нуля.

На зависимости растворимости газов в воде от температуры и давления основана работа термического деаэрата. Для удаления из воды газов необходимо создать в деаэрате температуру и давление, при которых растворимость газа станет равной нулю [11, 12].

Содержание газа в жидкости соответствует закону Генри лишь в равновесных условиях, поэтому из законов Генри и Рауля нельзя определить скорость удаления газов (кинетику процесса). Между тем от скорости десорбции зависит конечный эффект дегазации, т.е. степень приближения системы к равновесному состоянию. В общем виде скорость десорбции газа определяется по уравнению

$$-\frac{dC_{\Gamma}}{d\tau} = (C_{\Gamma} - C_{\Gamma}^p) \cdot k \cdot dF, \quad (7.12)$$

где  $C_{\Gamma}$  – концентрация газа в воде в данный момент времени;  $C_{\Gamma}^p$  – равновесная концентрация газа в воде, соответствующая парциальному

давлению этого газа над водой;  $dF$  – элемент площади поверхности раздела фаз;  $k$  – коэффициент пропорциональности (скорости переноса).

Подставив в это уравнение  $C_{\Gamma}^p = 0$  ( $p_{\Gamma} = 0$ ), разделив переменные и проинтегрировав для концентрации газа в пределах от  $C_{\Gamma}$  до 0, а для времени от 0 до  $T$ , получено

$$-\int_{C_{\Gamma}}^0 \frac{dC_{\Gamma}}{C_{\Gamma}} = kF \int_0^{\tau} d\tau, \quad \ln(C_{\Gamma}/0) = kFT \text{ или } kFT = \infty. \quad (7.13)$$

Так как  $kF$  – величина конечная и положительная, то только  $T$  может равняться бесконечности, поэтому получить  $C_{\Gamma} = 0$  невозможно за конечный промежуток времени даже при условии, что  $p_{\Gamma} = 0$ . Конечную концентрацию  $C_{\kappa}$  газа можно получить из уравнения (7.13), приняв определенные значения площади поверхности раздела фаз и времени  $\tau_{\kappa}$ :

$$\ln(C_{\Gamma}/C_{\kappa}) = kF\tau_{\kappa} \quad \text{или} \quad C_{\kappa} = C_{\Gamma} e^{-kF\tau_{\kappa}}. \quad (7.14)$$

В соответствии с (7.14) эффект дегазации можно повысить увеличением удельной площади поверхности раздела фаз, что приводит к сокращению путей диффузии удаляемого газа из капли или пленки жидкости, а при прочих равных условиях увеличению времени контакта воды с газовой фазой, свободной от удаляемого из воды газа. На эффективность дегазации также существенно влияет повышение температуры очищаемой газосодержащей воды. Это обусловлено тем, что с повышением температуры уменьшается коэффициент абсорбции газа водой, что можно видеть на рис. 7.4.

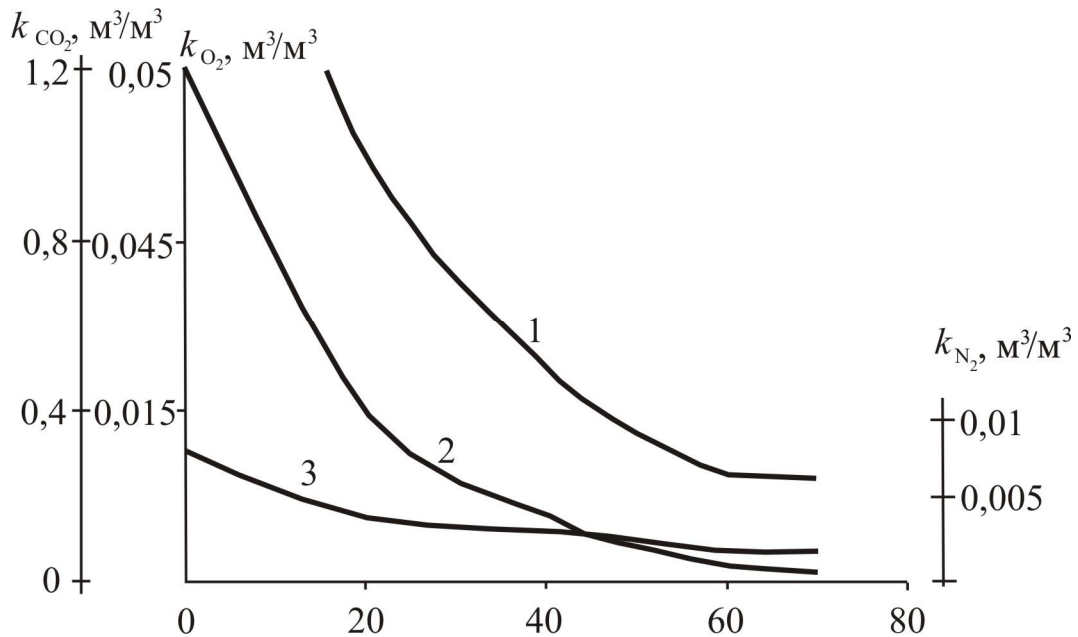


Рис. 7.4. Зависимости абсорбции  $\text{CO}_2$  (1),  $\text{N}_2$  (2) и  $\text{O}_2$  (3) водой от температуры [8]

Количество удаляемого в десорбере газа  $G$ , кг/ч, определяется по уравнению:

$$G = Q(C_{\text{H}} - C_{\text{K}}) = k_{\text{M}} F \Delta C_{\text{CP}}, \quad (7.15)$$

где  $Q$  – расход воды, кг/с;  $C_{\text{H}}$ ,  $C_{\text{K}}$  – начальная и конечная концентрация газа в воде;  $k_{\text{M}}$  – коэффициент массопередачи, м/с;  $F$  – площадь поверхности раздела фаз,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta C_{\text{CP}}$  – средняя движущая сила процесса десорбции (массопередачи).

Рассмотренные закономерности десорбционного метода удаления газов положены в основу конструирования и приемов эксплуатации декарбонизаторов, термических и вакуумных деаэраторов [8, 13].

Химическое связывание газов с превращением их в безвредные соединения реализуется путем дозирования в воду специальных химических реагентов. Чаще всего для этой цели применяются различные восстановители (для связывания кислорода) или основания (для связывания диоксида углерода).

Эффективность таких методов дегазации определяется законами химической кинетики, а полнота связывания растворенных газов зависит от природы и избытка добавляемого реагента, температуры, состава примесей обрабатываемой воды и продолжительности взаимодействия газа и реагента [14].

### 7.3. Технология удаления газов в деаэраторах

Термическая деаэрация – это процесс десорбции газа, при котором происходит переход растворенного газа из жидкости в находящийся с ней в контакте пар. Такой процесс может осуществляться при соблюдении законов равновесия между жидкой и газовой фазами. Совместное существование этих двух фаз возможно только при условии динамического равновесия между ними, которое устанавливается при длительном их соприкосновении. При динамическом равновесии (при определенных давлении и температуре) каждому составу одной из фаз соответствует равновесный состав другой фазы. Доведение воды до состояния кипения, когда  $p_0 = p_{H_2O}$ , не является достаточным для полного удаления из нее растворенных газов. Удаление газов при термической деаэрации происходит и в результате диффузии и дисперсного выделения их. При этом должны быть созданы условия перехода газов из воды в паровое пространство. Одним из таких условия является увеличение площади поверхности контакта воды с паром, чтобы максимально приблизить частицы потока деаэрируемой воды к поверхности раздела фаз. Это достигается дроблением потока воды на тонкие струи, капли или пленки, а также при барботаже пара через тонкие слои воды.

Образование пузырьков газа протекает наиболее интенсивно и при рациональной конструкции деаэратора этим путем можно удалить из воды 90-95% растворенных в ней газов.

В целях улучшения выделения газов из воды необходимо максимально приблизить все частицы потока деаэрируемой воды к поверхности раздела фаз для того, чтобы растворенные газы могли быстро переходить из воды в паровую фазу. Чем больше поверхность контакта фаз, через которую происходит десорбция газов, тем быстрее система приближается к равновесию, т.е. тем полнее из воды удаляются растворенные газы. Этого можно достичь усилением турбулентности потока воды путем ее распыления, разбрызгивания или сливания через мелкие отверстия и перегородки для разделения ее на мелкие капли, тонкие струйки или пленки, что значительно увеличивает поверхность воды в деаэраторной установке и облегчает удаление из нее газов. Увеличение поверхности соприкосновения воды с паром может быть достигнуто при помощи греющего пара в виде мелких пузырьков через слой деаэрируемой воды (барботирование). С ростом скорости греющего пара увеличивается динамическое воздействие парового потока на деаэрируемую воду, что способствует повышению эффективности термической деаэрации. Положительно сказывается на процессе деаэрации увеличение средней температуры деаэрируемой воды, так как при этом снижается вязкость ее и

поверхностное натяжение и увеличивается скорость диффузии газов. В то же время эффективное удаление газа из воды также не является достаточным для эффективной деаэрации. Выделившийся из воды газ находится на поверхности жидкости или в непосредственной близости от нее, и при незначительном снижении температуры воды или повышении ее давления газ вновь поглощается водой.

Взаимодействие между газом и жидкостью можно организовать двумя способами: распределение жидкости в газе (пленочные, насадочные, струйные и капельные аппараты) и газа в жидкости (барботажные аппараты). Однако определение поверхности контакта фаз в реальных массообменных аппаратах представляет значительную трудность. В связи с этим часто пользуются условными коэффициентами массопередачи, отнесенными к единице рабочего объема аппарата или к его рабочей поверхности десорбирующего элемента, например насадки или пенной решетки. Связь между объемным  $K_v$  и поверхностным  $K$  коэффициентами десорбции выражается как:

$$K_v = a_v \cdot K, \quad (7.16)$$

где  $a_v$  – удельная поверхность контакта фаз ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ), приходящаяся на единицу рабочего объема аппарата.

Вместе с тем, вследствие ряда факторов, в воде остается некоторое количество растворенного газа, которое должно быть удалено за счет диффузии. Необходимость глубокого удаления из жидкости этого остаточного количества растворенного газа является весьма трудной задачей и предъявляет большие требования к деаэрационной установке, а эффект дегазации при этом является решающим критерием для оценки работоспособности деаэратора [15].

Эффективная деаэрация достигается при полном отводе выделившихся газов за счет непрерывной вентиляции и вывода их из деаэратора. Газ из деаэратора отводится вместе с паром, который называют выпаром. Количество выпара оказывает существенное влияние на эффект деаэрации. Для деаэраторов повышенного давления количество выпара составляет 2–3 кг пара на 1 т деаэрируемой воды. Таким образом, количество пара, подводимого к деаэратору, должно обеспечивать поддержание состояния кипения деаэрируемой воды и оптимальный выпар, а гидравлическая нагрузка деаэратора должна быть такой, чтобы динамическое воздействие потока пара было преобладающим на границе фаз.

При помощи термической деаэрации можно снизить содержание кислорода в обрабатываемой воде до величин, допускаемых нормами Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей [9].

Применяемые на ТЭС деаэратеры различают по рабочему давлению, при котором происходит выделение газов и воды, в соответствии с ГОСТ 16860-88 «Деаэратеры термические» [16] можно выделить следующие типы:

- деаэратеры повышенного давления (ДП) с абсолютным рабочим давлением 0,6–1,0 МПа (ДСП-1600, ДСП-100);
- деаэратеры атмосферного давления (ДА) с абсолютным рабочим давлением 0,11–0,13 МПа (ДА-300, ДА-150);
- деаэратеры вакуумные (ДВ) с абсолютным рабочим давлением 0,015–0,08 МПа (ДВ-2400, ДВ-2000).

Каждый тип деаэратеров характеризуется своей номинальной производительностью. Под номинальной производительностью деаэратора понимается расход всех потоков воды, подлежащих деаэрации, и количество сконденсировавшегося в деаэраторе пара. Например, для деаэратеров повышенного давления она изменяется от 225 до 2800 т/ч; для деаэратеров атмосферного давления – от 1 до 300 т/ч; для вакуумных деаэратеров – от 5 до 1200 т/ч.

При изменении номинальной производительности от 30 до 120 % деаэратеры согласно ГОСТ 16860-88 должны обеспечивать:

- подогрев воды в диапазоне:
  - для вакуумных деаэратеров от 15 до 25°С,
  - для деаэратеров атмосферного давления от 10 до 50°С,
  - для деаэратеров повышенного давления от 10 до 40°С;
- остаточное содержание кислорода, свободная углекислота при этом должна быть практически полностью удалена из воды:
  - в вакуумных деаэраторах 50 мкг/кг,
  - в деаэраторах атмосферного давления и деаэраторах повышенного давления 30 мкг/кг для парогенераторов с давлением до 40 кгс/см<sup>2</sup> (0,4 МПа) и 20 мкг/кг для парогенераторов с давлением от 40 до 110 кгс/см<sup>2</sup> (0,4 до 11,0 МПа),
  - в деаэраторах повышенного давления 10 мкг/кг для парогенераторов с давлением выше 110 кгс/см<sup>2</sup> (11,0 МПа).

Деаэратеры повышенного и атмосферного давлений нашли широкое применение и, как правило, являются обязательными элементами оборудования всех тепловых электростанций. Аппараты атмосферного давления обычно применяются для деаэрации питательной воды тепловых электростанций и котельных низкого и среднего давления, добавочной питательной воды ТЭЦ высокого давления, подпиточной воды закрытых систем теплоснабжения.

Широкое распространение вакуумных деаэратеров на тепловых электростанциях обусловлено следующими факторами [17]:



– в схемах деаэрации подпиточной воды теплосети распространение вакуумных деаэраторов определяется возможностью применения пара низкопотенциальных отборов или отработанного пара турбин ТЭЦ для подогрева теплоносителей перед вакуумными деаэраторами и устранения потерь конденсата греющего пара за счет использования в качестве греющего вещества перегретой подпиточной или сетевой воды;

– в схемах деаэрации добавочной питательной воды котлов распространение вакуумных деаэраторов определяется возможностью снижения давления пара отопительных отборов турбин, в схему которых включены вакуумные деаэраторы, до уровня, определяемого температурным графиком работы теплосети. И использования низкопотенциальных нерегулируемых отборов турбин для регенеративного подогрева деаэрированной воды;

– в схемах промышленно-отопительных котельных распространение вакуумных деаэраторов определяется возможностью исключения потерь конденсата греющего пара при деаэрации подпиточной воды теплосети и в ряде случаев распространение вакуумных деаэраторов определяется возможностью снижения потерь теплоты с уходящими газами котлов при деаэрации добавочной питательной воды.

Деаэраторы различают также по применяемому в них способу распределения деаэрируемой воды в паре: пленочные, струйные, капельные; и пара в воде: барботажные. При этом часто используются комбинированные схемы контакта (например, струйно-барботажные).

Кроме приведенных классификаций, получило распространение деление деаэраторов по принципу образования межфазной поверхности, которая позволяет все аппараты разделить на две группы: аппараты с фиксированной поверхностью контакта фаз и аппараты с поверхностью контакта, которая образуется в процессе движения пара и воды. Но и приведенная классификация деаэраторов является условной, так как один и тот же деаэратор может быть отнесен как к первой, так и ко второй группе аппаратов в зависимости от гидродинамического режима работы. К первой группе относятся деаэраторы пленочного типа с упорядоченной насадкой. Ко второй – деаэраторы с неупорядоченной насадкой, а так же струйные, капельные и барботажные деаэраторы [15].

Насадочные деаэраторы представляют собой вертикальные цилиндрические колонны, заполненные твердой насадкой, предназначенной для увеличения поверхности контакта газовой и жидкой фаз. Отдельными элементами насадки могут служить тела довольно сложной формы. Разработано множество вариантов их конструкции [18].

Насадка укладывается в колонну на опорные решетки, имеющие отверстия для прохода жидкости и газа, служащие одновременно для равномерного распределения последнего. Первоначальное распределение жидкости по насадке осуществляется с помощью распределительного устройства, в качестве которого могут использоваться распределительные тарелки, форсунки, центробежные оросители и т.д. Однако по мере стекания жидкости по насадке равномерность ее распределения нарушается в силу так называемого «пристеночного эффекта». Он обусловлен неоднородностью заполнения элементами насадки поперечного сечения аппарата, а именно невозможностью укладки элементов насадки вблизи обечайки (цилиндрических стенок колонны) в силу геометрических причин. Это приводит к большому свободному объему вблизи стенок колонны, что уменьшает гидравлическое сопротивление потока жидкости и вызывает преимущественное стекание жидкости от центра к периферии.

Для предотвращения данного явления насадку укладывают секциями высотой не более 3–4 диаметров колонны. При этом между секциями располагают перераспределительные устройства, восстанавливающие равномерность орошения насадки. Над распределительным устройством, как правило, устанавливают брызгоуловители (демистры) для предотвращения уноса капель жидкости газовым потоком.

Насадка должна удовлетворять следующим основным требованиям: обладать максимальными удельной поверхностью  $a_v$  и долей свободного объема  $\epsilon_{св}$ , высокой прочностью и химической стойкостью, низкими стоимостью и гидравлическим сопротивлением, способностью хорошо смачиваться жидкостью и равномерно распределять ее по сечению аппарата. Кроме этого насадка должна легко загружаться в аппарат и при необходимости удаляться из него [18–25].

#### 7.4. Современные насадки

В качестве контактных устройств используются регулярные и нерегулярные насадки. Нерегулярные насадки, как правило, находят применение в колоннах небольшого диаметра и при переоборудовании тарельчатых колонн. Их преимущество заключается в том, что они менее чувствительны к начальному распределению орошения, обладают более низкой стоимостью и проще в обслуживании.

Широко используются, насадочные элементы как зарубежных, так и отечественных фирм. Например, нерегулярные насадки HY-PAK, CASCADE-RINGS, «Инжехим», ГИПХ, Гиап и регулярные – INTALOX, Sulzer, Koch,

«Инжехим», Norton, «Меллапак», «Вакупак», «Кедр», УГНТУ, «Глитч-Грид», «Перформ-Грид» и др. [20–34]. Классификация насадочных элементов сделана в работах [18, 21, 22, 25, 31, 34].

При создании насадок новых типов ставятся следующие цели: во-первых, увеличение эффективности теплообменного процесса, во-вторых, расширение интервала устойчивой работы аппарата (как по нижнему, так и по верхнему пределам).

В двадцатом столетии наиболее часто используемыми в ректификационных и абсорбционных колонных аппаратах нерегулярными насадками являлись кольца Рашига и Палля, которые обладают рядом существенных недостатков. Так, к недостаткам колец Рашига можно отнести относительно низкую эффективность разделения, что объясняется невысокой удельной поверхностью, а также тем, что у части колец отверстия частично перекрываются стенками прилегающих колец. Это способствует образованию «застойных зон» и снижению эффективной межфазной поверхности.

В отличие от колец Рашига кольца Палля имеют на боковой поверхности просечные элементы в виде лепестков, отогнутых внутрь колец. Это повышает «проницаемость» слоя насадки для потока газовой фазы, способствует турбулизации потоков жидкости и газа. Однако, у колец Палля и подобных им нерегулярных насадок имеется существенный недостаток, заключающийся в том, что в процессе перераспределения на поверхности лепестков жидкая фаза формируется в виде капель. В то же время исследования последних лет показали, что формирование жидкой фазы в виде пленок предпочтительнее, так как при этом снижаются потери напора газового потока, уменьшается унос и повышается разделительная способность.

Конструктивно эта проблема решается за счет наличия у элемента насадки «пленкообразующих» поверхностей. Так, например, у «суперколец Рашига» такой поверхностью служат волнообразные полосы.

При разработке конструкций регулярных и нерегулярных насадочных элементов анализируются и учитываются реальные физические процессы, происходящие при массообмене. Так, например, известно, что при ректификации большинства смесей сопротивление массопередаче от 60 до 90 % сосредотачивается в паровой фазе. Отсюда следует вывод об организации интенсивной турбулизации паровой фазы за счет различных конструктивных решений по форме насадки. Эти выводы справедливы и для абсорбции легко растворимых газов. Если основное сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе, то необходима организация волнового и даже турбулентного пленочного течения по элементам насадки.

Одним из способов интенсификации массоотдачи в жидкой фазе является создание шероховатой поверхности контактных устройств. Для выбора высоты

элементов шероховатости используются известные исследования ряда авторов [35–37]. Установлено, что если высота выступов небольшая, то есть они утоплены в вязком подслое, то коэффициент массоотдачи меньше на 10–15 %, чем для гладких поверхностей. Если высота выступов приблизительно равна толщине вязкого подслоя, то коэффициент массоотдачи сравним с коэффициентом массоотдачи для гладкой поверхности. Для увеличения интенсивности массоотдачи по сравнению с гладкой поверхностью необходимо, чтобы высота выступов была в 5–10 раз больше толщины вязкого подслоя, то есть  $h=(5\div 10)\delta_1$ .

Решением задач модернизации оборудования на предприятиях нефтегазохимического комплекса активно занимается Инженерно-внедренческий центр «Инжехим» (инженерная химия), который образован в 1991 г. В центре работают профессора, доценты, аспиранты и научно-технические работники ряда ведущих вузов г. Казани. Имеется собственное производство по изготовлению инновационных научно-технических разработок (контактных устройств массообменных аппаратов, сепарирующих элементов аппаратов очистки газов и жидкостей и другого оборудования).

В Инженерно-внедренческом центре «Инжехим» разработан ряд насадок, образованных двумя, тремя или четырьмя изогнутыми полосами, смещенными относительно друг друга [18, 20, 21, 25, 27, 38]. Края насадки изогнуты для исключения плотного прилегания отдельных элементов друг к другу. Особенностью данной конструкции является то, что жидкость, омывающая элементы насадки, сходит преимущественно с них в виде пленки. Это происходит за счет того, что геометрия насадки имеет гладкий гидравлический профиль и не содержит ломаных поверхностей и торчащих деталей, которые могли бы быть центром образования отдельных капель и струй. Пленочный характер стока жидкости с элементов насадки обеспечивает высокие массообменные характеристики при минимальном значении уноса и способствует снижению гидравлического сопротивления. Геометрия насадки такова, что контакт ее соседних элементов имеет почти точечный характер, что препятствует блокированию поверхности насадки и образованию застойных зон, которые могут возникнуть при контакте поверхностей с большим радиусом кривизны. Это особенно важно в случае присутствия в газовой и жидкой фазах примесей, склонных к полимеризации и образованию слоя твердых отложений на поверхности насадки. В этом случае уменьшаются свободное сечение колонны, свободный объем и удельная поверхность насадки, что приводит к ухудшению ее рабочих характеристик.

Насадки «Инжехим» изготавливаются из листа с искусственной шероховатостью, что увеличивает механическую прочность элементов.

Наличие шероховатости способствует большей турбулизации стекающей пленки жидкости, а это, в свою очередь, ведет к повышению коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе. Кроме того, наличие шероховатости поверхности приводит к увеличению количества удерживаемой жидкости, что особенно важно при проведении процессов с небольшой плотностью орошения. В то же время это практически не сказывается на гидравлическом сопротивлении насадки. Достаточно несложная конструкция насадки позволяет изготавливать ее методом листовой штамповки, что снижает себестоимость ее изготовления.

### *Нерегулярная насадка «Инжехим-2000»*

Элемент насадки образован изогнутыми металлическими полосами, смещенными относительно друг друга. Элемент изготавливается штамповкой из металлической ленты.

На рис. 7.5 представлены варианты насадки «Инжехим-2000».



а)

б)

Рис. 7.5. Элемент насадки «Инжехим – 2000»: а) с гладкой поверхностью; б) с шероховатой поверхностью.

Технические характеристики указанных насадок представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Технические характеристики насадки «Инжехим–2000»

Номинальный размер, мм	Удельный свободный объем, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>			Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), м
	толщина металла, мм				
	0,3	0,5	1,0		
60	–	0,973	0,945	110	1,0–1,5
35	–	0,965	0,93	140	0,5–1,0
24	–	0,945	0,89	220	0,35–0,6
16	0,949	0,915	–	340	0,15–0,4

### ***Нерегулярная насадка «Инжехим-2002»***

Насадка (рис. 7.6) образована тремя изогнутыми полосами, смещенными относительно друг друга. Края насадки изогнуты для исключения плотного прилегания отдельных элементов друг к другу.

Геометрические характеристики насадки «Инжехим-2002» представлены ниже:

материал насадки	листовая сталь 0,5 мм
размер элемента	50×40×35 мм
удельная поверхность, $a_v$	200 м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>
удельный свободный объем, $\epsilon_{св}$	0,95 м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
количество элементов в 1 м <sup>3</sup> , $N$	31000 шт/м <sup>3</sup>
эквивалентный диаметр, $d_э$	0,019 м

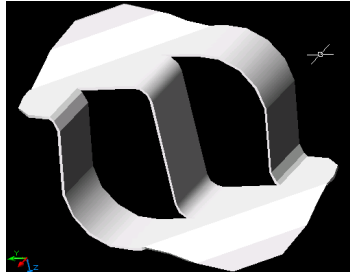


Рис. 7.6. Элементы насадки «Инжехим – 2002»

### ***Нерегулярная насадка «Инжехим 2003-М»***

Разработана конструкция нерегулярной насадки «Инжехим 2003-М» (рис. 7.7).



Рис. 7.7. Элементы насадки «Инжехим 2003-М»

Насадка образована четырьмя изогнутыми полосами, попарно через одну смещенными относительно друг друга.

Геометрические характеристики насадки «Инжехим 2003-М» представлены ниже:

материал насадки	листовая сталь 0,1 мм
размер элемента	8×7×5 мм
удельная поверхность, $a_v$	745 м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>
удельный свободный объем, $\epsilon_{св}$	0,91 м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
количество элементов в 1 м <sup>3</sup> , $N$	5330000 шт/м <sup>3</sup>
эквивалентный диаметр, $d_э$	0,0049 м

Гидравлические характеристики данных насадок исследованы и обобщены в работах [18, 20, 21, 42, 44].

Насадки «Инжехим» внедрены в более чем двадцати промышленных массообменных и теплообменных колоннах: щелочной очистки пирогаза; закалочных колоннах охлаждения пирогаза; очистки газовых сдувок – окиси этилена, окиси пропилена; разделения этаноламинов, разделения гликолей, выделения фенола и гексена, а также в десятках газосепараторах [18, 20, 21, 39–43]. Результатами внедрения являются повышение качества продукции, производительности аппаратов и снижение энергозатрат на проведение процессов.

## 7.5. Математическая модель тепломассопереноса в противоточных деаэраторах

### *Теоретические основы моделирования*

Расчет, проектирование и оценка эффективности процессов в новом или модернизированном оборудовании всегда сопровождается этапом моделирования его работы, целью которого является нахождение корреляционной связи между показателями работы и конструктивными характеристиками и нагрузкой.

Ниже рассмотрена математическая модель массопереноса в противоточных деаэраторах.

В массообменных колоннах под показателями эффективности, как правило, понимают следующие величины: КПД по Мерфи, высота единицы переноса, высоту эквивалентной теоретической ступени (тарелки), теплогидравлическую эффективность. Все эти величины существенно зависят от гидродинамических и термодинамических свойств нестационарных

двухфазных систем, образующихся в каналах массообменных устройств и нагрузкой по потокам. Если для упорядоченных насадок существует принципиальная возможность прямого численного моделирования потоков, хотя и требующая огромных вычислительных ресурсов, то для неупорядоченных насадок и барботажного слоя это практически невозможно.

Единственный путь моделирования в условиях сложной геометрии контактных устройств эмпирический или полуэмпирический поиск корреляционной связи между параметрами, определяющими гидродинамические и термодинамические условия в сечении аппарата и собственно показателями работоспособности и эффективности. Степень совершенства модели будет определяться ее универсальностью, которая в свою очередь основывается на степени использования без упрощений фундаментальных законов гидродинамики.

Экспериментальный путь моделирования, как правило, приводит к обобщению в виде законов подобия. Их недостатки очевидны. Это не только неприменимость полученных таким образом формул к контактным устройствам другого вида и даже иногда другого типоразмера, но и ограниченный диапазон по нагрузкам и теплофизическим свойствам смесей. В то же время само проведение опытов является довольно затратным мероприятием.

Теоретический, точнее численный путь моделирования, хотя и не может полностью исключить необходимость в экспериментальной поддержке ввиду уже упомянутой сложности и индивидуальности условий движения фаз в различных видах насадок, однако за счет опоры на фундаментальные законы способен дать более универсальные зависимости, обладающие предсказательной способностью в отношении новых насадок, для которых еще нет экспериментальных данных.

В работах [45–47] сформулированы основные принципы теоретического моделирования, основанного на экспериментальной базе, получившего название сопряженного физического и математического моделирования. Физические процессы, протекающие в аппарате, представляются в математической модели в виде совокупности иерархически распределенных взаимодействующих систем с различными определяющими пространственно-временными масштабами. Для каждой такой системы можно выделить интегральные входные и выходные параметры являющиеся следствием его внутренней структуры и являющиеся связью с другими системами. При этом, как правило, реализуется правило: внутренние структуры взаимодействующих систем с существенно различающимися пространственно-временными масштабами обладают инвариантностью по отношению друг к другу; взаимодействие между системами осуществляется посредством определяющих



параметров. В тех случаях, когда внутренняя структура какой-либо из подсистем неизвестна или слишком сложна, для нахождения математической взаимосвязи между определяющими параметрами для описания используют феноменологический подход, позволяющий сократить необходимые вычислительные затраты.

Задача моделирования, таким образом, сводится к следующим этапам: определение совокупности физико-химических процессов в аппарате как макросистемы, определение временных и пространственных масштабов.

Применительно к насадочным и тарельчатым аппаратам можно выделить несколько характерных областей, которые в модели могут быть представлены как системы одного порядка. Область диспергирования жидкости специальными оросителями или форсунками (соплами). Область капельно-струйного взаимодействия жидкости с газовым потоком после области диспергирования. Область пленочного и капельно-струйного течения жидкости по насадочным элементам, а также область барботажного взаимодействия фаз на тарелках.

В области движения фаз в элементах насадок можно выделить следующие процессы различных пространственных масштабов: движение и обменные процессы в ядре потока газовой фазы; движение и тепломассообменные процессы в пограничном слое газовой фазы, течение и обменные процессы в пленке жидкости.

В барботажном слое на массообменных тарелках роль сплошной среды выполняет жидкая фаза, а газовая представлена в виде дисперсной. Основные значимые процессы в барботажном слое: движение и обменные процессы в ядре потока жидкой фазы, обменные процессы в пограничном слое у газовых струй и пузырьков, обменные процессы внутри пузырьков дисперсной газовой фазы, определяемые в основном диффузией и механической энергией сообщаемой извне.

Все эти процессы могут быть представлены математически как обменивающиеся независимые системы [48]. При этом движение в пограничных слоях обеих фаз будут системами одного порядка, а система турбулентного движения в ядре потока – более высокого, включающая предыдущие как подсистемы. Таким образом, общая модель межфазного взаимодействия формируется следующим образом. Систему дифференциальных уравнений записывают для сплошной фазы, а влияние дисперсной учитывают параметрически за счет источников. Источниковые члены связаны с характеристиками пограничного слоя, который образуется на границе раздела фаз [19, 47, 49].

Целью расчета процессов в ядре потока сплошной фазы в тепломассообменных аппаратах является получение профилей движущих сил

обменных процессов непосредственно в пограничных слоях. Это, прежде всего, профили осредненной скорости, температуры и концентрации целевого компонента по сечениям аппарата, а также профиль перепада давления и диссипации кинетической энергии.

В случае, когда используется расчетный метод, основанный на гидродинамической аналогии или выражения для массо- или теплогидравлической эффективности первичной задачей является получение профиля осредненной скорости и давления.

### *Диффузионная модель насадочного слоя*

В слое насадочных элементов поперечное перемешивание даже при неупорядоченной укладке, как правило, незначительно, уравнения переноса массы компонента и тепла в газовой фазе, таким образом, могут быть сведены к одномерной форме [50]:

$$\begin{aligned}
 -S\rho_{\Gamma}(V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}})D_{\text{пГ}} \frac{d^2 H_{\Gamma}}{dz^2} - G \frac{dH_{\Gamma}}{dz} &= S(V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}})R_{\text{TГ}}, \\
 -S\rho_{\Gamma}(V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}})D_{\text{пГ}} \frac{d^2 C_{\Gamma}}{dz^2} - G \frac{dC_{\Gamma}}{dz} &= S(V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}})R_{\text{сГ}},
 \end{aligned}
 \tag{7.17}$$

где  $V_{\text{св}}$  – свободный объем насадки,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $\varepsilon_{\text{ж}}$  – задержка жидкости,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $S$  – поперечное сечение насадочного слоя,  $\text{м}^2$ ,  $D_{\text{пГ}}$  – коэффициент продольного перемешивания,  $\text{м}/\text{с}$ ,  $D_{\text{пГ}}$  здесь не равен коэффициенту диффузии, а носит условный характер поправочного коэффициента, на неравномерность движения потока в слое насадки. Как правило, коэффициент  $D_{\text{пГ}}$  имеет гораздо меньший порядок, нежели остальные члены уравнений (7.17) и является фактором жесткости обыкновенного дифференциального уравнения.

Уравнение переноса импульса с учетом изменения плотности по высоте колонны, и пренебрежения за степенью малости коэффициентами перемешивания, может быть записано в виде:

$$S(V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}}) \frac{dP_{\text{H}}}{dz} = S(V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}})R_{\text{Pz}} - \frac{d(Gu)}{dz} + S(V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}})gz \frac{d\rho_{\Gamma}}{dz}.
 \tag{7.18}$$

Множитель  $R_{Pz}$  в источниковом члене (7.18) в уравнении сохранения импульса является потерей давления в слое насадки при отсутствии градиента плотности и расхода по высоте насадки.

Ввиду незначительного влияния сил трения газовой фазы на характер движения пленки жидкости очевидно, что скорость поперечной миграции жидкости будет пренебрежимо малой по сравнению с аналогичной скоростью газовой фазы. Уравнения диффузионной модели по жидкой фазе получит вид:

$$\left( \frac{\varepsilon_{\text{ж}} D_{\text{пл}} L}{q_{\text{оп}}} \right) L \frac{d^2 H_{\text{ж}}}{dz^2} - L \frac{dH_{\text{ж}}}{dz} = S(V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}}) R_{\text{тг}},$$

$$\left( \frac{\varepsilon_{\text{ж}} D_{\text{пл}} L}{q_{\text{оп}}} \right) L \frac{d^2 C_{\text{ж}}}{dz^2} - L \frac{dC_{\text{ж}}}{dz} = S(V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}}) R_{\text{сг}}$$
(7.19)

Система уравнений (7.17), (7.19) дополняется уравнениями баланса тепла и массы, а также условиями равновесия.

Приведенная система уравнений переноса с источниками используется для расчета насадочных колонн и дает удовлетворительные результаты [50].

Приведенные системы уравнений позволяют рассчитать профиль концентраций и температур по высоте термических деаэраторов при противоточном движении фаз. Несмотря на простоту, они показали свою надежность в практических расчетах промышленных колонн с насадками и провальными тарелками при выборе энергосберегающих технических решений модернизации аппаратов [18, 20, 50].

## 7.6. Расчет и технические решения по модернизации термического деаэратаора

В данном разделе представлены результаты расчета насадочного деаэратаора, обеспечивающего необходимое качество деаэрации воды при заданной производительности, характеристики которого по данным Казанской ТЭЦ-3 приведены в табл. 7.3.

Из приведенных данных табл. 7.3, следует, что деаэратаор не обеспечивает требуемое содержание кислорода  $O_2$  на выходе при различных режимах и необходима его модернизация. Модернизация заключается в замене устаревших контактных устройств в колонке деаэратаора на более эффективные.

Таблица 7.3. Характеристики работы деаэрата

	Летний период	Весенний период	Зимний период
$L_{\text{жид}}$	130 т/ч	270 т/ч	345 т/ч
$G_{\text{пар}}$	4,5 т/ч	9,3 т/ч	11,9 т/ч
$t_{\text{вх}}$	36	36	36
$t_{\text{вых}}$	100	100	100
$O_2 \text{ вх}$	>1000	>1000	>1000
$O_2 \text{ вых}$	47,2	29,5	37
$O_2 \text{ вых норм}$	Норм. – 30	Норм. – 30	Норм. – 30

Для модернизации действующего деаэрата на Казанской ТЭЦ-3 рассмотрены насадочные деаэраты с насадкой «Инжехим-2000» номинального размера 45 и 60 мм. В результате расчетов получены следующие данные (табл. 7.4), и установлены деаэраты следующих размеров по высоте слоя насадки (табл. 7.5 и табл. 7.6).

Таблица 7.4. Данные полученные при расчетах деаэрата

№	Величина	«Инжехим-2000» размером 45 мм при минимальн ом расходе	«Инжехим-2000» размером 45 мм при максимальн ом расходе	«Инжехим-2000» размером 60 мм при минимальн ом расходе	«Инжехим-2000» размером 60 мм при максимальн ом расходе
1	Число единиц переноса, $n_{\text{ог}}$	0,019	0,019	0,019	0,019
2	Сопротивление сухого насадочного слоя, $\Delta P_{\text{сух}}$ , Па/м	13,88	93,35	9,6	64,57
3	Сопротивление орошаемого насадочного слоя, $\Delta P_{\text{ор}}$ , Па/м	22,72	235,76	15,72	163,1
4	Коэффициент массоотдачи в газе, $\beta_{\text{г}}$ , м/с	0,013	0,021	0,012	0,019

Продолжение табл. 7.4

5	Коэффициент массоотдачи в жидкости, $\beta_{ж}$ , м/с	0,00016	0,00021	0,00018	0,00023
6	Коэффициент массопередачи, $K_{ог}$ , м/с	0,00016	0,00021	0,00018	0,00023
7	Высота единиц переноса, $h_{ог}$	56,41	74,33	74,37	97,98

Таблица 7.5. Конструктивные характеристики деаэрата при минимальных расходах

№	Насадки	Диаметр колонны (м)	Высота насадки (м)
1	«Инжехим-2000» размером 45 мм	2,0	1,1
2	«Инжехим-2000» размером 60 мм	2,0	1,45

Таблица 7.6. Конструктивные характеристики деаэрата при максимальных расходах

№	Насадки	Диаметр колонны (м)	Высота насадки (м)
1	«Инжехим-2000» размером 45 мм	2,0	1,45
2	«Инжехим-2000» размером 60 мм	2,0	1,92

Приведенные в табл. 7.4–7.6 результаты расчета насадки получены по модели идеального вытеснения (метод числа единиц переноса).

Для уточнения результатов с учетом реальной гидродинамики обстановки далее использована диффузионная модель. Система дифференциальных уравнений (7.17)–(7.18) записана в конечно-разностном виде и решена численными методами на ЭВМ. Решение системы дифференциальных уравнений с граничными условиями позволило получить поле концентраций в жидкой (рис. 7.8) и газовой фазах по высоте колонны и дало возможность оценить высоту слоя насадки в деаэрате с учетом перемешивания потоков [51].

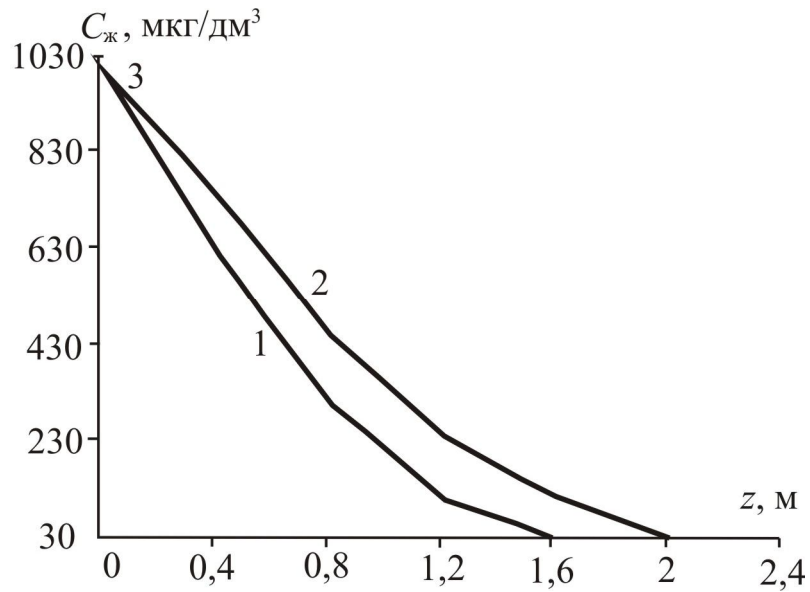


Рис. 7.8. Распределение поля концентраций кислорода в жидкой фазе по высоте колонны. Деаэрация воды: 1 – насадка «Инжехим-2000» размером 45 мм, 2 – насадка «Инжехим-2000» размером 60 мм.

На основе моделирования и проведенных расчетов массообменных процессов, предложена следующая схема модернизации деаэрата ДСА-300 (рис. 7.9).

Вид сбоку

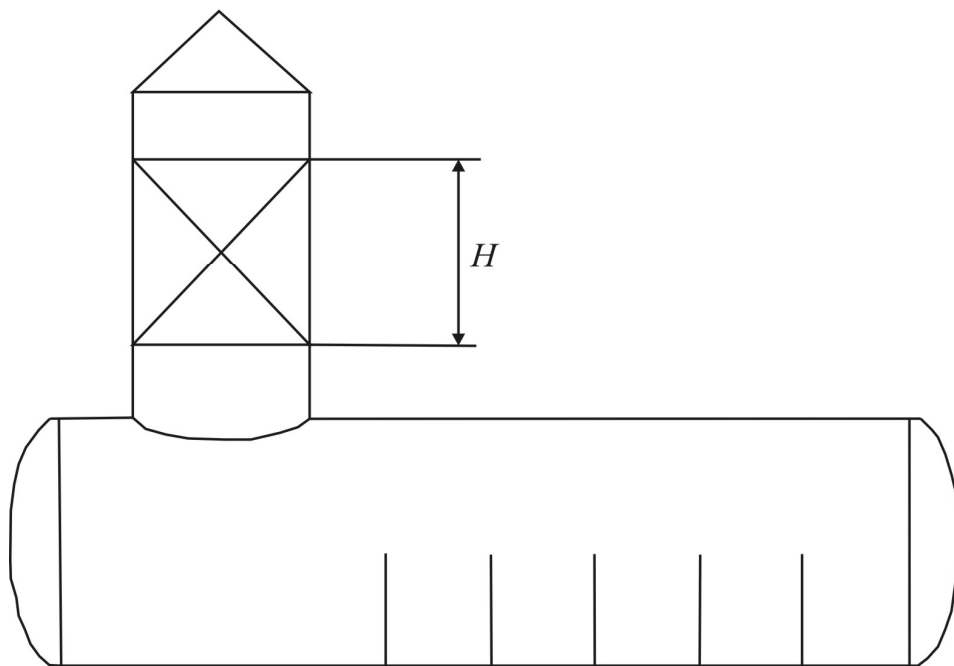


Рис. 7.9. Схема модернизации деаэрата ДСА-300:  $H$  – высота слоя насадки

Устаревшие струйные контактные устройства заменяются на слой неупорядоченной насадки «Инжехим-2000» с номинальным размером 60 мм. В колонке деаэратора можно разместить слой высотой около 1,6 м.

В декабре 2011 года сотрудниками ИВЦ «Инжехим» совместно с Казанской ТЭЦ-3 выполнена модернизация одного деаэратора. Эксплуатация показала повышение эффективности удаления кислорода из воды в 3–4 раза.

Таким образом, выполненная модернизация подтвердила правильность расчетов по математической модели и высокую эффективность насадки «Инжехим».

### Литература к седьмой главе

1. ГОСТ 5272-68. Коррозия металлов. Термины. М.: Изд-во стандартов, 1999.
2. **Колотыркин Я.М.** Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 1985.
3. **Баулина А.И.** Обработка воды на электростанциях / А.И. Баулина, С.М. Гурвич, В.М. Квятковский. – М.: Энергия, 1966.
4. **Йовчев М.** Коррозия теплоэнергетического и ядерно-энергетического оборудования: Пер. с болг. / Йовчев М. – М.: Энергоатомиздат, 1988.
5. **Труб И.А.** Вакуумные деаэраторы / И.А. Труб, О.П. Литвин. – М.: Энергия, 1967.
6. **Мамет А.П.** Коррозия теплосилового оборудования электростанций / А.П. Мамет. – М.: Госэнергоиздат, 1952.
7. **Шарапов В.И.** Декарбонизаторы / В.И. Шарапов, М.А. Сивухина. – Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2000.
8. **Копылов А.С.** Водоподготовка в энергетике / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: Изд. Дом МЭИ, 2006.
9. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации: РД 34.20.501-95 / Минэнерго России. – 15-е изд. М.: СПО ОРГРЭС. 2003.
10. **Шарапов В.И.** Термические деаэраторы / В.И. Шарапов, Д.В. Цюра. – Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2003.
11. **Оликер И.И.** Термическая деаэрация воды на тепловых электростанциях / В.И. Шарапов, Д.В. Цюра. – Л.: Энергия, 1971.
12. **Ривкин С.Л.** Теплофизические свойства воды и водяного пара / С.Л. Ривкин, А.А. Александров. – М.: Энергия, 1980.
13. **Назмеев Ю.Г.** Теплообменные аппараты на ТЭС: Учебное пособие для вузов / Ю.Г. Назмеев, В.М. Лавыгин. – М.: Энергоатомиздат, 1988.

14. **Кишнеvский В.А.** Современные методы обработки воды в энергетике: Учебное пособие для вузов / В.А. Кишнеvский. – Одесса: ОГПУ, 1999.
15. **Пермяков В.А.** Расчет и проектирование термических деаэраторов: РТМ 108.030.21-78 / В.А. Пермяков, А.С. Гиммельберг, Г.М. Виханский, Ю.М. Шубников. – Л.: НПО ЦКТИ, 1979.
16. ГОСТ 16860-88. Термические деаэраторы. М.: Изд-во стандартов, 1989.
17. **Шарапов В.И.** Подготовка подпиточной воды систем теплоснабжения с применением вакуумных деаэраторов / В.И. Шарапов. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 176 с.
18. **Лаптев А.Г.** Основы расчета и модернизация теплообменных установок в нефтехимии / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, Н.Г. Минеев. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010.
19. **Лаптев А.Г.** Модели пограничного слоя и расчет теплообменных процессов / А.Г. Лаптев. – Казань: Издательство Казанского Университета, 2007.
20. **Ясавеев Х.Н.** Модернизация установок переработки углеводородных смесей / Х.Н. Ясавеев, А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2004.
21. **Лаптев А.Г.** Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006.
22. **Дмитриева Г.Б.** Эффективные конструкции структурированных насадок для процессов теплообмена / Г.Б. Дмитриева, М.Г. Беренгартен, М.И. Ключенкова, А.С. Пушнов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2005. – №8. – С. 15–17.
23. **Лебедев Ю.Н.** Насадка ВАПУ ПАК для вакуумных колонн / Ю.Н. Лебедев, В.Г. Чекменов, Т.М. Зайцева и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – №1. – С. 48–52.
24. **Клюйко В.В.** Исследование и расчет гидродинамических характеристик регулярных контактных устройств массообменных колонн / В.В. Клюйко, Л.П. Холпанов // Химические и нефтегазовое машиностроение. – 2004. – №5. – С. 10–12.
25. **Фарахов М.И.** Насадочные контактные устройства для массообменных колонн / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев, Н.Г. Минеев // Химическая техника. – №2. – 2009. – С.4–5.
26. **S.Aynur.** Эксплуатационное испытание и обсуждение конструкций насадочной колонны с новой керамической насадкой / S.Aynur, D.Umur // Chim. Acta turc. – 1995. – 23. – №2. – С. 145–155.
27. **Лаптев А.Г.** Высокоэффективные насадочные элементы для аппаратов разделения / А.Г. Лаптев, В.Н. Кудряшов, М.И. Фарахов и др. // Сб. тр.



Юбилейной науч.-практ. конф., посв. 40-летию ОАО «Казаньоргсинтез». – Казань. – 2003. С.272–304.

28. **Пушнов А.С.** Результаты аэродинамических и гидравлических испытаний полимерной блочной насадки для осуществления тепло- и массообменных процессов / А.С. Пушнов, А.М. Каган, А.С. Рябушенко, М.Г. Беренгартен, Т.А. Елкеев, А.И. Шустиков // Химическая техника. – 2006. – №4. – С. 31–33.

29. **Рябушенко А.С.** Регулярная металлическая насадка для осуществления процессов тепло- и массообмена при непосредственном контакте фаз / А.С. Рябушенко, А.С. Пушнов, М.Г. Беренгартен // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2006. – №6. – С. 14–15.

30. **Ахметов С.А.** Технология глубокой переработки нефти и газа: Учеб. пос. для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа, 2004.

31. **Каган А.М.** Насадочные контактные устройства / А.М. Каган, А.С. Пушнов, А.С. Рябушенко // Химическая технология. – 2007. – Т.8. – № 5. – С. 232–240.

32. **Повтарев И.А.** Исследование зависимости гидравлического сопротивления насадочного слоя колонного оборудования / И.А. Повтарев, В.Н. Блиничев, О.В. Чагин и др. // Изв. вузов «Химия и химическая технология». – 2006. – Т.49. – №12. – С. 109–110.

33. **Зельвенский Я.Д.** Гидродинамика противотока жидкость-пар в насадочной колонне при низкотемпературной ректификации под давлением / Я.Д. Зельвенский, Н.Н. Торопов // Химическая промышленность. – 2002. – №8. – С. 21–23.

34. **Сокол Б.А.** Насадки массообменных колонн / Б.А. Сокол, А.К. Чернышев, Д.А. Баранов и др. – М.: 2009.

35. **Холпанов Л.П.** Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела / Л.П. Холпанов, В.Я. Шкадов. – М.: Наука. 1990.

36. **Войнов Н.А.** Пленочные биореакторы / Н.А. Войнов, Е.В. Сугак, Н.А. Николаев и др. – Красноярск: БОРГЕС. 2001.

37. **Квурт Ю.П.** О закономерностях пленочного течения в каналах с регулярной шероховатостью / Ю.П. Квурт, Л.П. Холпанов, В.А. Малюсов, М.И. Жаворонков // Докл. АН СССР. – 1984. – Т.274. – № 4. – С. 882–884.

38. **Фарахов М.И.** Насадка для массообменных колонн / М.И. Фарахов, В.Н. Кудряшов, А.Г. Лаптев, И.М. Шигапов и др. / Св-во РФ на пол. мод. № 17764. – 27.04.2001. – Бюл. № 12.

39. **Фарахов М.И.** Энерго- и ресурсосбережение при проведении процессов разделения и очистки веществ / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев // Труды Академэнерго КазНЦ РАН. – №1. – 2008. – С. 60–72.

40. **Лаптев А.Г.** Повышение эффективности ректификационных колонн в производстве этаноламинов / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, Н.Г. Минеев и др. // Химическая промышленность. – 2007. – № 7. – С. 354–360.

41. **Фарахов М.И.** Энергосберегающие модернизации установок на предприятиях нефтегазохимического комплекса / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев, Н.Г. Минеев // Химическая техника. – 2008. – №12. – С.4–7.

42. **Лаптев А.Г.** Массообменная и энергетическая эффективность колонн с насадками / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, М.М. Башаров // Химическая техника. – 2010. – №9. – С. 38–40.

43. **Башаров М.М.** Энергосбережение в производстве фенола / М.М. Башаров, А.Г. Лаптев // Вестник Казан. гос. энерг. ун-та. – 2010. – №3. – С. 14–17.

44. **Фарахов Т.М.** Гидравлические характеристики новых высокоэффективных нерегулярных теплообменных насадок / Т.М. Фарахов, М.М. Башаров, И.М. Шигапов // Нефтегазовое дело. – 2011. – №2. – С. 192–207. [http://www.ogbus.ru/authors/Farakhov/Farakhov\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Farakhov/Farakhov_1.pdf)

45. **Дьяконов С.Г.** Сопряженное физическое и математическое моделирование в задачах проектирования промышленных аппаратов / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, В.В. Кафаров // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т.59. – № 9. – С. 1927–1933.

46. **Дьяконов С.Г.** Моделирование массотеплопереноса в промышленных аппаратах на основе исследования лабораторного макета / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев // ТОХТ. – 1993. – Т. 27. – № 1. – С. 4–18.

47. **Дьяконов С.Г.** Теоретические основы и моделирование процессов разделения веществ / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев // Казань: Издательство Казанского Университета, 1993.

48. **Лаптев А.Г.** Модели теплообмена в многофазных средах и расчет промышленных аппаратов / А.Г. Лаптев // Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2009 – №3. С. 14–21.

49. **Лаптев А.Г.** Модели тепло- и массоотдачи в пограничном слое и сравнительная эффективность насадочных аппаратов / А.Г. Лаптев, А.Н. Крылова, М.М. Башаров // Труды Академэнерго. – 2011. – №2. – С. 17–25.

50. **Лаптев А.Г.** Модели теплопереноса в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, Т.М. Фарахов, М.М. Башаров // Труды Академэнерго. – 2012. – №1. – С. 57–70.

51. **Лаптев А.Г.** Математическая модель очистки воды от растворенных газов в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, А.Н. Долгов // Вода: химия и экология. – 2011. – № 12. – С. 98–104.

## ГЛАВА 8

**МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТУРНОГО  
ОФОРМЛЕНИЯ УЗЛА ОЧИСТКИ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЫ  
ПРОМЫВКИ ПИРОГАЗА**

*М.М. Башаров, Г.Г. Сафина*

**8.1. Описание технологического узла охлаждения пирогаза  
и очистки воды в производстве этилена [1]**

Узел водной промывки пирогаза предназначен для охлаждения и отмывки пирогаза от кокса и смолы, а также для отстоя и отделения химически загрязненной воды от пиролизных смол с последующим ее охлаждением перед подачей вновь в колонну на промывку пирогаза.

На ОАО «Казаньоргсинтез» завода «Этилен» на установке Э-200 пирогаз от печей пиролиза и испарительно-закалочных аппаратов с температурой 380–400 °С и давлением 0,6–0,8 кгс/см<sup>2</sup> поступает в колонну водной промывки К-201 и движется противотоком для закаливания воды (рис. 8.1).

На входе в колонну пирогаз охлаждается циркуляционной водой (ЦВ), подаваемой насосом на впрыск, до температуры 100–105 °С.

Колонна водной промывки пирогаза К-201 имеет 7 уголковых и 7 клапанных тарелок. Уголковые тарелки расположены в нижней части колонны. Пирогаз, проходя через эти тарелки, отмывается от кокса и смол циркуляционной водой, поступающей в среднюю часть колонны.

Клапанные тарелки расположены в верхней части колонны. На этих тарелках происходит дополнительная отмывка пирогаза от смол и кокса и охлаждение до 45 °С циркуляционной водой, поступающей в верхнюю часть колонны.

Охлажденный и счищенный пирогаз с температурой 40–45 °С и давлением 0,5–0,6 кгс/см<sup>2</sup> направляется на всас пирогазовых компрессоров цеха газоразделения.

В колонне К-201 пар, легкие и тяжелые смолы, кокс, поступающие с пирогазом, конденсируются и стекают в куб колонны. Далее из кубовой части закалочной колонны направляются в отделитель закалочной воды – отстойник Е-203. В Е-203 имеется три отделения, где вода отделяется от углеводородов.

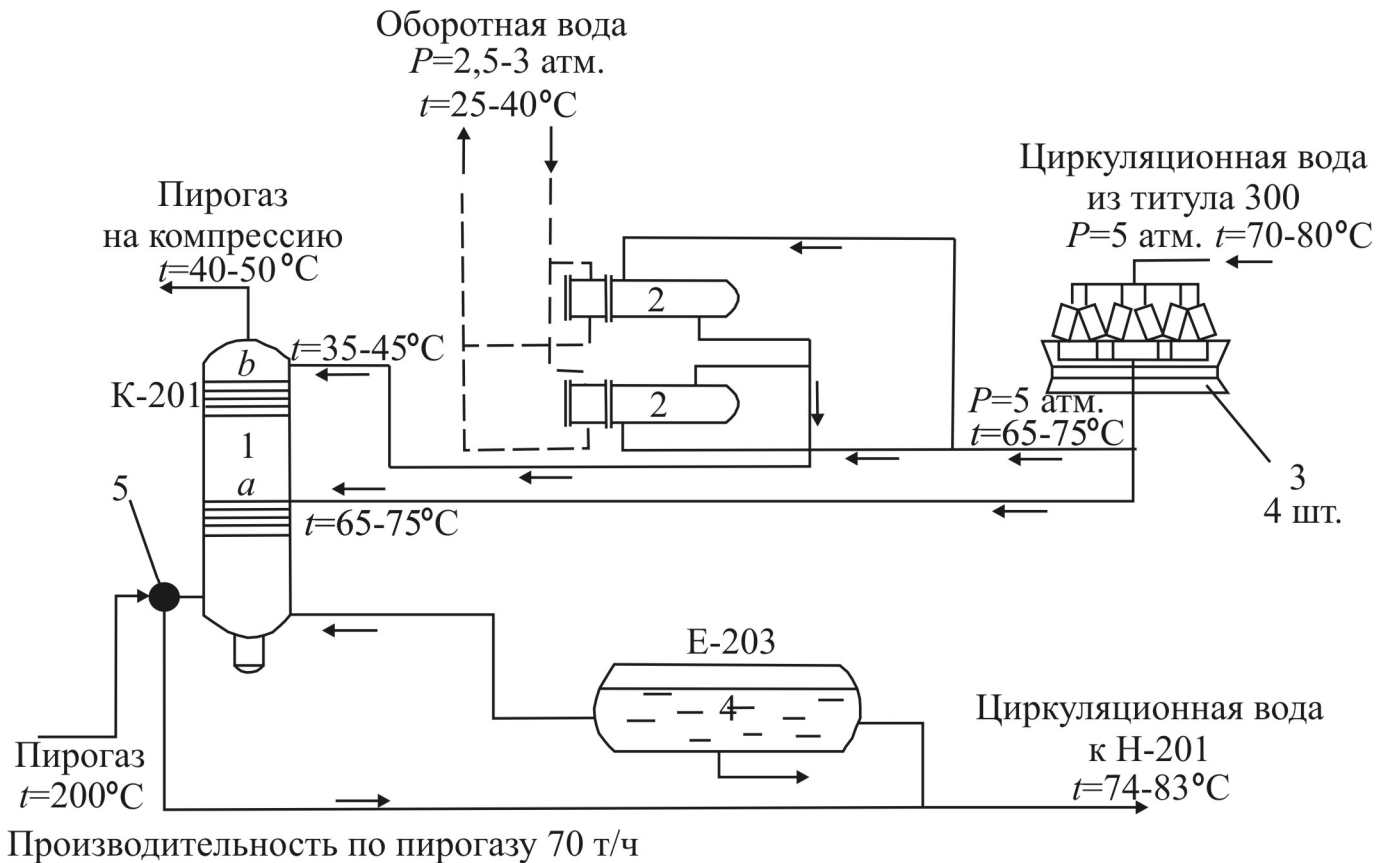


Рис. 8.1. Существующая схема охлаждения пирогаза в колонне К-201: 1 – колонна К-201; 2 – холодильник циркуляционной воды Т-203 а, б; 3 – холодильник циркуляционной воды Т-201 а, б, в, г; 4 – отстойник циркуляционной воды Е-203; 5 – устройство впрыска воды в поток пирогаза; а – нижняя секция колонны, состоящая из семи уголкового провальных тарелок; б – верхняя секция колонны, состоящая из семи колпачковых тарелок

Очистка воды в пустотелом отстойнике малоэффективна и значительная часть химических загрязнений возвращается в колонну. Поэтому необходима модернизация действующего отстойника [1–3].

В табл. 8.1 представлены близкие к проектным расходы рабочих сред и температуры на входе и выходе колонны К-201.

Таблица 8.1. Расход рабочих сред и их рабочая температура

Показатели	На входе					На выходе	
	пирогаз	ЦВ перед К-201	ЦВ в верхней части К-201	ЦВ в средней части К-201	ЦВ впрыск	пирогаз	ЦВ
Расход, т/ч	47–79	64–70	138	520–550	22	47–79	
Температура, °С	98–108	46–64	35	65		35–40	70–80

### *Результаты расчета отстойника E-203*

Емкость-отстойник циркуляционной воды E-203 предназначен для отстоя и отделения циркуляционной химически загрязненной воды от кокса и смолы. Отстойник представляет собой цилиндрический аппарат с обогревом и имеет следующие характеристики:

Объем – 200 м<sup>3</sup>

Диаметр – 4000 мм

Длина – 17068 мм

Давление рабочее – 2,5 кгс/см<sup>2</sup>  
расчетное – 6 кгс/см<sup>2</sup>

Температура рабочая – +75 ÷ 80°С

Расход осветленной жидкости – 600 т/ч.

Время пребывания потока в отстойнике:

$$t = \frac{V_{E-203}}{V_{осв}} = \frac{200 \text{ м}^3}{600 \text{ т/ч}} = 20 \text{ мин.} \quad (8.1)$$

Следовательно, время пребывания в отстойнике E-203 составляет 20 мин. То есть за это время смогут осесть частицы, время осаждения которых менее 20 мин.

Зная время пребывания потока в отстойнике, можно определить высоту слоя осветленной жидкости  $h$  по уравнению (8.2) и скорость осаждения частиц  $U_{ос}$  по уравнению (8.3):

$$h = \frac{V_{осв} \cdot t}{F}, \quad (8.2)$$

$$U_{oc} = \frac{V_{ocв}}{F}, \quad (8.3)$$

где  $F$  = площадь отстойника,  $m^2$ .

Из уравнений (8.2) и (8.3) высота слоя осветленной жидкости составляет 0,8 м, а скорость осаждения частиц 4,2 мм/с.

Из уравнения скорости осаждения сферической частицы в жидкости можно определить максимальный размер частиц, которые осаждаются в данном отстойнике:

$$U_{oc} = \sqrt{\frac{4(\rho_m - \rho_{cp})}{3 \xi \cdot \rho_{cp}}} dg = 0,0042, \quad (8.4)$$

где  $\rho_m$  и  $\rho_{cp}$  – плотность материала частиц и сплошной среды соответственно,  $kg/m^3$ ;  $\xi$  – коэффициент сопротивления;  $d$  – диаметр частиц, м;  $g$  – ускорение свободного падения,  $m^2/c$ .

Диаметр равен 4 мкм, то есть частицы с размером менее 4 мкм остаются в потоке и уносятся в технологический цикл. Их можно заметить даже невооруженным глазом. После отстаивания циркуляционной воды, взятой на выходе из колонны К-201, более 30 суток наблюдается всплывшая «легкая» углеводородная фракция, выпавший осадок – «тяжелая» углеводородная фракция и частички сажи и копоти в виде взвеси, то есть вода даже после столь длительного отстаивания остается мутной.

Необходимая поверхность осаждения находится из следующего выражения:

$$F = \frac{V_{ocв}}{U_{oc}} \quad (8.5)$$

и составляет примерно  $238 m^2$ , и практически равна площади отстойника.

Согласно производственным данным во время плановых капитальных ремонтов из первой зоны отстойника удаляется около 5–6 тонн «тяжелых» углеводородов.

Также производственные данные показывают, что значительная часть «легких» углеводородов не осаждается в отстойнике, циркулирует по технологическому циклу и поступает вновь в колонну. Вследствие этого ухудшается процесс промывки пирогаза и загрязняются контактные устройства в колонне К-201. Для повышения эффективности очистки циркуляционной

воды от мелкодисперсных и коллоидных примесей необходимо использование физико-химических методов с подбором коагулянтов.

## **8.2. Очистка циркуляционной воды от мелкодисперсных и коллоидных примесей**

Коллоидные растворы отличаются достаточно высокой устойчивостью, что обусловлено способностью коллоидных частиц, благодаря броуновскому движению, не опускаться на дно сосуда под действием гравитационного поля (кинетическая устойчивость) и способностью, благодаря наличию одноименного электрического заряда частиц дисперсной фазы, вызывающего их взаимное отталкивание, сохранять свои размеры (агрегативная устойчивость). Наличие гидратных оболочек также увеличивает устойчивость коллоидных частиц.

Одним из наиболее распространенных методов нарушения агрегативной устойчивости коллоидных систем является коагуляция – физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образования грубодисперсных хлопьев, выпадающих в осадок и удаляемых из воды осаждением их в осветлителях или фильтрованием в осветлительных фильтрах. Вещества, способные вызвать коагуляцию частиц, называют в общем случае коагуляторами, а в водоподготовке – коагулянтами или гидролизующимися коагулянтами.

В результате процессов коагулирования и осветления увеличивается прозрачность воды, снижается окисляемость и происходит ее обесцвечивание. При правильно налаженных режимах коагуляции воды удаляется примерно 60–80 % органических веществ [4].

Важнейшая особенность коллоидных систем, определяющая всю сумму наблюдаемых поверхностных явлений, состоит в существовании двойного электрического слоя ионной оболочки и скачка потенциала на границе раздела фаз. Причинами возникновения двойного электрического слоя являются разница в диэлектрических свойствах материала среды и дисперсной фазы, специфические молекулярные силы, обуславливающие избирательную адсорбцию ионов из раствора, или ионизация поверхностных молекул вещества самой дисперсной фазы.

Распределение ионов вблизи поверхности раздела определяется действием противоположно направленных сил: сил молекулярного притяжения, удерживающих ионы у поверхности, сил электростатического притяжения или отталкивания и диффузионных сил, стремящихся выравнять концентрацию ионов в объеме среды [5].

Строение двойного слоя можно представить схемой, показанной на рис. 8.2 [6].

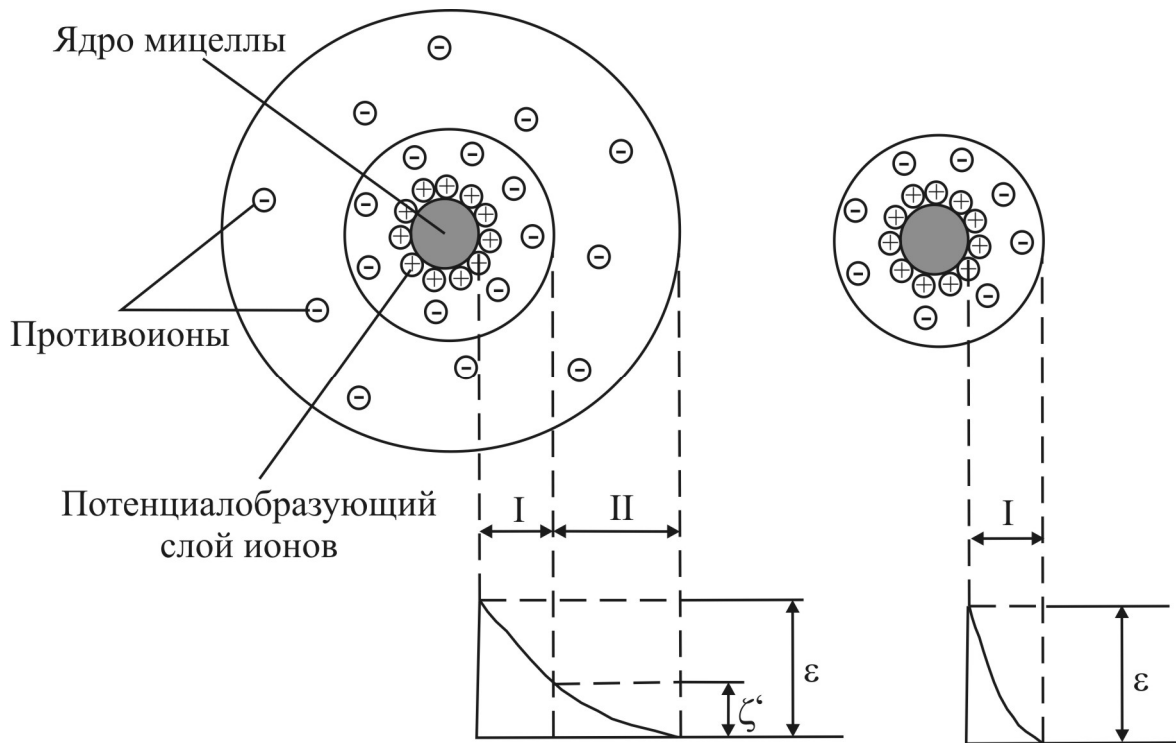


Рис. 8.2. Схема строения мицеллы: а –  $\zeta > 30$  мВ, б –  $\zeta = 0$ ; I – плотный слой; II – диффузный слой;  $\varepsilon$  – потенциал всей мицеллы,  $\zeta$  – электрокинетический потенциал

Частица дисперсной фазы коллоидного раствора – коллоидная частица – состоит из ядра, адсорбирующего из окружающей среды ионы одного вида, которые равномерно распределяются по его поверхности. Эти ионы называют потенциалобразующими, их химическая природа близка химической природе ядра коллоидной частицы. Благодаря этим ионам поверхность приобретает заряд и вокруг частицы группируются ионы противоположного знака – противоионы.

Часть противоионов удерживается поверхностью на сравнительно близком расстоянии, порядка нескольких ангстрем, образуя так называемый плотный ионный слой I. Однако их заряд меньше заряда потенциалобразующих ионов и вокруг оболочки I образуется оболочка II, также состоящая в основном из противоионов. Они образуют внешний диффузный слой, в котором в упорядоченное распределение ионов вмешиваются силы теплового движения. Под действием диффузии этот слой оказывается как бы «размытым» в направлении от поверхности раздела в глубину раствора.



Частицу с окружающим ее плотным слоем ионов называют гранулой, а с двойным слоем – мицеллой [5].

Значение потенциала в плотном слое при удалении от потенциалобразующих ионов снижается линейно до потенциала диффузного слоя, а затем изменяется по экспоненте.

При движении коллоидных частиц в жидкости, т. е. при относительном перемещении фаз, происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения. Часть диффузного слоя захватывает частица, а часть ионов остается в растворе, в результате устанавливается разность потенциалов между движущейся коллоидной частицей и окружающей ее средой на поверхности скольжения при отрыве части диффузного слоя. Потенциал на поверхности скольжения называется электрокинетическим потенциалом или  $\zeta$  (дзета)-потенциалом.

Величина  $\zeta$ -потенциала зависит от толщины диффузного слоя ионов. Чем сильнее размыт диффузный слой, тем выше  $\zeta$ -потенциал, и, наоборот, при предельном сжатии диффузного слоя значение  $\zeta$ -потенциала приближается к нулю.

Обычно частицы примесей сточных вод заряжены отрицательно и имеют  $\zeta$ -потенциал от 10-15 до нескольких десятков милливольт, что во многом зависит от рН сточной воды. При этом значительное изменение величины рН может привести даже к их перезарядке [7, 8].

При снижении электрического заряда частиц, т.е. при уменьшении  $\zeta$ -потенциала, силы отталкивания уменьшаются и становится возможным слипание частиц – процесс коагуляции. Таким образом, величина  $\zeta$ -потенциала частицы определяет ее способность к коагуляции и во многих случаях является основным критерием полноты протекания процесса.

Силы взаимного притяжения между коллоидными частицами начинают преобладать над электрическими силами отталкивания при  $\zeta$ -потенциале системы менее 30 мВ. При дальнейшем понижении величины  $\zeta$ -потенциала, скорость коагуляции увеличивается. При  $\zeta = 0$  коагуляция происходит с максимальной интенсивностью, состояние коллоидной системы в этом случае носит название изоэлектрического состояния, а соответствующее ему значение рН называется изоэлектрической точкой. рН изоэлектрической точки – это то значение рН, при котором данное вещество не диссоциирует [6, 8]. Гидратная оболочка частицы в изоэлектрическом состоянии в значительной мере разрушена. Коллоидные частицы не защищены и при столкновениях слипаются, укрупняются, коллоидный раствор теряет свою агрегативную устойчивость, т.е. наступает коагуляция. Коагуляция коллоидного раствора

приводит к потере его кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка.

Изоэлектрическое состояние является оптимальным для протекания коагуляции, однако не всегда может быть достигнуто. Из схемы мицеллы (рис. 8.2) видно, что для уменьшения заряда необходимо ввести в раствор ионы, способные адсорбироваться на ядре мицеллы, и имеющие заряд, противоположный по знаку уже адсорбированным частицам. Однако если доза коагулянта превысит оптимальное значение, то возникнет опасность перезаряда коллоидной частицы, что приведет к повышению ее устойчивости. Таким образом, коагуляция возможна в интервале  $\zeta$ -потенциалов  $+30 \div -30$  мВ.

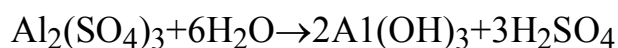
С увеличением адсорбируемости противоионов  $\zeta$ -потенциал снижается интенсивнее. Без труда проникают к поверхности твердой фазы ионы водорода  $H^+$ , имеющие по сравнению с прочими очень малые размеры. Ионы гидроксила  $OH^-$  адсорбируются легко благодаря своему большому дипольному моменту, поэтому рН среды оказывает сильное влияние на величину и знак  $\zeta$ -потенциала.

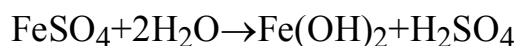
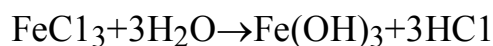
Влияние на  $\zeta$ -потенциал температуры среды также двояко. С повышением температуры, с одной стороны, возрастает интенсивность теплового движения противоионов и может произойти увеличение толщины диффузного слоя и  $\zeta$ -потенциала; с другой стороны, уменьшится адсорбция противоионов диффузного слоя, что приведет к падению  $\zeta$ -потенциала [5].

Очистка природных и сточных вод от коллоидных примесей методом коагуляции производится добавлением минеральных солей с гидролизующимися катионами (коагулянтов), анодным растворением металлов или изменением рН среды в тех случаях, когда в сточных водах содержатся в достаточном количестве катионы, способные при гидролизе образовывать труднорастворимые соединения. Особенностью коагуляционной очистки воды является необходимость применения коагулянтов, не вызывающих вторичного загрязнения воды.

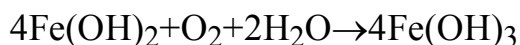
Следует отметить, что гетерокоагуляция – взаимодействие коллоидных и мелкодисперсных примесей с агрегатами, образующимися при введении в воду коагулянтов (солей алюминия, железа и т.п.) является одним из основных процессов коагуляционной очистки сточных вод [7].

При введении в воду солей алюминия и железа (сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , сульфат железа  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , хлорное железо  $FeCl_3$  и др.) в результате реакций гидролиза



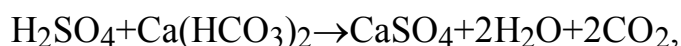


и последующего окисления гидрата закиси железа растворенным в воде кислородом

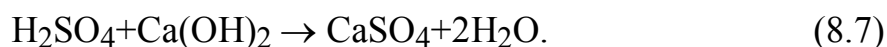
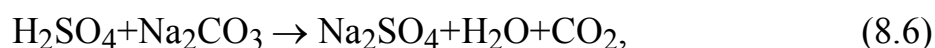


образуются почти нерастворимые в воде гидраты окисей алюминия и железа, которые являются неустойчивыми компонентами коллоидной системы.

Приведенные реакции гидролиза могут протекать лишь при условии, если образующаяся при этом серная или соляная кислота будет частично нейтрализована содержащимися в воде бикарбонатами кальция и магния:



а при их отсутствии или недостатке – добавляемыми в воду щелочными реагентами: известью  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , карбонатом кальция  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ , содой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , едким натром  $\text{NaOH}$ , а также небольшими количествами аммиака и аммиачной воды с доведением рН до оптимальной величины. Например, в случае добавления соды связывание  $\text{H}^+$ -ионов происходит по реакции (8.6), а в случае извести – по реакции (8.7):



Более высокое значение рН очищаемой воды характерно для (8.7), что следует учитывать при выборе реагентов для подщелачивания.

Значения рН при оптимальных условиях коагуляции составляют: для  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – от 4,5 до 7; для  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – от 8,5 до 10,5, а для  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – от 4 до 6 и от 8 до 10. Поддержание оптимальных величин рН способствует более эффективному протеканию процесса коагуляции и уменьшению расхода коагулянтов.

Дозу реагента на подщелачивание  $D_{\text{щ}}$  (в мг/л) определяют из выражения:

$$D_{\text{щ}} = E_{\text{щ}} \left( \frac{D_{\text{к}}}{E_{\text{к}}} - \text{Щ} + 1 \right) \cdot \frac{100}{C}, \quad (8.8)$$

где  $E_{\text{щ}}$  и  $E_{\text{к}}$  – эквивалентная масса активной части реагента для подщелачивания и коагулянта, мг/мг–экв;  $D_{\text{к}}$  – доза коагулянта, мг/л;  $\text{Щ}$  – общая щелочность обрабатываемой воды, мг–экв/л;  $C$  – содержание активного вещества в реагенте для подщелачивания, %; 1 – резервная щелочность, остающаяся после обработки воды коагулянтом, мг–экв/л.

Из кислотных реагентов для корректировки значений рН применяют исключительно серную кислоту, подчеркивая ее преимущества при обработке вод с малой буферной емкостью, реже – соляную и угольную кислоты [5].

Осветление и обесцвечивание мутных вод с повышенной жесткостью коагулянтами предпочтительнее осуществлять при высоких значениях рН, а цветных мягких вод – при пониженных [9].

Как уже указывалось выше, основными факторами, влияющими на процесс коагуляции, помимо оптимального значения рН среды, являются температурный и гидродинамический режимы, а также дозировка коагулянта.

Создание оптимальных гидродинамических условий смешения и более или менее длительное перемешивание коагулянта с обрабатываемой водой является важнейшим условием успешного протекания хлопьеобразования. Основное назначение быстрого перемешивания коагулянта с водой – как можно более полное и быстрое распределение реагента в массе воды. При этом правильный выбор режима смешения приводит к экономии коагулянта. Заметное влияние режима последующего медленного перемешивания объясняется сильной зависимостью скорости коагуляции от числа столкновений коагулирующих частиц.

От температуры воды зависит скорость формирования коагулированной взвеси и конечный размер хлопьев. Причем даже интенсивное перемешивание не в состоянии компенсировать отрицательное влияние низких температур. При низких температурах и слабом перемешивании среды происходит вялая коагуляция, причинами которой являются замедленное тепловое движение молекул и повышенная вязкость среды, уменьшение числа взаимных столкновений, адгезионных сил и прочности хлопьев. Поэтому различают физическую и химическую стороны влияния температуры на процесс [5, 9]. По Вант-Гоффу, с повышением температуры на каждые 10 °С скорость гидролиза коагулянта возрастает в 2–4 раза [10].

Таким образом, благодаря подогреву коагулируемой воды (обычно до 30–40°С) и перемешиванию ее частицы загрязнений и коагулянта испытывают более частые и сильные столкновения, приводящие к их слипанию.

Оптимальная доза коагулянта, т.е. то его минимальное количество, которое обеспечивает максимальное снижение концентрации коллоидных и грубодисперсных примесей в обрабатываемой воде, определяется главным образом качественным и количественным составом коллоидных и растворенных примесей, их физическими и физико-химическими свойствами. При недостаточной дозе коагулянта плохие результаты очистки воды объясняют чаще всего неполной дестабилизацией частиц загрязнений, при избыточной – новой стабилизацией (рестабилизацией) частиц вследствие их перезарядки. В обоих случаях коагуляция протекает вяло, обработанная вода опалесцирует, содержит в заметных количествах остаточные алюминий или железо. Оптимизация режима коагулирования составляет важную технологическую задачу.

В настоящее время теоретические разработки не дают возможности точного расчетного выбора необходимой дозы коагулянта. Поэтому оптимальные дозы коагулянта устанавливаются опытным путем методом параллельного введения в термостатированные сосуды с определенным объемом воды различных количеств коагулянта с последующей оценкой интенсивности хлопьеобразования, скорости оседания хлопьев и определением остаточных концентраций загрязняющих воду веществ, ионов алюминия или железа. Результаты пробной коагуляции полезно подтвердить измерением  $\zeta$ -потенциала коагулирующей системы [11].

Большое влияние на дозу коагулянта оказывает температура воды. С уменьшением температуры доза коагулянта сильно возрастает, особенно в случае мутных вод. С уменьшением мутности воды влияние температуры сказывается в меньшей мере.

При одинаковом содержании в воде грубо- и тонкодисперсной взвеси расход коагулянта больше во втором случае, так как при этом возрастает удельная поверхность. Для высокоцветных вод с увеличением их щелочности доза коагулянта увеличивается, а для мутных – уменьшается [9].

Наиболее эффективным способом интенсификации очистки воды гидролизующимися коагулянтами является флокуляция. Применяемые в практике водоочистки флокулянты – это неорганические или органические высокомолекулярные соединения. Добавление флокулянта, например полиакриламида, в коагулируемую воду после образования хлопьев коагулянта даже в очень малых дозах (0,5–2,0 мг/кг) способствует значительному укрупнению и утяжелению хлопьев коагулянта, что приводит к ускорению их

осаждения и дает возможность повысить скорость подъема воды в осветлителях и их производительность [4].

Как показали проведенные расчеты действующего отстойника Е-203 (рис. 8.1) и результаты лабораторных исследований состава циркуляционной воды и динамики ее отстоя, остающаяся после отделения «легкой» и «тяжелой» смольных пиролизных фаз водная фаза содержит твердые и жидкие частицы с плотностью очень близкой к плотности воды, которые не могут быть отделены отстаиванием. Кроме того, эти частицы за счет одноименного заряда и наличия «бронирующего слоя» изолированы друг от друга, что препятствует их коагуляции.

Для выбора эффективной технологии очистки циркуляционной воды был проведен анализ литературных данных по аналогичным производствам. Наиболее близким по технической сути оказалось решение проблемы очистки оборотной воды в производстве ацетилена.

В процессе производства ацетилена термоокислительным пиролизом природного газа для охлаждения технологических газов и их очистки от сажи и смол применяется оборотная вода. При непосредственном соприкосновении с газами вода загрязняется сажой, смолами, фенолами, конденсированными ароматическими углеводородами, продуктами неполного сгорания и продуктами пиролиза метана. Для стабилизации солевого состава и органических загрязнений оборотной воды часть ее (50–160 м<sup>3</sup>/ч в зависимости от мощности производства и режима работы) необходимо постоянно выводить из цикла. Выводимая из оборотного цикла вода имеет резкий специфический запах и содержит до 50 мг/л сажи, до 32 мг/л фенолов, до 28 мг/л смол и некоторых других продуктов, в том числе конденсированных ароматических углеводородов. Вначале был отработан режим коагуляции сажи и смол в присутствии сернокислого алюминия в статических условиях. В дальнейшем очистку сточных вод проводили во взвешенном слое. Сточные воды с определенным количеством сернокислого алюминия поступали в смеситель, куда подавали также раствор гидрата окиси кальция. Смесь направлялась в конусный осветлитель снизу. Избыток осадка, получаемого в процессе коагуляции, отводился по боковому патрубку в шламоуплотнитель. Количество образующегося в процессе коагуляции шлама составляло 0,5 % от объема осветленной жидкости, влажность его после уплотнения – 94 %, после фильтрации – 30 %. Для обезвреживания шлама был испытан метод термической обработки. Установлено, что при температуре 500 °С происходит полное выгорание органических веществ.

На лабораторной установке (при использовании осветлителя диаметром 100 мм) коагуляцию проводили при температуре не выше 30 °С. Как известно,

вода после сажеотстойников имеет температуру 67–70°C, но после прохождения по трубопроводу (длиной около 550 м), проложенному по эстакаде, температура воды на входе в смеситель колеблется от 40 до 55°C. Существенного различия результатов коагуляции при температуре не выше 30°C и при температуре 40–55°C не наблюдалось. Однако при низких температурах взвешенный слой работает стабильно, осаждаются более плотные хлопья коагулянта, граница взвешенный слой – осветленная вода более четкая.

Температура поступающей в осветлитель воды не должна резко колебаться, так как это приводит к нарушению структуры взвешенного слоя, что в свою очередь сказывается на качестве очистки.

Степень и качество очистки вод в значительной мере зависят также от величины рН. В опытах она регулировалась подачей в смеситель известкового молока. Очистка сточных вод происходит примерно одинаково в интервале рН от 6,2 до 8,5, но в кислой среде наблюдается размывка и проскок хлопьев коагулянта.

Проведенные исследования показали, что коагуляция во взвешенном слое эффективна для очистки сточных вод производства ацетилена не только от сажи и смол, но и от конденсированных ароматических углеводородов.

Для подбора эффективного коагулянта для очистки циркуляционной воды охлаждения и отмывки пирогаза необходимо проанализировать свойства и условия применения всех доступных и выпускаемых отечественной промышленностью коагулянтов. Результаты такого анализа приведены ниже.

### **8.3. Минеральные коагулянты, применяемые для гетерокоагуляционной очистки воды**

В практике очистки природных и сточных вод применяют различные минеральные коагулянты, способные образовывать аморфные или мелкокристаллические структуры, малорастворимые в воде [7]. В качестве коагулянтов обычно используют соли алюминия, соли железа или их смеси в разных пропорциях. В редких случаях находят применение соли магния, цинка и титана.

Состав наиболее распространенных коагулянтов приведен в табл. 8.2.

Таблица 8.2. Алюминий и железосодержащие коагулянты

Коагулянты	Химические формулы	Содержание, в %		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> или Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нераств. примесей	
Сульфат алюминия: неочищенный	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	> 9	< 23	
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	> 13,5	< 1	
	очищенный	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·14H <sub>2</sub> O	17 – 19	–
		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·14H <sub>2</sub> O	28,5	31
Алюминат натрия	NaAlO <sub>2</sub>	45 – 55	6 – 8	
Полихлорид (оксихлорид) алюминия	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>n</sub> Cl <sub>(6-n)</sub>	40–44	–	
Квасцы алюмокалевые аммиачные	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	10,2 – 10,7	0,04 – 0,2	
	NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	11,0 – 11,2		
Хлорное железо	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	> 95	–	
Железный купорос	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	> 47	< 1	
Хлорированный железный купорос	Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + FeCl <sub>3</sub>	–	–	
Сернокислая окись железа (сульфат железа)	Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	68 – 76	< 40	

В большинстве случаев коагулянты используются в растворенном состоянии. В табл. 8.7 приведена растворимость коагулянтов (в пересчете на безводный продукт), а в табл. 8.8. – плотность растворов коагулянтов различной концентрации.

Зависимость плотности раствора от температуры выражается формулой:

$$\rho = \rho_0 + a \cdot (t_0 - t), \quad (8.9)$$

где  $a$  – температурный коэффициент плотности, кг/(м<sup>3</sup>·°С);  $t$ ,  $t_0$  – температура расчетная и измеренная соответственно, °С.



Таблица 8.7. Растворимость коагулянтов

Вещество	Температура раствора, °С								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
	Растворимость, масс %								
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	23,8	25,1	26,7	28,8	31,4	34,3	37,2	42,2	47,1
FeCl <sub>3</sub>	42,7	45,0	47,9	51,6	–	78,2	78,9	84,0	84,3
FeSO <sub>4</sub>	13,5	17,0	21,0	24,8	28,7	32,3	35,5	30,5	–

Таблица 8.8. Плотность растворов коагулянтов

Вещество	Температура раствора, °С	Концентрация раствора, масс %									
		1	2	4	6	8	10	20	30	40	50
		Плотность раствора, кг/м <sup>3</sup>									
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	19,0	1009	1019	1040	1060	1033	1105	1226	1333	–	–
FeCl <sub>3</sub>	17,5	1007	1015	1032	1049	1067	1085	1182	1291	1417	1551
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	17,5	1007	1016	1033	1050	1067	1084	1181	1307	1449	1613
FeSO <sub>4</sub>	18,0	1008	1018	1037	1057	1078	1100	1213	–	–	–

Для большинства растворов температурный коэффициент в интервале 5–35 °С составляет примерно 0,25–0,4 кг/(м<sup>3</sup>·°С). Первое значение соответствует концентрации раствора 1 масс %, второе – 7,5 масс % (для воды  $a=0,2$  кг/(м<sup>3</sup>·°С)).

### *Сульфат алюминия*

Наиболее универсальный коагулянт. Его используют для очистки мутных и цветных вод: очищенный – при высокой мутности, неочищенный или содержащий в качестве ингредиентов глины и силикатные материалы – при низкой мутности воды. Этот коагулянт эффективен в диапазоне значений рН=5–7,5, причем, чем выше жесткость воды и ниже ее цветность, тем выше оптимальные значения рН среды. Относительно низкая стоимость, хорошая растворимость, отсутствие особых требований к обращению с сухим растворенным продуктом сделали сульфат алюминия наиболее распространенным коагулянтом.

Установлено, что сульфат алюминия обладает большей эффективностью, чем соли железа, при удалении из воды дубильных и гуминовых веществ. Попутно с обесцвечиванием воды происходит заметное снижение ее окисляемости. Например, при обработке воды с исходной цветностью 30–45 град. дозой  $Al_2(SO_4)_3$ , равной 100 мг/л, в области значений рН 6–6,5 происходило снижение цветности на 89 %, а перманганатной окисляемости – на 67 %.

Сульфат алюминия с повышенным содержанием  $Al_2O_3$  (28,5 %) отличается от обычного коагулянта лучшей обесцвечивающей способностью, которая может быть объяснена иными структурно-химическими свойствами продуктов гидролиза.

Сернокислый алюминий относится к числу кислотных: в ходе гидролиза концентрация ионов водорода в воде возрастает, и показатель рН снижается. Собственно процесс подкисления воды и определяет эффективность сульфата алюминия по отношению к целой группе органических загрязнений. Однако при слишком больших дозах  $Al_2(SO_4)_3$  и недостаточно высоком щелочном резерве воды величина рН может снизиться до 4. В этих условиях продукты гидролиза алюминия растворяются и образования хлопьев не происходит. Чтобы повысить рН, к воде перед вводом раствора коагулянта или сразу же после него добавляют определенное количество щелочи. Теоретически на нейтрализацию 100 мг  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  расходуется 0,9 мг–экв  $HCO_3^-$ . Практически же удельная потребность в щелочах определяется конкретными химическими условиями

коагуляции и находится в пределах от 0,47 (для высокоцветных вод) до 0,7–0,82 мг–экв  $\text{HCO}_3^-$ .

Применение «черного» коагулянта – сернокислого алюминия с добавкой активного угля – рекомендовано для вод невысокой мутности при наличии органических веществ, обуславливающих запахи и привкусы.

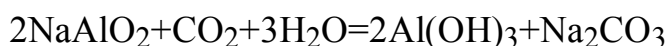
Сульфат алюминия выпускается в форме кусков неопределенных размеров массой до 10 кг или чешуек с содержанием 14–16,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В небольших количествах сульфат алюминия поставляется потребителю в виде раствора, содержащего 6,7–7,7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также в виде неочищенного продукта, представляющего собой смесь сульфата алюминия и нерастворимого остатка, преимущественно диоксида кремния (табл. 8.3).

При содержании в продукте менее 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается слеживание, что приводит к значительным затруднениям при его использовании. Существенным недостатком неочищенного сульфата алюминия является низкое содержание полезного компонента (сульфата алюминия), а также повышенное содержание нерастворимого осадка и свободной серной кислоты; этот продукт характеризуется неудовлетворительным товарным видом. Это вызывает большие затруднения при подготовке коагулянта к употреблению, повышенную агрессивность растворов и увеличение транспортных расходов.

### *Алюминаты*

Алюминат натрия в отличие от сульфата алюминия – щелочной реагент, и его использование позволяет получить воду с показателем стабильности, близким к единице. В некоторых случаях замена сернокислого алюминия алюминатом натрия дает экономические преимущества.

Алюминат натрия гидролизуеться при  $\text{pH} < 10,5$ , а при  $\text{pH} = 9,3–9,8$  образует быстроосаждающиеся хлопья. Однако оптимальным условием очистки воды отвечают значения  $\text{pH} = 4,5–8,0$ . Для нейтрализации избыточной щелочности необходимо добавление кислоты. В технологии очистки воды для подкисления иногда используют дымовые газы. Реакция нейтрализации проходит по уравнению:



В большинстве описанных в литературе случаев при низкой щелочности обрабатываемой воды нейтрализация достигается за счет совместного использования алюмината натрия и сульфата алюминия.

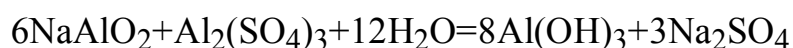
Таблица 8.3. Требования к качеству сульфата алюминия

Продукт	ГОСТ или ТУ	Сорт	Нормируемые показатели					Отношение н.о.: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % не менее	Содержание, % не более				
				н.о.	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Алюминий сернокислый (очищенный)	ГОСТ 12966-75	Высший	17,0	-	0,02	0,02	0,003	-
		I	16,3	-	0,04	0,04	0,003	-
		II	15,0	0,05	0,70	0,70	0,003	-
Алюминий сернокислый (очищенный в жидком виде)	ТУ 6-08-438-79	-	7,2 ± 0,5	0,1	0,1	0,1	0,003	-
Алюминий сернокислый технический (неочищенный)	ГОСТ 5155-74	A	9,5	2,0	0,5	0,5	0,003	2,2
		B	9,5	3,0	0,9	0,9	0,003	2,7

\* н.о. – нерастворимый осадок

Самостоятельное употребление алюмината натрия вследствие довольно высокой его стоимости ограничивается случаями низких значений рН обрабатываемой воды.

Сульфат алюминия и алюминат натрия дозируют в обрабатываемую воду в соотношениях 1:10 – 1:20, руководствуясь при этом достижением оптимальных значений рН. Обычно расход алюмината в сочетании с сульфатом алюминия колеблется в пределах 0,5–2 мг/дм<sup>3</sup> по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9]. Реакция нейтрализации протекает по уравнению:



Совместное применение NaAlO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> дает возможность повысить эффект осветления и обесцвечивания воды, увеличить плотность и скорость осаждения хлопьев коагулированной взвеси, расширить зону оптимума рН, уменьшить отрицательное влияние низких температур [5].

В отличие от алюмината натрия алюминат калия, как более дорогой продукт, в качестве коагулянта не применяется. Но это вовсе не означает, что в случае наличия промышленных отходов, содержащих алюминат калия, их невозможно применять в качестве коагулянта [9].

### *Дигидрокосульфат алюминия*

Дигидрокосульфат алюминия (ДГСА) – Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O является эффективным коагулянтом для очистки питьевых и сточных вод. Основные преимущества ДГСА перед сульфатом алюминия заключаются в следующем: он работает в более широком интервале значения рН очищаемой воды, требует меньшего щелочного резерва и обладает значительно лучшей хлопьеобразующей способностью, особенно при низких температурах. Мицеллы, образовавшиеся в результате гидролиза, несут более высокий положительный заряд и обладают лучшей адсорбционной способностью. Являясь более основным коагулянтом, растворы его менее агрессивны, благодаря чему снижается кислотная коррозия оборудования и коммуникаций.

Расход коагулянта (в расчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на 15-20%, а в некоторых случаях на 30-35% ниже, чем сульфата алюминия.

Дигидрокосульфат алюминия представляет собой белый мелкозернистый порошок. ДГСА хорошо растворим в воде, лучше, чем сульфат алюминия. С повышением температуры его растворимость увеличивается:

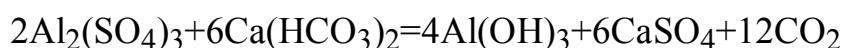
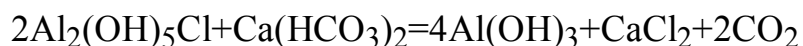
Температура, °С	5	10	14	31,5	50,5	70,5
Растворимость ДГСА						
%	41,9	44,3	46,3	48,4	54,1	59,4
% по Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,4	8,5	9,3	9,7	10,9	11,9

При низких температурах (5-15 °С) растворимость ДГСА довольно высокая и при понижении температуры изменяется незначительно. Насыщенный при 22 °С раствор соли плотностью 1,25 кг/дм<sup>3</sup> и концентрацией 8,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не замерзает и не кристаллизуется в течение длительного времени при температурах -(10-15) °С. Значения рН растворов ДГСА в области концентраций 0,5-8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяются в пределах 4,09-3,14. Так, при изменении основности раствора с содержанием 8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 3 (сульфата алюминия) до 2 (ДГСА) значения рН изменяются в пределах 2,15–3,8. Разбавление растворов до 0,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к увеличению рН до 4,2 и сопровождается их помутнением, что обусловлено образованием труднорастворимых продуктов гидролиза. При хранении растворов, содержащих 1–8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, значения их рН остаются практически неизменными и растворы достаточно стойки [9].

### *Хлорид и гидроксохлориды алюминия*

Из хлорсодержащих соединений алюминия наибольшее применение при очистке воды нашли хлорид алюминия и особенно гидроксохлориды Al<sub>2</sub>(ОН)<sub>*n*</sub>Cl<sub>6-*n*</sub>. В настоящее время в промышленных масштабах производят и широко применяют в практике водоподготовки пентагидроксохлорид алюминия Al<sub>2</sub>(ОН)<sub>5</sub>Cl, что обусловлено рядом его положительных свойств.

При использовании этого коагулянта интенсифицируется хлопьеобразование и ускоряется осаждение коагулированной взвеси. Значительно уменьшается расход коагулянта при очистке малоцветных вод с малым содержанием солей и взвешенных частиц. Зона оптимальных значений рН существенно расширяется, особенно в сторону низких значений. Поскольку пентагидроксохлорид алюминия имеет меньшую кислотность, то он пригоден для очистки вод с небольшим щелочным резервом [9]. Например, в реакциях:



снижение щелочности от оксихлорида алюминия в 6 раз меньше, чем от эквивалентного (по  $Al_2O_3$ ) количество сульфата алюминия [5].

Учитывая малое содержание хлор-иона в коагулянте, при его применении солесодержание очищенной воды увеличивается в меньшей мере, чем в случае использования сульфата алюминия. Кроме этого, уменьшается количество остаточного алюминия в обработанной воде.

Пентагидроксохлорид алюминия характеризуется значительно более высоким содержанием водорастворимого алюминия, а его растворы не требуют применения нержавеющей стали и противокоррозионной защиты аппаратуры и трубопроводов. При хранении коагулянт не слеживается и не стареет [9].

Хлорид алюминия  $AlCl_3$  – кристаллический порошок белого цвета плотностью  $2470 \text{ кг/м}^3$ , кристаллизуется в виде бесцветных псевдогексагональных пластинок [9].

Растворимость хлорида алюминия в воде:

Температура, °С	0	20	100
Растворимость, %	30,5	31,4	32,9

Пентагидроксохлорид алюминия может быть получен в виде стекловидных пластин или зернистого порошка с насыпной массой около  $1000 \text{ кг/м}^3$ . Он легко растворяется в воде. Некоторые физико-химические свойства 1 М растворов хлорида и гидроксохлоридов алюминия приведены в табл. 8.4 [9].

Таблица 8.4. Свойства водных растворов хлорида и гидроксохлоридов алюминия

Соединения	Концентрация, $\text{г/м}^3$		Плотность, $\text{кг/м}^3$		Вязкость, $\text{Н} \cdot 10^{-3}, \text{Па} \cdot \text{с}$		Удельная электропроводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		рН
	соли	алю-миния	25°С	75°С	25°С	75°С	25°С	75°С	
$AlCl_3$	133,5	27	1108	1088	2,08	0,786	1,09	2,12	2,63
	405	81	1315	1295	26,13	5,47	0,45	1,51	0,38
$Al(OH)Cl_2$	115	27	1088	1066	1,66	0,63	0,95	1,97	3,40
	345	81	1266	1245	8,65	2,56	0,92	2,25	2,51
$Al(OH)_2Cl$	96,5	27	1063	1039	1,27	0,507	0,53	1,11	3,76
	289,5	81	1190	1167	2,88	1,15	1,18	2,35	2,95
$Al_2(OH)_5Cl$	174,5	54	1114	1089	1,89	0,70	1,143	0,193	4,46
	349	108	1226	1202	5,13	1,79	0,157	0,220	4,30

### Алюминиевые квасцы

Алюминиевые квасцы как коагулянты имеют то же назначение, что и сульфат алюминия, однако нашли более ограниченное применение. Это обусловлено, прежде всего, их большей стоимостью. Кроме того, содержащиеся в их составе сульфаты щелочных металлов, по существу, участия в очистке воды не принимают и засоляют ее. В качестве коагулянтов могут применяться натриево-, калиево- или аммониево-алюминиевые квасцы, которые более доступны и дешевле. Аммиачные квасцы используют для обработки хлорированной воды. За счет образования хлораминов уменьшается запах хлора в воде.

Алюмонатриевые квасцы  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются в виде бесцветных кристаллов октаэдрической формы, имеют плотность  $1670 \text{ кг/м}^3$ . Растворимость  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  в 100 кг воды при  $0^\circ\text{C}$  составляет 37,4 кг, при  $20^\circ\text{C}$  – 40,8 и  $40^\circ\text{C}$  – 44,3 кг.

Алюмокалиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  образуют бесцветные октаэдрические или кубические кристаллы в кубической сингонии плотностью  $1757 \text{ кг/м}^3$  и твердостью 2 с кисловатым вяжущим вкусом. В воде алюмокалиевые квасцы растворяются с отрицательным тепловым эффектом, составляющим 42,5 кДж/моль.

Температура, $^\circ\text{C}$	0	15	30	60	92,5	100
Растворимость $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ в 100 кг воды, кг	2,95	5,04	8,40	24,8	119,5	154

Безводные квасцы гигроскопичны, на воздухе не распыляются, имеют плотность  $2750 \text{ кг/м}^3$ .

Алюмоаммониевые квасцы  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  образуют бесцветные октаэдрические кристаллы кубической сингонии, плотностью  $1645 \text{ кг/м}^3$  и твердостью 1,5 и изоструктурны с калиевыми квасцами.

Аммониевые квасцы образуют твердые растворы с  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , а также  $(\text{NH}_4)\text{Fe}$ -квасцами. Они хорошо растворяются в воде, и с увеличением температуры их растворимость значительно увеличивается:

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	95
Растворимость, %	2,05	4,75	7,18	9,86	12,95	16,73	21,07	52,3



### *Железосодержащие коагулянты*

Из солей железа наиболее часто используемыми являются сульфаты железа и хлорид железа (III). К преимуществам солей железа по сравнению с солями алюминия относят:

- 1) лучшее их действие при низких температурах обрабатываемой воды;
- 2) более широкую зону оптимальных значений pH среды;
- 3) большую прочность и гидравлическую крупность хлопьев, лучшие тиксотропные свойства;
- 4) применимость для вод с более широким диапазоном солевого состава;
- 5) способность устранять запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода, удалять марганец, сорбировать соединения меди и мышьяка, катализировать окисление фенола, сахара и других органических соединений.

Некоторые авторы указывают на меньший расход солей железа по сравнению с сульфатом алюминия, а также на их лучшую обесцвечивающую способность [5].

Среди недостатков солей железа отмечают:

- 1) образование при реакции катионов железа с некоторыми органическими соединениями сильно окрашенных растворимых комплексов (например, феноляты железа и др.);
- 2) сильные кислотные свойства, корродирующее действие на аппаратуру;
- 3) менее развитую поверхность хлопьев;
- 4) необходимость добавления извести или хлора для окисления  $Fe^{2+}$  при использовании солей закисного железа. В противном случае хлопьеобразование сильно замедляется.

Наилучшая коагуляция примесей воды солями железа имеет место при pH 3,5–6,5 или 8,0–11,0. Существование двух зон оптимума pH может быть объяснено сильной нейтрализующей способностью катионов железа в кислой среде и хорошими адсорбционными и адгезионными свойствами гидроокиси железа в зоне высоких значений pH. Обесцвечивание протекает наилучшим образом в зоне pH 3,5–5,0. Замена солей алюминия солями железа позволяет достигнуть оптимума pH при меньших затратах коагулянта. Необходимость в подщелачивании отпадает и может даже возникнуть потребность в подкислителях [5].

Отмечают преимущество солей железа при очистке мутных жестких вод с высокими значениями pH (например, паводочных вод), а также при обработке стоков. Это объясняется их способностью хорошо осветлять воду при более

низкой остаточной щелочности и катализировать окисление органических примесей растворенным кислородом.

### *Сульфаты железа*

Сульфат железа (II) или железный купорос представляет собой прозрачные кристаллы зеленовато-голубого цвета. Под действием кислорода воздуха двухвалентное железо окисляется в трехвалентное и кристаллы приобретают бурый оттенок. При 20 °С растворимость железного купороса в воде составляет 265 г/л [7]. Технические требования, предъявляемые к железному купоросу, представлены в табл. 8.5 [9].

Таблица 8.5. Технические требования, предъявляемые к техническому железному купоросу

Показатели	ГОСТ 6981-75		ТУ 6-08-186-70
	марка А	марка Б	
Содержание сернокислой закиси железа (FeSO <sub>4</sub> ), %, не менее	53,0	47,0	47,0
Содержание свободной серной кислоты, % не более	0,25	1,0	5,0
Содержание нерастворенного остатка, %, не более	0,4	1,0	5,0
Внешний вид и цвет	зеленовато-голубые кристаллы разной формы		

Этот коагулянт может применяться при pH > 8,5. С целью уменьшения растворимости гидроксида железа (II) при более низких значениях pH среды необходимо предусмотреть заблаговременный перевод двухвалентного железа в трехвалентное. Окисление Fe<sup>2+</sup> кислородом, содержащимся в воде, в кислой и нейтральной средах протекает медленно, и процесс коагуляции не завершается в очистных сооружениях. Так как при pH > 8 скорость этого процесса повышается, необходимо одновременно с введением в воду сернокислого железа добавлять щелочь, сочетая коагуляцию, например, с известкованием воды. В этом случае реакция образования гидрата окиси железа может быть изображена следующим образом:



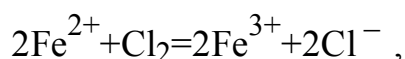
Необходимость подщелачивания сильно усложняет процесс. К тому же добавленная щелочь может затруднить обесцвечивание воды. Поэтому  $\text{FeSO}_4$  используют в качестве коагулянта главным образом при реагентном умягчении воды известью или содой.

В замкнутой системе (без доступа воздуха)  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется примерно в 4 раза медленнее, чем в открытой. Для полного окисления 550 мг  $\text{Fe}^{2+}$  при аэрации воды с интенсивностью подачи воздуха 8 л/мин требуется 14 мин. В ходе аэрации происходит временное снижение рН воды (от 8,05 до 7,35), которое объясняется тем, что реакция гидролиза  $\text{Fe}^{2+}$  с выделением водорода протекает быстрее, чем нейтрализация  $\text{H}^+$  добавленной известью. После завершения гидролиза величина рН повышается.

Помимо подщелачивания воды для интенсификации процесса окисления прибегают также к ее перемешиванию, аэрации, обработке хлором.

Для ускорения окисления железа Сато (яп. пат. 49-26657 (1971)) предлагает проводить аэрацию воды в присутствии активного угля, утверждая, что такой способ дает хорошие результаты даже при рН=2. Скорость окисления  $\text{Fe}^{2+}$  повышается при фильтрации воды через кварцевый песок, причем ранее образовавшееся трехвалентное железо катализирует процесс. Эффективность действия песка возрастает с увеличением жесткости исходной воды [5].

Если исходить из предположения, что в присутствии хлора реакция окисления проходит по уравнению:



то расход хлора на 1 мг  $\text{Fe}^{2+}$  составляет 0,63 мг. Фактически же количество затрачиваемого хлора зависит от целого ряда условий – величины рН воды, дозы хлорсодержащего реагента, солевого состава воды. Исследования, проведенные в ЦКНИ НПС, показали, что удельные затраты хлора на окисление 1 мг двухвалентного железа, полученного электролитическим путем, находятся в пределах от 0,42 до 1,05 мг.

Исследованиями, проведенными в Академии коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова, установлено, что снижение щелочности воды после добавления к ней железного купороса зависит от дозы введенного хлора. В частности, от добавления 100 мг/л  $\text{FeSO}_4$  при дозе хлора 13 мг/л щелочность снижалась на 1,1 мг–экв/л, а при дозе 20 мг/л – на 1,4 мг–экв/л.

На основании этих результатов сделан вывод о необходимости при обработке воды хлорированным железным купоросом, иметь щелочной резерв порядка 1,5 мг–экв/л. Использование хлорированного железного купороса при

обесцвечивании воды дает лучшие результаты по сравнению с другими солями железа [5].

Безводный сульфат железа (III) образует ромбические кристаллы плотностью  $3100 \text{ кг/м}^3$ , гигроскопичен и расплывается при взаимодействии с атмосферной влагой.

Показана возможность применения гранулированного сульфата железа (III) в процессах физико-химической очистки сточных вод при щелочности очищаемой воды выше  $1 \text{ мг-экв/л}$ . При более низких значениях этого показателя требуется дополнительная обработка воды щелочными реагентами.

К недостаткам гранулированного сульфата железа (III) следует отнести наличие в нем нерастворимого в воде остатка, что затрудняет дозирование рабочих растворов реагента и увеличивает количество шлама в отстойниках.

Расход гранулированного сульфата железа (III) (содержащего 32–37 % водорастворимого железа (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в том числе 0,2–1,5 % сульфата железа (II), 0,1–1,5 % свободной серной кислоты и 12–20 % нерастворимого остатка) в среднем на 20–25 % больше (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), чем хлорида железа (III).

Преимущества этого коагулянта – удобство транспортировки и хранения, быстрая растворимость в воде и меньшая агрессивность растворов, а также отсутствие пыления, что улучшает санитарно-гигиенические условия труда.

Следовательно, более эффективными, особенно при низких температурах воды, считаются основные сульфаты железа. Они работают в более широком интервале значений pH и оказывают меньшее корродирующее действие на аппаратуру [9].

### *Хлориды железа*

Хлорид железа (II) ( $\text{FeCl}_2$ ) безводный представляет собой гигроскопичную бесцветную массу, расплывающуюся на воздухе; при повышенной температуре летуч. Он легко растворяется в воде и спирте. При  $20^\circ\text{C}$  в  $0,1 \text{ кг}$  воды растворяется  $0,685 \text{ кг}$   $\text{FeCl}_2$ . С повышением температуры растворимость в воде повышается [9].

Безводный хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$  осаждается из водных растворов в виде гексагональных кристаллов зеленоватого или темно-коричневого цвета плотностью  $2900 \text{ кг/м}^3$ . Хлорид железа (III) гигроскопичен и жадно поглощает воду из атмосферного воздуха, образуя темно-коричневую жидкость. При  $20^\circ\text{C}$  насыщенный водный раствор  $\text{FeCl}_3$  содержит 47,9 % хлорида.

С повышением температуры растворимость последнего возрастает. Хлорид железа (III) выпускают в виде безводной соли, гептагидрата и растворов [9].

Состав безводного хлорида железа (III) приведен в табл. 8.6 в соответствии с ГОСТ 11.159-76.

Таблица 8.6. Состав безводного хлорида железа (III) (в %)

Состав	I сорт	II сорт
FeCl <sub>3</sub> , не менее	97,3	95
Fe Cl <sub>2</sub> , не более	1,0	
Нерастворимый в воде остаток, не более	1,7	не нормируется

#### 8.4. Экспериментальное исследование выделения углеводов из циркуляционной воды и модернизация отстойника

При отработке оптимальных режимных характеристик и экспериментального исследования влияния коагуляторов различного типа на эффективность выделения углеводов из циркуляционной воды установки Э-200 завода «Этилен» ОАО «Казаньоргсинтез» на ОПУ по очистке циркуляционной воды используются различные реагенты. Для каждого типа коагулятора варьируются норма расхода и продолжительность перемешивания.

При разработке вариантов модернизации аппарата для очистки от кокса и смол циркуляционной воды после колонны К-201 водной промывки пирогаза необходимы исследования следующих свойств химически загрязненной воды:

- концентрации твердых частиц,
- плотности сажи и смол,
- среднего размера твердых частиц.

Для этого были организованы анализы следующих параметров, приведенных в табл. 8.9, проводимые на сепараторе масла и воды Е-203.

Таблица 8.9. Анализ параметров, проводимых на сепараторе масла и воды Е-203

Параметр	Периодичность	Вид контроля
1	2	3
рН	один раз в смену	5,5-6,5 Р-202 6,5-7 Т-346
Масло в воде	2-3 раза в неделю	записать

Продолжение таблицы 8.9

1	2	3
Общее железо	один раз в день	записать (< 0,5 ппм)
Растворенный кислород	2-3 раза в неделю	записать (< 30 ппб)
Ca/Mg/SiO <sub>2</sub>	один раз в месяц	записать
Стирол	один раз в месяц	записать
Эмульсия в сепараторе масла и воды	–	визуальный контроль

Для определения эффективности действия различных коагулянтов на очистку циркуляционной воды были испытаны следующие реагенты: сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , хлорид алюминия  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , хлорное железо  $FeCl_3 \cdot 7H_2O$ . Испытания проводились с использованием проб циркуляционной воды, взятых на выходе из отстойника Е-203.

Опыты проводились в стандартных цилиндрических стаканах, перемешивание осуществлялось лопастной мешалкой.

Исследуемую пробу воды, нагретую по условиям процесса до температуры 80–90 °С, помещали в термостатируемый стакан, куда вливалась соответствующая доза водного раствора испытываемого коагулянта. Жидкость в стакане интенсивно перемешивалась в течение 1–2 минут для эффективного и равномерного распределения коагулянта по всему объему очищаемой воды, а затем интенсивность перемешивания резко снижалась и начинался процесс образования хлопьев.

После осаждения хлопьев производилось их отделение от воды путем фильтрования через фильтровальную бумагу. По результатам лабораторных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Из всех испытанных коагулянтов наиболее подходящим по условиям технологического процесса (температура 80–90 °С) оказались сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  в дозировке 0,145 г/л и хлорид алюминия  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  в дозировке 0,12 г/л.

2. Для эффективного проведения процесса необходимо поддерживать рН системы в районе  $7 \pm 1$ .

3. Для эффективного осаждения хлопьев необходимо избегать интенсивного перемешивания в период их вызревания.

Анализ данных лабораторных исследований, конструкции и принципа работы отстойника Е-203, гидродинамических характеристик его работы, образцов циркуляционной воды, ее покомпонентного состава, динамики

расслаивания содержащихся в циркуляционной воде фаз позволил сделать следующие выводы:

1. Принцип чисто гравитационного отстаивания, положенный в основу существующей схемы очистки циркуляционной воды, хотя и позволяет выделять «тяжелые» и «легкие» смольные фракции, не может обеспечить эффективную очистку самой водной фазы.

2. Для очистки циркуляционной воды от взвесей частиц сажи и микрокапель смольных фаз необходимо применение коагулянтов.

3. Коагуляция во избежание нарушения процесса отделения смольных фракций должна проводиться в отдельном аппарате.

4. Отделение от водной фазы образующихся при коагуляции хлопьев наиболее целесообразно проводить с помощью фильтра.

5. Ввиду перегруженности отстойника Е-203 для организации более четкого разделения водной и смольных фаз в первой секции отстойника должны быть установлены дополнительные устройства, уменьшающие время осаждения «тяжелой» и всплытия «легкой» фаз.

6. Для предотвращения закоксования нижней части первой секции отстойника Е-203 необходимо предусмотреть непрерывный отвод «тяжелой» смолы. Ввиду незначительного объема отводимой «тяжелой» смолы отбор необходимо производить из специально организованного циркуляционного контура «тяжелой» смолы, непрерывное движение по которому и постоянный отбор будут препятствовать накоплению фракций, склонных к отложению на дне аппарата.

7. Обезвреживание отводимой «тяжелой» смолы, а также осадка из отстойника и фильтров должно производиться огневым способом.

8. Технологическая схема очистки циркуляционной воды должна предусматривать регулировку рН.

Для модернизации отстойника Е-203 необходимо установить внутри корпуса специальные сепарирующие элементы [1, 12-14]. Сепарирующие пластины устанавливаются под некоторым углом и значительно повышают эффективность осаждения дисперсной фазы из циркуляционной воды в узле охлаждения пирогаза. Сепарирующие элементы разработаны ИВЦ «Инжехим» и представляют собой регулярную гофрированную насадку, изготовленную из тонких металлических пластин (см. главу 1).

Чертеж отстойника представлен на рис. 8.3 и 8.4.

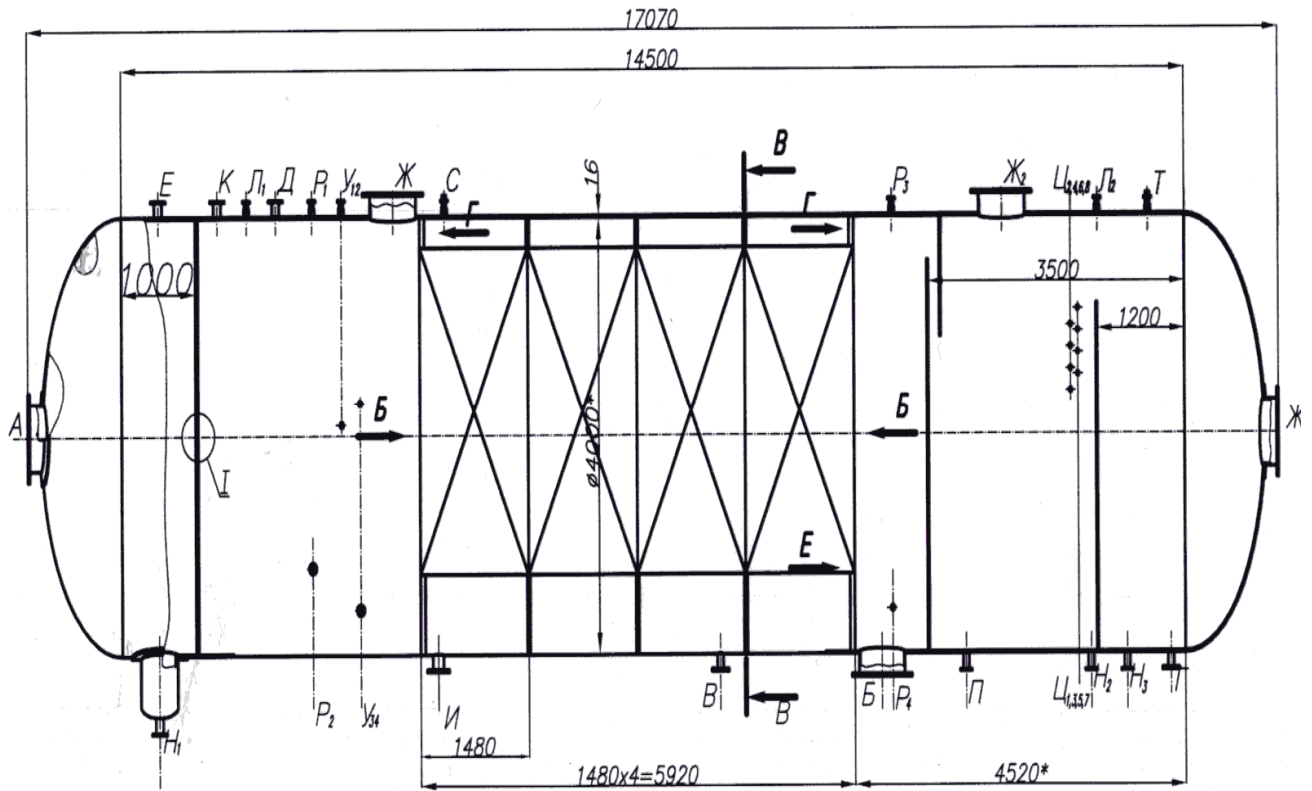


Рис. 8.3. Схема модернизированного отстойника Е-203

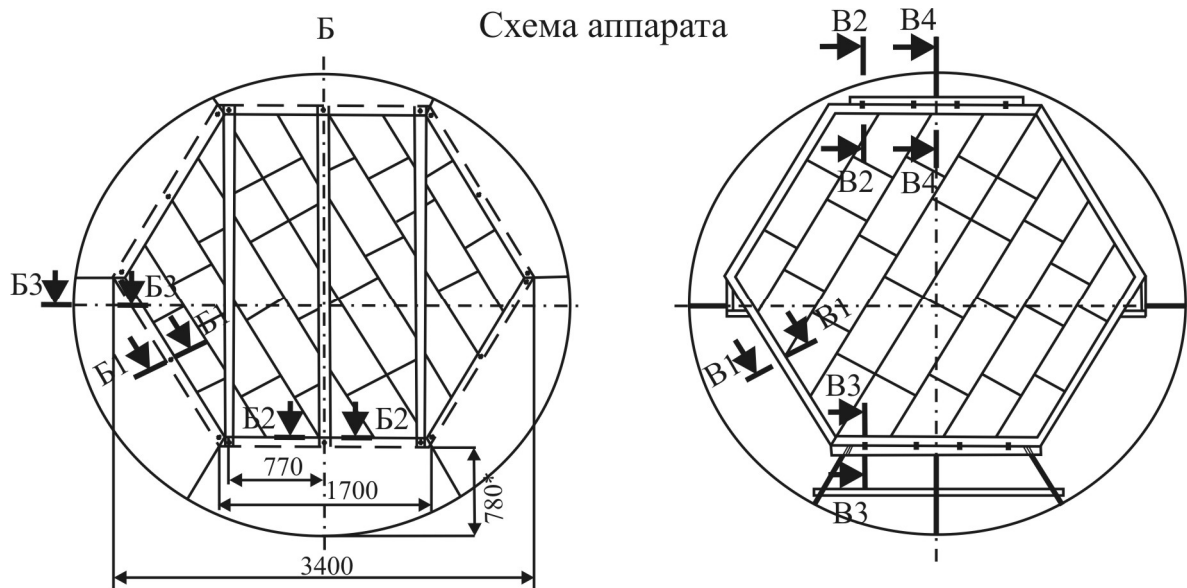


Рис. 8.4. Схема модернизированного отстойника Е-203, боковые виды

Для расчета процесса сепарации дисперсной фазы в модернизированном отстойнике использовалась математическая модель [13, 14] (см. главу 2).



**Литература к восьмой главе**

1. **Лаптев А.Г.** Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006.
2. **Лаптев А.Г.** Повышение эффективности охлаждения пирогаза в закалочных колоннах / А.Г. Лаптев, Э.Р. Зверева, А.Р. Назипов // Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 2004. – С. 135–137.
3. **Лаптев А.Г.** Термодинамический анализ и модернизация узла охлаждения пирогаза на установке газоразделения в производстве этилена / А.Г. Лаптев, А.Р. Назипов // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2005. – №7–8. – С. 92–95.
4. **Вихрев В.Ф.** Водоподготовка / В.Ф. Вихрев, М.С. Шкроб. – М.: Энергия, 1973.
5. **Бабенков Е.Д.** Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков. – М.: Наука, 1977.
6. **Яковлев С.В.** Водоотводящие системы промышленных предприятий / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. – М.: Стройиздат, 1990.
7. **Проскуряков В.А.** Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977.
8. **Стахов Е.А.** Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов / Е.А. Стахов. – Л.: Недра, 1983.
9. **Запольский А.К.** Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. – Л.: Химия, 1987.
10. **Аксенов В.И.** Водное хозяйство промышленных предприятий: Справочное издание: В 2-х книгах. Книга 1 / В.И. Аксенов, М.Г. Ладыгичев, И.И. Ничкова, В.А. Никулин, С.Э. Кляйн, Е.В. Аксенов // Под ред. В.И. Аксенова. М.: Теплотехник, 2005.
11. **Громогласов А.А.** Водоподготовка: Процессы и аппараты / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
12. **Лаптев А.Г.** Расчет и модернизация узла охлаждения пирогаза / А.Г. Лаптев, А.Р. Назипов // Тез. докл. Междунар. науч. конф. Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-18). – Казань. – 2005. – Т. 9. С. 123–124.
13. **Башаров М.М.** Энергоресурсосберегающая модернизация теплоиспользующих установок в производстве фенола. Дис. ... канд. техн. наук. / М.М. Башаров, – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2011.

14. **Лаптев А.Г.** Эффективность турбулентной сепарации мелкодисперсной фазы в тонкослойных отстойниках / А.Г. Лаптев, М.М. Башаров, А.И. Фарахова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2011. – №5. – С. 43–46.

## ГЛАВА 9

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ИСПАРИТЕЛЬНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ВОДЫ В ГРАДИРНЯХ

*А.Г. Лантес*

При конструировании промышленных градирен или выбора варианта модернизации с целью повышения эффективности охлаждения воды важное значение имеет разработка математической модели процесса.

В данной главе рассматривается применение модели многоскоростного континуума и полуэмпирической диффузионной модели для описания процессов переноса импульса, массы и тепла в промышленных градирнях с целью определения эффективности теплообмена с учетом неравномерности распределения воздушного потока.

#### 9.1. Постановка задачи

Методы решения задач проектирования или модернизации промышленных установок можно условно подразделить на эмпирические, полуэмпирические и теоретические. Рассмотрим теоретический метод [1, 2].

Известно, что при расчете промышленного аппарата и градирни, в частности, необходимо, прежде всего, определить внутри нее поля скоростей, температур и концентрации (влажностного содержания). Отметим, что расчет только одного трехмерного поля скоростей в промышленной градирне занимает много машинного времени. Кроме поля скоростей необходимо рассчитывать и остальные вышеперечисленные поля. Выбор оптимального режима работы градирни предусматривает использование итерационной процедуры оптимизации, при этом на каждой итерации необходимо рассчитывать все поля. Число таких итераций иногда достигает нескольких десятков, сотен и даже тысяч, поэтому в настоящее время даже с помощью современных ЭВМ решать такие задачи пока не целесообразно.

Для того чтобы ЭВМ позволила проектировать промышленные установки с заранее заданной точностью, нужна теоретическая основа моделирования процессов в аппарате. Теоретическую основу математического моделирования аппарата составляет фундаментальное знание в форме законов термодинамики и сохранения импульса, массы и энергии. В этом смысле математическое описание всех процессов теплообмена замкнуто. Следовательно, все проблемы являются, по сути, проблемами математическими, и главная задача

состоит в преобразовании фундаментального знания в специальное на количественной основе.

Поскольку возможности даже современных быстродействующих ЭВМ, как правило, всегда ограничены, в математическом плане задача заключается в разработке способов обоснованного сокращения исходного математического описания.

Основной принцип заключается в следующем. Промышленный аппарат больших масштабов, в частности градирня, - это обязательно система, т.е. объект, состоящий из множества частей. В природе существует принцип устойчивого существования систем, который называется принципом иерархического существования. Для того чтобы система была устойчивой, она должна обладать иерархической структурой, т.е. состоять из подсистем с разными пространственно-временными масштабами. На этом принципе построены самые выдающиеся физические теории. Если аппарат - система, то она обязательно обладает иерархической структурой, в ней существуют явления разных пространственно-временных масштабов.

Связь между этим физическим принципом и задачами проектирования заключается в математическом следствии этого физического принципа: взаимодействие между явлениями разных пространственно-временных масштабов всегда слабое. Под слабым взаимодействием явлений разных масштабов понимается инвариантность математической структуры явлений к взаимодействию. Это означает, что взаимодействие между явлениями разных масштабов можно учесть параметрически [1-8].

Если математическое описание структур известно, тогда искомыми переменными задачи окажутся только параметры. Переходя при расчете от полей к параметрам, сокращается математическое описание, снижаются требования к тем алгоритмам и машинам, которые будут использоваться, и тогда получаются решения для практического использования [2,9-18].

В промышленной градирне можно выделить несколько характерных областей. Область диспергирования воды специальными форсунками (соплами). Область противоточного движения капель воды с воздушным потоком после области диспергирования. Область пленочного течения воды по насадочным элементам (в специальной литературе они называются блоками оросителей). После насадочных элементов вода попадает в нижнюю область – чашу для сбора и подачи охлажденной воды для технологических нужд производства.

Поскольку известно, что наиболее интенсивное охлаждение происходит в области с насадкой ниже основное внимание сосредоточено на моделировании процессов переноса в этой области. В этой области можно выделить явления различных пространственных масштабов – это ядро воздушного потока,

пограничный слой и пленка жидкости. Пограничный слой образуется на границе раздела фаз – пленки воды и воздушного потока.

Для теоретического описания процессов переноса в слое насадки следует записать систему дифференциальных уравнений для пленочного течения и систему дифференциальных уравнений для газового потока. В такой постановке используются граничные условия четвертого рода и необходимо знать площадь поверхности раздела фаз и функцию ее распределения в пространстве. Однако в слое насадки эти характеристики неизвестны. В этом случае в рамках рассматриваемого выше подхода поступают следующим образом. Систему дифференциальных уравнений записывают для сплошной фазы, а влияние дисперсной учитывают параметрически за счет источников. Источниковые члены связаны с характеристиками пограничного слоя, который образуется на границе раздела фаз. Для определения характеристик пограничного слоя (коэффициентов переноса) можно использовать математические модели [1–3, 13, 14] или экспериментально на лабораторной установке – характерной области градирни, а расчет эффективности промышленной градирни выполняется на основе решения системы дифференциальных уравнений переноса массы, импульса и тепла. При этом учитывается неравномерность воздушного потока на входе в слой насадки. Расчет градирни по характерным областям дает возможность решить задачу масштабного перехода [4].

## 9.2. Модель многоскоростного континуума

В градирне происходит испарительное охлаждение воды при противоточном взаимодействии диспергированного потока воды с восходящим потоком воздуха. Первоначально охлаждение происходит в верхней области без насадочных элементов. Для создания большей поверхности контакта фаз в нижней части градирни имеется область с насадочными элементами (энергетики их называют блоками оросителей). В связи с тем, что основное охлаждение воды происходит в данной области, для составления математической модели рассмотрим некоторый небольшой объем градирни с блоками насадки (характерную область).

Для того чтобы определить эффективность работы насадочных элементов теоретическим путем необходимо, прежде всего, рассчитать поля скоростей, влагосодержания и температур в двухфазном слое. Для этого необходимо использовать фундаментальное знание в виде математических следствий законов сохранения импульса, массы и тепла, а также потоковые соотношения и условия термодинамического равновесия. Известно, что на контактном устройстве всегда есть явления различных пространственно-временных

масштабов. На основе этого обычно проводят оценку и сокращение математического описания [1, 7, 19].

При математическом описании процессов переноса в двухфазных средах широко используется модель многоскоростного континуума. Согласно этой модели фазы рассматриваются как два взаимопроникающих и взаимодействующих континуума, заполняющих один и тот же объем [20]. Каждая фаза в каждой точке объема имеет свои значения скорости, давления и другие параметры.

Одной из характеристик дисперсного двухфазного потока является величина  $\varphi_L$  – объемная доля или удерживающая способность по дисперсной фазе. Объемная доля сплошной фазы  $\varphi_G$  является удерживающей способностью по сплошной фазе или порозностью.

Рабочую область градири с насадкой условно представим в виде ряда характерных областей от стенки к центру. В пределах выделенной  $k$ - области распределение жидкой и газовой фаз принимается равномерным  $\varphi_L = \text{const}$ ,  $\varphi_G = \text{const}$ , где  $\varphi$  - объемная доля фазы (рис. 9.1).

Уравнение неразрывности в общем виде для  $i$ -фазы имеет вид [20, 21]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_i \varphi_i) + \nabla \cdot (\rho_i \varphi_i u_i) = J_{ji} . \quad (9.1)$$

Уравнение движения  $i$ -фазы:

$$(\rho_i \varphi_i) \frac{du_i}{dt} = \nabla^k \sigma_i^k + \sum_{j=1}^N (R_{ji} + J_{ji} (u_{ji} - u_i)) + \rho_i \varphi_i g_i, \quad (9.2)$$

где  $J_{ji}$  – поток массы из  $j$  фазы в  $i$  фазу за счет фазовых переходов,  $J_{ji} = -J_{ij}$ , кг/(м<sup>3</sup>·с);  $\sigma_i$  – тензор напряжений в  $i$ -й фазе, кг/(м·с<sup>2</sup>);  $R_{ji}$  – сила межфазового взаимодействия, отнесенная к единице объема смеси,  $R_{ji} = -R_{ij}$ , кг/(м<sup>2</sup>·с<sup>2</sup>);  $u_{ji}$  – скорость субстанции  $i$ -й фазы на границе с  $j$ -й фазой, м/с;  $\rho_i$  – плотность  $i$ -фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $g_i$  – вектор массовых сил, действующий в  $i$ -й фазе, м/с<sup>2</sup>;  $N$  – число фаз;  $t$  – время;  $k$  – номер декартовой координаты,  $k = \overline{1,3}$ ;  $i \neq j$ .

При определении структуры членов  $\sigma_i$  и  $R_{ij}$  делают следующее предположение [20]: поверхностные силы, действующие со стороны окружающей среды на выделенный объем дисперсной смеси, воспринимаются только сплошной фазой, а взаимодействие на дисперсную фазу со стороны сплошной среды определяется силой взаимодействия, которая представляет

собой сумму всех единичных сил, действующих на частицы в выделенном объеме смеси.

Тензор поверхностных сил в сплошной фазе записывается в виде:

$$\sigma_c = -\varphi_c P I + \tau_c, \quad (9.3)$$

где  $P$  – давление, Па;  $I$  – единичный тензор.

Наличие капель и пленок жидкости в сплошной фазе (воздушной) учитывается коэффициентом эффективной вязкости  $\mu_{\text{эфф},G}$ .

Тензор касательных напряжений в  $i$ -ой фазе:

$$\tau_c = -\mu_{\text{эфф},i} [\nabla \vec{V}_i + (\nabla \vec{V}_i)^T - \frac{2}{3} I (\nabla \vec{V}_i)],$$

где  $\mu_{\text{эфф},G}$  – эффективная вязкость, Па·с;  $\mu_{\text{эфф},i} = \mu_i + \mu_{T,i}$ , Па·с;  $\mu_i$  – динамическая вязкость  $i$ -ой фазы, Па·с;  $\mu_{T,i}$  – турбулентная вязкость  $i$ -ой фазы, Па·с;  $\vec{V}_i$  – трехмерный вектор скорости  $i$ -ой фазы, м/с.

Закон сохранения массы водяного пара в  $i$ -фазе имеет вид [20]

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \varphi_i C_i) + \nabla \cdot \left( \rho_i \varphi_i \vec{V}_i C_i \right) = \text{div}(\varphi_i (D_i + D_{T,i}) \text{grad} C_i) + r_{C,i}, \quad (9.4)$$

где  $C_i$  – массовая доля водяного пара в  $i$ -ой фазе, масс. д.;  $\rho_i$  – плотность  $i$ -ой фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $D_i$  – коэффициент диффузии водяного пара в  $i$ -ой фазе, м<sup>2</sup>/с;  $D_{T,i}$  – коэффициент турбулентной диффузии в  $i$ -ой фазе, м<sup>2</sup>/с;  $r_{C,i}$  – источник массы в  $i$ -ой фазе, кг/(с·м<sup>3</sup>).

Уравнения сохранения тепла в фазах

$$\frac{\partial (\rho_i \varphi_i T_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \varphi_i T_i \vec{V}_i) = \text{div}(\varphi_i (\lambda_i + \lambda_{T,i}) \text{grad} T_i) + r_{T,i}, \quad (9.5)$$

где  $\lambda_i$  – теплопроводность  $i$ - фазы, (Вт·м)/К;  $\lambda_{T,i}$  – коэффициент турбулентной теплопроводности  $i$ - фазы, (Вт·м)/м<sup>3</sup>;  $\vec{V}_i$  – трехмерный вектор скорости  $i$  - фазы, м/с;  $T_i$  – температура  $i$ -фазы;  $r_{T,i}$  – источник тепла в  $i$ -фазе, Вт/м<sup>3</sup>.

### 9.3. Двумерная модель процессов переноса в слое насадки

Ниже показано сокращение полного математического описания процессов переноса массы, импульса и тепла с сохранением требуемой точности вычисления и физической картины процесса охлаждения воды в градирне.

Рассмотрен пленочный режим работы насадочных элементов градирни при противоточном движении фаз. Используется подход, когда система уравнений переноса записывается для сплошной фазы, а влияние дисперсной учитывается в виде источников, совместно с потоковыми соотношениями и условиями равновесия [1-4, 11-16, 21-26]. Такой подход широко применяется для моделирования процессов в двухфазных системах [27–34].

В насадочном слое происходит взаимодействие потоков при противоточном движении фаз. Нижнюю зону градирни с насадкой условно разделим на ряд характерных областей с учетом неравномерности распределения воздушного потока (рис. 9.1). Это вызвано тем, что скорость воздуха по сечению градирни неравномерна.

В пределах выделенной  $k$ -области распределение жидкой и газовой фаз принимается равномерным  $\varphi_L = \text{const}$ ,  $\varphi_G = \text{const}$ .

Следует отметить, что турбулентность в слое насадки развивается значительно раньше, чем при движении потока в гладких трубах (при одинаковых числах  $Re$ ) [33]. Поэтому рассматривается турбулентный режим движения воздуха в насадочном слое.

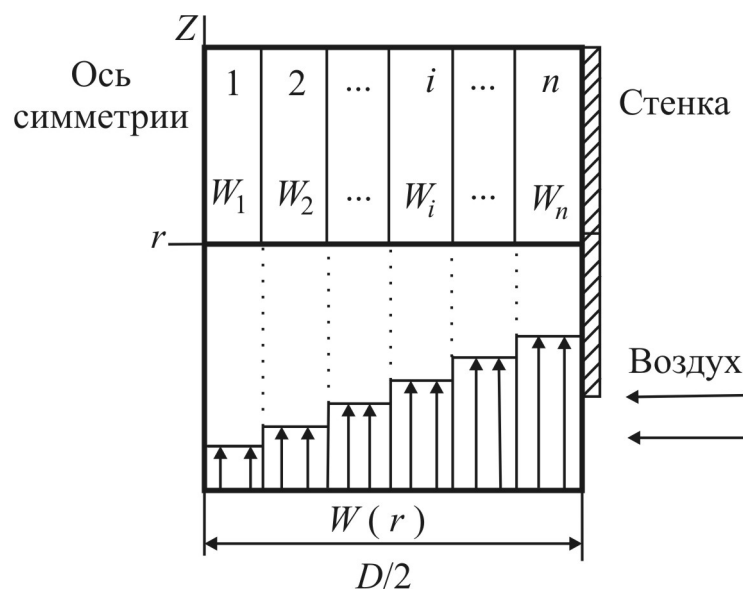


Рис. 9.1. Условное деление рабочей зоны градирни на характерные области [4]



Стационарные уравнения переноса импульса, массы и тепла в газовой фазе, при допущении об осесимметричности потока движения газа, в цилиндрических координатах для всей градири записываются в виде:

$$\begin{aligned} \varphi_G \cdot \rho_G \left( v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = \\ = -\varphi_G \frac{\partial P}{\partial r} + \varphi_G \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( (\mu_G + \mu_{T,G}) \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\mu_G + \mu_{T,G}) \right) \frac{\partial}{\partial z} v_z \right] + R_r \end{aligned} \quad , \quad (9.6)$$

$$\begin{aligned} \varphi_G \cdot \rho_G \left( v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = \\ = -\varphi_G \frac{\partial P}{\partial z} + \varphi_G \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( (\mu_G + \mu_{T,G}) \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\mu_G + \mu_{T,G}) \right) \frac{\partial}{\partial z} v_z \right] + R_z \end{aligned} \quad , \quad (9.7)$$

где  $v_r$  – составляющая вектора скорости в радиальном направлении  $r$ , м/с;  $v_z$  – составляющая вектора скорости в проекции на ось  $z$ , м/с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $R_r$ ,  $R_z$  – проекция силы межфазового взаимодействия на оси  $O_r$  и  $O_z$ .

Уравнение неразрывности:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\varphi_G \rho_G r v_r) + \frac{\partial (\varphi_G \rho_G v_z)}{\partial z} = \Gamma_G, \quad (9.8)$$

где  $\Gamma_G$  – член, учитывающий изменение массы воздуха.

Уравнение переноса массы в газовой фазе:

$$\varphi_G \left( v_r \frac{\partial x}{\partial r} + v_z \frac{\partial x}{\partial z} \right) = \varphi_G \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(D_G + D_{T,G}) \frac{\partial x}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (D_G + D_{T,G}) \frac{\partial x}{\partial z} \right) + r_{c,G}. \quad (9.9)$$

Уравнение переноса тепла в газовой фазе:

$$\begin{aligned} & \varphi_G \rho_G c_{pG} \left( v_r \frac{\partial T_G}{\partial r} + v_z \frac{\partial T_G}{\partial z} \right) = \\ & = \varphi_G \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r (\lambda_G + \lambda_{T,G}) \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} (\lambda_G + \lambda_{T,G}) \frac{\partial T_G}{\partial z} \right] + r_{T,G} \end{aligned} \quad (9.10)$$

Рассмотрим стационарное уравнение переноса тепла в жидкой фазе. При пленочном режиме работы насадочного слоя для составляющих вектора скорости жидкости ( $U_L, V_L, W_L$ ) справедливы оценки:

$$w_L \gg u_L, \quad w_L \gg v_L.$$

Режим движения пленки жидкости ламинарный  $\lambda_{T,L}=0$  ( $Re_L < 1000$ ). Оценка слагаемых в уравнениях переноса тепла в жидкой фазе (9.5) показывает:

$$w_L \frac{\partial T_L}{\partial z} \gg u_L \frac{\partial T_L}{\partial x}, \quad w_L \frac{\partial T_L}{\partial z} \gg v_L \frac{\partial T_L}{\partial y}, \quad w_L \frac{\partial T_L}{\partial z} \gg \frac{\partial}{\partial z} \left[ \lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial z} \right]. \quad (9.11)$$

После проведенной оценки уравнение переноса тепла (9.5) примет вид:

$$w_L \frac{\partial T_L}{\partial z} = \frac{r_{T,L}}{(\rho_L \varphi_L)}. \quad (9.12)$$

Рассмотрим объем двухфазной смеси объемом  $\delta V_S$  в насадочном слое. Заменим производную в выражении (9.12) конечной разностью  $\partial T_L / \partial z \approx \delta T_L / \delta z$  и умножим обе части на  $\delta S \cdot \rho_L$ :

$$\left( \delta S \cdot \rho_L \right) w_L \frac{T_L - T_{L,0}}{\delta z} = \frac{r_{c,L}}{\rho_L \varphi_L} (\delta S \cdot \rho_L), \quad (9.13)$$

или

$$\delta L \cdot \delta H_L = \delta Q_L. \quad (9.14)$$

Удерживающая способность насадочного слоя по жидкости  $\varphi_L$  может быть рассчитана по методике Billet [34] или по эмпирическому уравнению

$\varphi_L = 0,00263 \text{Re}_L^{0,5}$ , приведенным в литературе для данного типа насадки [33, 34].

Таким образом, влияние дисперсной фазы (жидкости) в системе уравнений (9.6)–(9.10) учитывается источниками членами, потоковыми соотношениями и характеристиками турбулентного обмена.

Для системы уравнений (3.6)–(3.10), описывающей перенос импульса, массы и тепла в газовой фазе, устанавливаются следующие граничные условия:

$$\text{при } z = 0: v_z = v_H, x = x_H, T = T_H \quad (\text{на входе});$$

$$\text{при } z=1: \partial v_z / \partial z = 0, \partial x / \partial z = 0, \partial T / \partial z = 0 \quad (\text{на выходе})$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \rho_G (v_r \frac{\partial v_z}{\partial r}) + [\frac{1}{r} (\mu_G + \mu_{T,G}) \frac{\partial}{\partial r} (r v_r)] \quad (9.15)$$

$$\text{при } r = 0: \partial v_r / \partial r = 0, \partial x / \partial r = 0, \partial T / \partial r = 0 \quad (\text{на оси симметрии});$$

$$\text{при } r=\pm R: v_r = 0, v_z = -u_{\text{Гр}}, \partial x / \partial r = 0, q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \quad (\text{на стенках градирни})$$

$$\frac{\partial P}{\partial r} \varphi_G = \rho_G v_{G,z} \frac{\partial v_r}{\partial z} + [\frac{1}{r} (\mu_G + \mu_{T,G}) \frac{\partial v_z}{\partial z}]; \quad (9.16)$$

где  $R$  – радиус градирни,  $-u_{\text{Гр}}$  – средняя скорость движения межфазной поверхности пленки жидкости по стенкам градирни. При ламинарном течении пленки  $u_{\text{Гр}} = 1,5u_{\text{ср}}$ , где  $u_{\text{ср}}$  – средняя скорость жидкости в пленке, м/с. Средняя скорость жидкости связана с удельной плотностью орошения  $q_{\text{ж}}$  и средней толщиной пленки  $\delta_{\text{ж}}$ :  $u_{\text{ср}} = q_{\text{ж}} / \delta_{\text{ж}}$  ( $q_{\text{ж}}$  м<sup>3</sup>/м·сек). Значение  $q_{\text{ж}}$  зависит от той части жидкости, которая при диспергировании воды соплами попадает на стенки градирни.

Для замыкания системы дифференциальных уравнений (9.6)–(9.10), (9.14) необходимо определить коэффициенты турбулентного обмена ( $\mu_{T,G}$ ,  $\lambda_{T,G}$ ,  $D_{T,G}$ ), источники массы  $r_{c,G}$ , тепла  $r_{T,G}$  и импульса.

#### 9.4. Источники массы, тепла и характеристики турбулентного обмена

Источники массы и тепла, а также характеристики турбулентного обмена  $\mu_T$ ,  $\lambda_T$ ,  $D_T$ , в уравнениях переноса (9.6)–(9.10) определяются по

математической модели [1–3] с учетом возможной неравномерности распределения фаз аналогично, как для барботажного слоя на тарелках [35, 36].

Сила межфазового взаимодействия записывается в виде:

$$\vec{R}_c = \vec{F}_m + \vec{F}_\mu, \quad (9.17)$$

где  $\vec{F}_m$  – сила присоединенных масс,  $\vec{F}_\mu$  – сила, с которой сплошная фаза действует на насадочные элементы.

Для установившегося движения  $\vec{F}_m = 0$ , а сила  $\vec{F}_\mu$  равна

$$\vec{F}_\mu = K(\vec{v}_G - \vec{v}_L), \quad (3.18)$$

где  $K$  – коэффициент [20].

Сила межфазового взаимодействия фаз  $\vec{R}_c$  в общем случае включает силу сопротивления, подъемную силу, силу виртуальной массы и другие силы. Сравнение результатов эксперимента с численными расчетами силы  $\vec{R}_c$  по различным методикам проведенное в работе [37] показало, что в зоне насадочных элементов преобладающей является сила межфазного взаимодействия фаз  $\vec{R}_c$ , определяемая силой сопротивления [37]:

$$R_c = -\frac{3}{4} \varphi_L \cdot \rho_L \frac{C_D}{d_3} (\vec{v}_G - \vec{v}_L), \quad (9.19)$$

где  $\vec{v}$  – вектор скорости,  $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $C_D$  – коэффициент трения;  $\varphi_L$  – объемная доля дисперсной фазы;  $d_3$  – эквивалентный диаметр, м.

Источник массы водяного пара по определению имеет вид:

$$r_{c,G} = \frac{\delta M}{\delta V_S}, \quad (9.20)$$

где  $\delta M$  – поток массы водяного пара в газовой фазе в объеме  $\delta V_S$ , кг/с.

Поток массы водяного пара от границы раздела в газовую фазу в общем случае можно найти по уравнению массоотдачи:

$$\delta M = \beta_{V_x} (x_{\text{гр}} - x) \cdot \rho_G \cdot \delta V_S, \quad (\text{кг/с}), \quad (9.21)$$

где  $\beta_{V_x}$  – объемный коэффициент массоотдачи в газовой фазе, 1/с;  $x_{гр}$  – влагосодержание водяного пара на границе раздела фаз, кг/кг;  $x$  – влагосодержание водяного пара в ядре газовой фазы, кг/кг.

Источник тепла в жидкой фазе:

$$r_{T,L} = \frac{\delta Q}{\delta V_S}. \quad (9.22)$$

Поток тепла из жидкой фазы в газовую фазу при испарительном охлаждении:

$$\delta Q = \beta_V (I_{gp} - I) \delta V_S, \quad (9.23)$$

$$Q = G(I_K - I_H) = L \cdot c_{pж} (T_{L,H} - T_{L,K}),$$

где  $I$  – энтальпия воздуха  $I = I(x, T_G)$ , Дж/кг;  $I_{гр}$  – энтальпия воздуха при температуре на границе раздела фаз,  $I_{гр} = I_{гр}(x_{гр}, T_{гр})$ , Дж/кг;  $\beta_V$  – объемный коэффициент переноса, кг/м<sup>3</sup>с;  $G$  – массовый расход воздуха, кг/с;  $L$  – массовый расход жидкости, кг/с.

На границе раздела фаз (воздух – вода) принимается, что влажный воздух насыщенный ( $\varphi=100\%$ ). Для влажного воздуха влагосодержание и энтальпия водяного пара на границе раздела являются функцией от температуры на границе  $x_{гр} = x_{гр}(T_{гр})$ ,  $I_{гр} = I_{гр}(x_{гр}, T_{гр})$ . Поскольку основное сопротивление теплопередаче сосредоточено в газовой фазе, температура на границе раздела принимается равной температуре жидкости  $T_{гр} \approx T_L$ .

Источник тепла в газовой фазе  $r_{T,G} = -r_{T,L}$ .

Для определения коэффициентов массоотдачи в источниках (9.21) и (9.23) можно использовать известные теоретические исследования различных авторов [1–3, 19, 32, 33] (см. раздел 9.5). Однако теоретические уравнения дают значения коэффициентов переноса, отнесенные к площади контакта фаз. В насадочном слое с контактными элементами, используемыми в промышленных градирнях измерить или вычислить площадь межфазной поверхности затруднительно. Поэтому для определения объемных коэффициентов используется экспериментальный метод. Коэффициенты переноса относятся в этом случае к средней движущей силе процесса:

$$\beta F = \frac{Q}{\Delta I_{\text{ср}}} .$$

Тогда источники массы и тепла в уравнениях (9.9), (9.10) записываются в виде:

$$r_c = \frac{M}{V_S} = \frac{\beta \overline{\Delta x_{\text{ср}}} \cdot \rho_G \cdot F}{V_S} = \beta_{V_x} \overline{\Delta x_{\text{ср}}} \rho_G, \quad (9.24)$$

$$r_T = \frac{Q}{V_S} = \frac{\beta F \overline{\Delta I_{\text{ср}}}}{V_S} = \beta_V \overline{\Delta I_{\text{ср}}}, \quad (9.25)$$

где  $\beta_{V_x}$ ,  $\beta_V$  – объемные коэффициенты переноса,  $\text{с}^{-1}$  и  $\text{кг}/(\text{м}^3 \text{с})$ .

Для определения коэффициентов турбулентного обмена ниже рассмотрим следующий подход. В работах Клаузера [38] рассматривается двухслойная модель турбулентного пограничного слоя. Внешняя подобласть турбулентного пограничного слоя располагается между внешней границей «пристенной» подобласти и внешней границей (в номинальном ее понимании как конечной величины) пограничного слоя в этой области движение жидкости определяется «законом следа». В соответствии с гипотезой Клаузера, главной особенностью этого закона является постоянство (независимость от  $y$ ) коэффициента турбулентной длины – размер крупных вихрей, заполняющих внешнюю область пограничного слоя, пропорциональный толщине пограничного слоя, введенной им как  $\Delta$ . Это привело Клаузера к формуле для кинематического коэффициента вязкости  $\nu_T$  [38]: вязкости  $\nu_T$  поперек пограничного слоя. Ю. В. Лапиным и М. Х. Стрельцом было предложено определять действительный характер изменения  $\nu_T$  вдоль этой области по «модифицированной гипотезе Клаузера». С развитием турбулентного пограничного слоя и переходом течения в диффузорную часть весь пограничный слой и его «внешняя» подобласть утолщаются, а при приближении к точке отрыва «внешняя» подобласть стремится полностью занять все сечение пограничного слоя.

Модель «закона следа» также принадлежит Клаузеру. В ее основе лежит допущение, что при возможном изменении пограничного слоя от сечения к сечению кинематический коэффициент турбулентной вязкости  $\nu_T$  во внешней части его сечений остается постоянным. При проведении опытов это допущение не оправдывается. Как следует из современных данных, отношение  $\nu_T/(U \cdot \delta^*)$  в функции от безразмерной координаты  $y/\delta$ , построенное для трех

значений  $\beta=0; 0,9$  и  $5,4$  (последнее значение  $\beta$  соответствует значительной диффузорности), при приближении внешней границе пограничного слоя при всех значениях  $\beta$  убывает. Но Брэдшоу в своих работах отмечает, что «терпимое приближение к профилю осредненной скорости было получено в предположении о постоянстве этой величины» (подразумевается  $v_T$ ). Это предположение с теми или другими поправками широко используется в современных методах расчета турбулентных пограничных слоев.

Заметив, что размерность  $v_T$  определяется произведением скорости на длину, Клаузер принял за характерную скорость динамическую скорость, а за

$$v_T = k \cdot u_* \cdot \Delta, \quad (9.26)$$

или эквивалентному ей следующему выражению гипотезы Клаузера:

$$v_T = k \cdot U \cdot \delta^* = k \cdot \int_0^{\infty} (U - u) dy, \quad (9.27)$$

где коэффициент пропорциональности  $k$  может быть функцией параметра  $\beta$ . Обработка имевшихся к тому времени опытов показала ошибку этой зависимости, и Клаузер предложил на всем протяжении пограничного слоя считать  $k$  постоянной величиной, равной в среднем  $k=0,018$ . Современные авторы, пользующиеся допущением о постоянстве  $k$ , принимают  $k$  равным  $0,0168$ .

На основе двухслойной модели Прандтля зависимость турбулентной вязкости по поперечной координате имеет вид [39]:

$$\mu_T = v_T \cdot \rho_G = \chi \cdot u_* \cdot r \cdot \rho_G. \quad (9.28)$$

Учитывая выше описанную гипотезу о постоянстве  $v_T$  в ядре потока газа запишем:

$$v_T|_{r=\delta} = \chi \cdot u_* \cdot \delta, \quad (9.29)$$

где  $u_*$  – динамическая скорость, м/с,  $\chi=0,4$  – константа Прандтля;  $\delta$  – толщина гидродинамического турбулентного пограничного слоя, м.

Динамическую скорость в пограничном слое на поверхности раздела газа и жидкости определим по выражению [40]:

$$u_* = \left( \frac{\bar{\varepsilon} \chi \delta}{\rho_{\Gamma}} \right)^{1/3}. \quad (9.30)$$

В выражении (9.30) основными параметрами являются скорость диссипации энергии ( $\bar{\varepsilon}$ ) и средняя толщина турбулентного пограничного слоя ( $\delta$ ). Среднюю диссипацию энергии будем находить, используя перепад давления в каналах, полученный экспериментально с учетом наличия дисперсной фазы (пленки жидкости на насадке).

Среднюю объемную диссипацию энергии в выражении (9.30) запишем через перепад давления в орошаемом канале (насадке):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta P_{\Gamma-ж} G}{V_s \rho_{\Gamma}}, \quad (9.31)$$

где  $V_s$  – объем насадки,  $\text{м}^3$ ,  $G$  – массовый расход воздуха,  $\text{кг/с}$ ,  $\Delta P_{\Gamma-ж}$  – перепад давления,  $\text{Па}$ ;

Среднюю толщину пограничного слоя в газовой фазе можно вычислить по выражению [40]:

$$\delta = \exp \left[ 0,4 \left( \frac{\Delta \bar{u}_{\infty}}{u_*} - 13,76 + 2,5 \ln \frac{30 \nu}{u_*} \right) \right]. \quad (9.32)$$

В уравнении (9.32)  $\Delta \bar{u}_{\infty}$  – средняя движущая сила переноса импульса  $\Delta \bar{u}_{\infty} = W_{\infty} + u_{\Gamma p}$ ;  $W_{\infty}$  – скорость в ядре воздушного потока,  $\text{м/с}$ .

Средняя скорость жидкости в насадке равна:

$$u_{\text{ср}} = \frac{L}{\rho_{ж} \cdot S \cdot \varphi_{ж}},$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения градирни,  $\text{м}^2$ .

Число Рейнольдса для пленочного течения в насадке:

$$\text{Re}_{\text{пл}} = \frac{4u_{\text{ср}} \cdot \delta_{\text{пл}}}{\nu_{ж}},$$

где  $\delta_{\text{пл}}$  – средняя толщина пленки жидкости  $\delta_{\text{пл}} \approx \frac{\varphi_{ж}}{a_{\nu}}$ .



Если число  $Re_{пл} < 1400$  – режим ламинарный волновой и  $u_{гр} = 1,5u_{ср}$ , если  $Re_{пл} > 1400$   $u_{гр} = 1,15u_{ср}$  (режим турбулентный).

Динамическая скорость  $u_*$  в газовой фазе и толщина пограничного слоя  $\delta_3$  находятся из решения системы уравнений (9.30)–(9.32).

В работе [40] показано, что динамическую скорость с небольшой погрешностью можно вычислить по уравнению:

$$u_* = 1,7 \left( \frac{\bar{\varepsilon} v_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma}} \right)^{1/4}. \quad (9.33)$$

Учитывая, что в ядре потока газа  $Pr_T \approx Sc_T \approx 1$  имеем коэффициент турбулентной диффузии ( $m^2/c$ )  $D_T \approx \nu_T$ .

Коэффициент турбулентной теплопроводности:

$$\lambda_T \approx \nu_T \cdot \rho \cdot c_{ср}. \quad (9.34)$$

В уравнении (9.31) перепад давления запишем как для орошаемого канала:

$$\Delta P_{\Gamma-ж} = \lambda_{ор} \frac{h}{d_3} \frac{\rho_{\Gamma} \cdot W_{\Gamma}^2}{2},$$

где  $\lambda_{ор}$  – коэффициент сопротивления для орошаемого канала [33, 34].

### 9.5. Аналогия переноса импульса, массы и теплоты в насадочных элементах градирен

В данном разделе рассматривается моделирование тепломассообменных процессов в градирнях на основе гидродинамической аналогии. Используются экспериментальные данные по тепломассообмену, полученные на макете вентиляторной градирни с сетчатыми насадками. В результате ряда допущений получены уравнения [41], удовлетворительно описывающие экспериментальные данные [4].

Преимущества математического описания процессов в тепломассообменных аппаратах на основе использования гидродинамической аналогии очевидны. Однако применительно к двухфазным процессам ее использование затруднительно главным образом из-за сложности в

определении площади межфазной поверхности и, как следствие, определении касательного напряженна трения на границе потоков.

Ниже рассматриваются результаты испытаний макета вентиляторной градирни [4] с сетчатыми насадками, которые сравниваются с расчетом по уравнению гидродинамической аналогии [41].

Экспериментальный макет представлял собой трубу диаметром 0,211 м заполненную 18-ю цилиндрическими блоками сетчатой насадки диаметром 0,05 м на высоту 0,4 м. Удельная поверхность насадки  $a_v=140 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Вода с помощью форсунки подавалась сверху навстречу потоку охлаждающего воздуха. Скорость воздуха (на полное сечение макета) варьировалась в диапазоне 0,72–1,07 м/с, плотность орошения  $7,61 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ; температура воздуха 25–27 °С; температура воды – 28–40 °С. При обработке результатов эксперимента для определения значений коэффициента массоотдачи, отнесенного к единице поверхности насадки, использовалось соотношение, связывающее его с количеством передаваемой теплоты и средней разностью энтальпий воздуха (в состоянии насыщения при температуре охлаждаемой воды и в ядре потока):

$$\beta_{\text{ср}} = \frac{Q}{\Delta I_{\text{ср}} F}. \quad (9.35)$$

В макете, как и в реальной градирне, весь процесс охлаждения можно разделить на три характерных зоны:

- область противоточного воздушно-капельно-струйного взаимодействия фаз в верхней части аппарата;
- область пленочного течения по поверхностям насадочных элементов блоков насадки;
- область противоточного воздушно-капельного взаимодействия фаз между пакетами блоков насадки.

На основе опыта эксплуатации градирен и результатов эксперимента [4] процесс тепломассообмена в градирнях, с точностью до 10–15 %, можно свести к процессам при пленочном течении жидкости по поверхности насадочных элементов.

В этом случае для единицы поверхности можно записать гидродинамическую аналогию Чильтона и Кольборна:

$$\left(\frac{u_*^2}{W_\infty + u_{\text{Гр}}}\right) = \frac{\alpha_\infty}{\rho C_p} \text{Pr}^{\frac{2}{3}} = \beta_\infty \text{Sc}^{\frac{2}{3}}. \quad (9.36)$$

где  $\text{Pr}$ ,  $\text{Sc}$  – числа Прандтля и Шмидта.

Применительно к данной задаче все члены уравнения (9.36) приведены относительно максимальных движущих сил переноса при противоточном взаимодействии потоков.

В данном случае для соответствия с выражением (9.35) вычисления следует вести в величинах, отнесенных к осредненным по поперечному сечению параметрам потоков.

Из определения коэффициента сопротивления, отнесенного к среднерасходной скорости в эквивалентной трубе диаметром  $d_\text{э} = \frac{4V_{\text{св}}}{a_v}$ , [33],

имеет место равенство

$$\frac{u_*^2}{(W_\infty + u_{\text{Гр}})} = \frac{u_*^2}{(W + u_{\text{Гр}})} \frac{(W + u_{\text{Гр}})}{(W_\infty + u_{\text{Гр}})}$$

или

(9.37)

$$\frac{u_*^2}{(W_\infty + u_{\text{Гр}})} = \frac{\lambda_{\text{ор}}}{8} (W + u_{\text{Гр}}) \frac{(W + u_{\text{Гр}})}{(W_\infty + u_{\text{Гр}})}.$$

Здесь  $W = \frac{W_\Pi}{(V_{\text{св}} - \Phi_{\text{ж}})}$  – среднерасходная скорость воздуха в свободном

сечении орошаемой насадки, м/с;  $W_\Pi$  – скорость в полном сечении макета градирни (без насадки), м/с.

В виду подобия профилей концентраций (водяного пара), температур и скоростей, для слабо градиентного течения можно записать

$$\frac{\beta_\infty}{\beta_{\text{ср}}} = \frac{\alpha_\infty}{\alpha_{\text{ср}}} = \frac{W + u_{\text{Гр}}}{W_\infty + u_{\text{Гр}}} \quad (9.38)$$

Скорость на внешней границе пленки жидкости может быть с небольшой погрешностью выражена через осредненную ( $u$ ) по толщине пленки.

С учетом (9.37) и (9.38) и выражения скорости на поверхности пленки жидкости уравнение (9.36) может быть переписано для осредненных параметров потоков в виде

$$\frac{\lambda_{\text{ор}}}{8} (W + 1,15u) = \frac{\alpha}{\rho c_p} \text{Pr}^{\frac{2}{3}} = \beta \text{Sc}^{\frac{2}{3}} \quad (9.39)$$

Удерживающая способность насадки  $\varphi_{\text{ж}}$  может быть найдена из двух допущений: о слабом влиянии скорости воздуха на толщину пленки, что для этих нагрузок вполне допустимо [33], и о полной равномерной смачиваемости всей поверхности насадки стекающей жидкостью. В этом случае  $\varphi_{\text{ж}} = a_{\nu} \delta_{\text{ж}}$ , где толщину пленки можно найти по эмпирической зависимости от числа Рейнольдса для пленки [34] –  $\text{Re}_{\text{ж}} = \frac{4q_{\text{ж}}}{a_{\nu} \nu_{\text{ж}}}$ :

$$\delta_{\text{ж}} = \theta \cdot 10^{-2} \left( 51,33 \text{Re}_{\text{ж}}^{1/3} + 213,5 \right). \quad (9.40)$$

Коэффициент сопротивления для потока воздуха в орошаемом канале насадки вычислялся с использованием приближенной зависимости [33]:

$$\lambda_{\text{ор}} = \frac{0,11 + 0,9 \left( \frac{u_{\text{ж}} \mu_{\text{ж}}}{\sigma_{\text{ж}}} \right)^{2/3}}{\left( \frac{d_{\text{э}} (W + u_{\text{ж}})}{\nu_{\Gamma}} \right)^{0,16}}. \quad (9.41)$$

Средняя скорость пленки жидкости находилась по зависимости  $u_{\text{ж}} = q_{\text{ж}} / \delta_{\text{ж}}$ .

На рис. 9.2 показано сравнение значений коэффициента массоотдачи, полученных по уравнению (9.39), с экспериментальными данными [4].

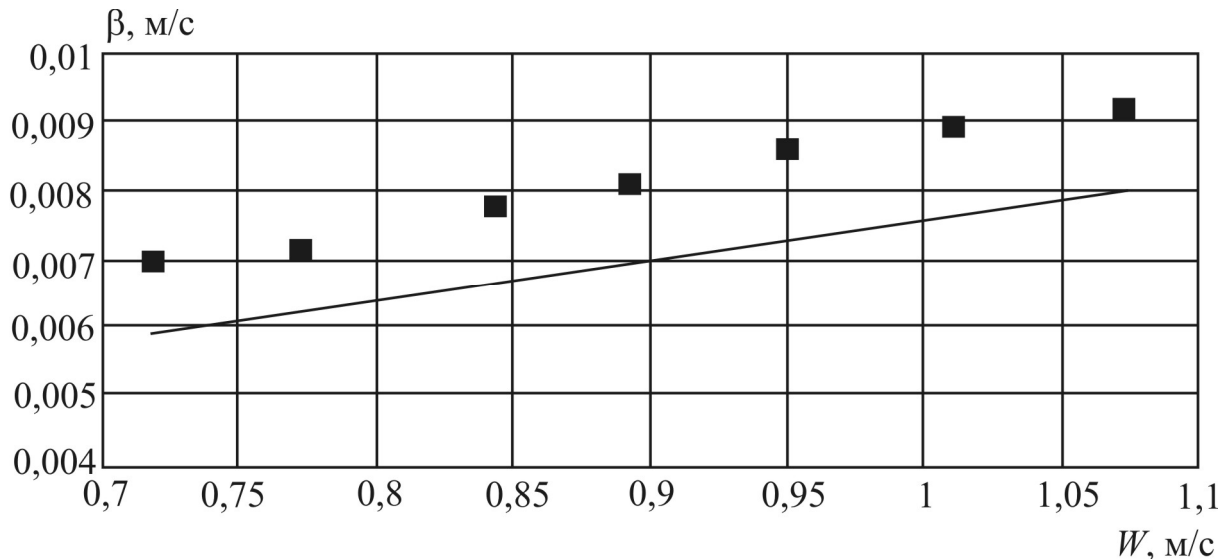


Рис. 9.2. Зависимость коэффициента массоотдачи от скорости воздуха:  
 ■ – эксперимент, — – формула (9.39)

Расчетные значения удовлетворительно согласуются с экспериментом, однако имеют несколько меньшие значения (с максимальным отклонением в 15%). Это очевидно вызвано допущениями, сделанными при разработке модели: полностью пленочное равномерное течение на всем рассматриваемом участке; коэффициент смачиваемости поверхности насадки близок к единице; не учитываются воздушно-капельные области взаимодействия.

Как показали расчеты, сделанные допущения могут применяться лишь при относительно высоких плотностях орошения и нагрузках по газу. Так, при понижении нагрузки по воде до  $4,93 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$  существенно нарушается согласование расчетов с экспериментом. Это может косвенно свидетельствовать о значительной неравномерности обтекания поверхности насадки при низких плотностях орошения и, как следствие, большом снижении коэффициента смачиваемости поверхности насадки.

Тем не менее, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения принципов гидродинамической аналогии к описанию тепломассообменных процессов в градирнях [41].

## 9.6. Метод решения системы уравнений переноса

Для решения дифференциальных уравнений переноса в частных производных находят применение различные методы.

Решение системы уравнений движения ниже рассмотрено псевдонестационарным итерационным методом [42–44].

Для этого система безразмерных уравнений (9.6)–(9.8), записывается в консервативном виде [44] и решается в прямоугольной области ABCD

(рис. 9.2), где AC – входная граница потока, BD – выходная, AB и CD – твердые стенки. К уравнениям устанавливаются граничные условия:

$$\text{AB, CD: } v_r = v_z = 0,$$

$$\varphi_G \frac{\partial P}{\partial r} = -\varphi_G \left[ \frac{1}{r} (\mu_G + \mu_{T,G}) \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\mu_G + \mu_{T,G}) \frac{\partial}{\partial z} v_z \right], \quad (9.42)$$

$$\text{AC: } v_{zH} = v_z = 0,$$

$$\varphi_G \frac{\partial P}{\partial z} = -\varphi_G \left[ \frac{1}{r} (\mu_G + \mu_{T,G}) \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\mu_G + \mu_{T,G}) \frac{\partial}{\partial z} v_z \right], \quad (9.43)$$

$$\text{BD: } \frac{\partial v_r}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \quad \varphi_G \frac{\partial P}{\partial z} = -\varphi_G \frac{1}{r} (\mu_G + \mu_{T,G}) \frac{\partial}{\partial r} (rv_r). \quad (9.44)$$

Условия для давления на границах, в общем, не требуются [43].

Решение системы уравнений (9.6)–(9.8) проводится конечно-разностным методом на разнесенной сетке, когда давление вычисляется в центре ячейки, а скорости – на границе ячейки (см. рис. 9.3). При этом используется псевдонестационарный подход, т.е. в левые части второго и третьего уравнений добавляются соответственно члены  $\partial v_z / \partial t$  и  $\partial v_r / \partial t$  после чего система решается методом расщепления до достижения стационарного решения.

Применительно к уравнениям с постоянным коэффициентом кинематической вязкости описание метода расщепления можно найти, например, в [43]. Решение проводится в три этапа. Сначала по известным значениям скорости на  $n$ -временном слое рассчитываются промежуточные значения скорости  $v_z$ ,  $v_r$  из следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{v_z - v_z^n}{\Delta t} = & -\frac{\partial (v_z^n)^2}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial r} (v_z^n v_r^n) + \varphi_G (\mu_G + \mu_{T,G}) \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) + \frac{\partial}{\partial z} v_z \right] + \\ & + \frac{\partial v_z^n}{\partial z} + \frac{\partial v_z^n}{\partial r}, \end{aligned} \quad (9.45)$$

$$\frac{v_r - v_r^n}{\Delta t} = -\frac{\partial (v_r^n)^2}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial r} (v_z^n v_r^n) + \varphi_G (\mu_G + \mu_{T,G}) \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{\partial}{\partial z} v_z \right] +$$

$$+ \frac{\partial v_r^n}{\partial z} + \frac{\partial v_r^n}{\partial r},$$

где  $\Delta t$  – шаг по времени.

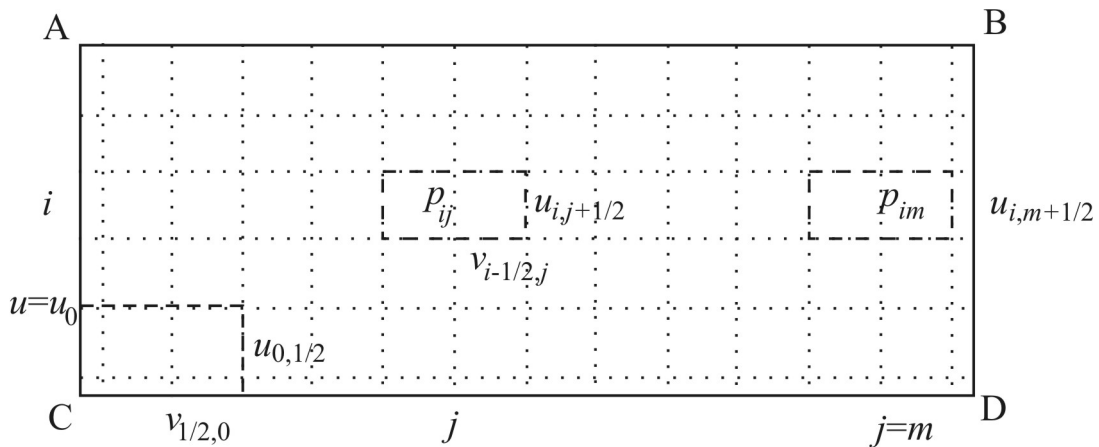


Рис. 9.3. Расчетная область ABCD и разностная сетка

На втором этапе решается уравнение Пуассона для давления.

На последнем этапе не удовлетворяющие уравнению неразрывности промежуточные скорости  $u$  и  $v$  подправляются по следующим формулам:

$$v_r^{n+1} = v_r - \Delta t \frac{\partial P}{\partial x}, \quad v_z^{n+1} = v_z - \Delta t \frac{\partial P}{\partial y}. \quad (9.46)$$

Критерий установления:  $\left| v_r^{n+1} - v_r^{n+k} \right| < \varepsilon$ .

Производные в уравнениях аппроксимируются центрально-разностными формулами, аналогичными приведенными в [43]. Если граничных условий для давления не ставить вообще, то решение для  $P$  получается с точностью до константы, и, как видно из (9.46), не влияет на профиль скорости; если же нас интересует и величина давления, нам нужно задать его хотя бы в одной точке. К тому же это сделает матрицу неизвестных коэффициентов в уравнении Пуассона, имеющей строгое диагональное преобладание, что является

достаточным условием сходимости быстрых итерационных методов типа метода Зейделя.

Критерий устойчивости первого этапа для случая с постоянным коэффициентом вязкости приводит (при равных шагах по  $z$  и  $r$ ) в [43]:

$$\Delta t \leq \frac{4\nu_T}{v_r^2 + v_z^2}, \quad (9.47)$$

второй и третий этап безусловно устойчивы.

Результатом решения является поле скорости жидкой фазы, что позволяет вычислить из уравнений массо- и теплопереноса поля влагосодержания и температур [4].

Поле влагосодержания газовой фазы найдем из уравнения массопереноса (9.9), в конечных разностях в размерном виде:

$$\begin{aligned} V_{rij} \frac{x_{ij} - x_{i-1j}}{a_{ij}} + v_{zij} \frac{x_{ij} - x_{ij-1}}{b_{ij}} = D_{Tij} \frac{x_{i+1j} - 2x_{ij} + x_{i-1j}}{a_{ij}^2} + \\ + D_{Tij} \frac{x_{ij+1} - 2x_{ij} + x_{ij-1}}{b_{ij}^2} + (\beta a)_r (\overline{\Delta x_{cp}}), \end{aligned} \quad (9.48)$$

где  $x_{ij}$  – влагосодержание воздуха в  $ij$ -ячейке;  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  – длина и ширина  $ij$ -ячейки.

Аналогично записывается в конечно-разностном виде уравнение теплопереноса (9.10) с потоковыми соотношениями и уравнением баланса тепла:

$$\begin{aligned} v_{zij} \frac{T_{Gij} - T_{Gi-1j}}{a_{ij}} + v_{rij} \frac{T_{Gij} - T_{Gij-1}}{b_{ij}} = a_T \frac{T_{Gi+1j} - 2T_{Gij} + T_{Gi-1j}}{a_{ij}^2} + \\ + a_{Tij} \frac{T_{Gij+1} - 2T_{Gij} + T_{Gij-1}}{b_{ij}^2} + (\alpha a)_r (\overline{\Delta T_{Gcc}}), \end{aligned} \quad (9.49)$$

$$Q = G(I_K - I_H) = Lc_{pж} (T_{L,H} - T_{L,K}).$$

Условное деление области с насадкой показано на рис. 9.4.



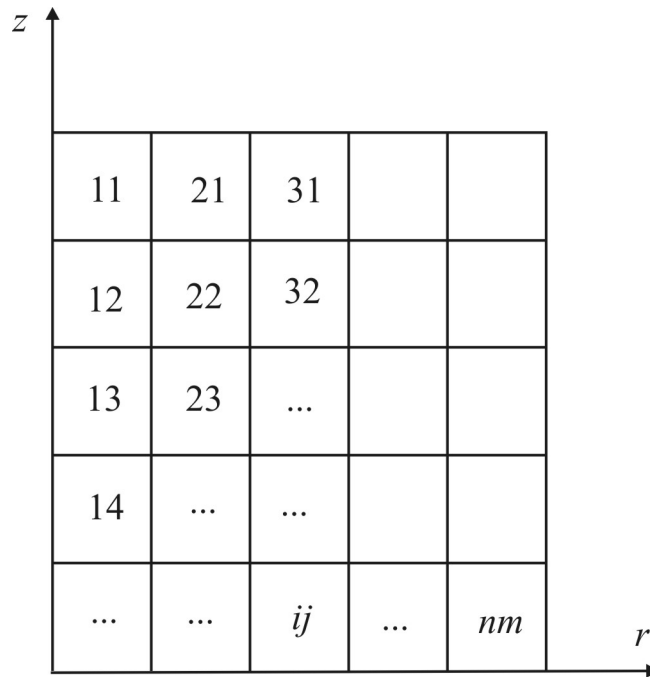


Рис. 9.4. Условное деление насадочного слоя на ячейки

Система уравнений (9.48), (9.49) решается методом прогонки с релаксацией.

### 9.7. Расход воздуха по зонам градирни

Для решения задачи масштабного перехода при конструировании промышленной градирни необходимо определить профиль скорости воздуха на входе в слой насадки. Это позволит использовать результаты исследования совокупности элементарных явлений в характерной области.

Известно, что профиль скорости в сечении входа воздуха в слой насадки неравномерный. Это вызвано различным сопротивлением слоя насадки и сложным движением воздуха в воздухораспределителе.

Рассмотрим изменение статического давления при движении воздуха в градирне. В сечении входа воздуха в градирню давление постоянно  $P=P_0$ . В сечении входа воздуха в слой насадки в воздухораспределителе статическое давление  $P_k$  меняется вследствие сложного движения воздуха. В сечении выхода газа из слоя насадки, статическое давление переменное по сечению.

В работе Бермана [45] получено соотношение для расчета распределения статического давления в сечении входа воздуха в слой насадки для прямоугольной градирни. Применяя по методу Бермана теорему импульсов для круглой градирни, то есть для тора  $k$ -зоны ( $abcd$ ) (см. рис. 9.5), получим уравнение:

$$(\delta P)_k = 2\rho_G W_k (\delta W)_k - \frac{(\delta J)_k}{F_k} - \frac{(\delta T)_k}{F_k}, \quad (9.50)$$

где  $(\delta P)_k = P_k - P_{k-1}$ ;  $(\delta W)_k = W_k - W_{k-1}$ ;  $W_k$  – скорость воздуха в горизонтальном направлении в  $k$ -зоне воздухораспределителя,  $F_k$  – площадь поперечного сечения потока ( $ab$ ) в воздухораспределителе (рис. 9.5).

Количество движения воздуха, проходящее через поверхность ( $bc$ ) в  $k$ -зоне, пропорционально скоростному напору

$$\delta J_k = a \frac{\rho_G W_k^2}{2}, \quad (9.51)$$

где  $a$  – коэффициент [45].

Сила трения при движении воздуха в  $k$ -зоне

$$\delta T_k = \varepsilon \frac{\rho_G W_k^2}{2}, \quad (9.52)$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент [45].

Неравномерность воздушного потока в воздухораспределителе учитывается соотношением, которое связывает распределение скорости газа в сечении аппарата (в насадочный слой) с гидравлическим сопротивлением зон [45, 46]:

$$\frac{W_k}{W_{k+1}} = \sqrt{\frac{\Delta P_{k+1}}{\Delta P_k}}, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (9.53)$$

Таким образом, при задании краевых условий для системы уравнений (9.6)–(9.8) при  $z=0$ , учитывая неравномерность профиля скорости воздуха ( $V_z = V_H(r)$ ). Число зон выбирается из условия, что размер зоны должен быть на порядок больше размера насадочного элемента, т.е. для градирни диаметром 22 метра  $n \approx 40 - 50$  [23].

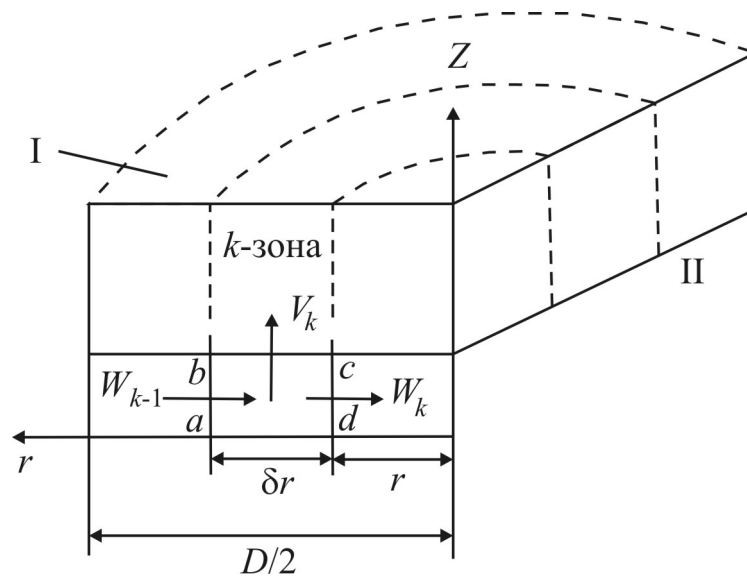


Рис. 9.5. Схема рабочей области градирни: I – слой насадки; II – воздухораспределитель,  $D$  – диаметр градирни

При расчете промышленной градирни каждая зона принимается за характерную область. Характерная область исследуется экспериментально на макете области. Основным параметром области является интегральная характеристика – объемный коэффициент массоотдачи. Вследствие различных скоростей воздуха по зонам объемный коэффициент массоотдачи в каждой зоне будет иметь различное значение.

Выполнены расчеты профиля скорости воздуха в градирне. Получено, что в зонах у стенки скорость выше в 1,4–1,6 раз по сравнению с центром градирни [23].

Источниковые члены и характеристики турбулентного обмена в системе уравнений движения и тепломассопереноса вычисляются для каждой зоны с учетом перераспределения воздушного потока. Распределение жидкой фазы допускается равномерным.

На основе использования разработанной модели выполнен расчет процесса испарительного охлаждения воды в вентиляторной градирне СК-400 диаметром 22 м. Профиль скорости воздуха в воздухораспределителе в сечении входа в слой насадки для данного аппарата, рассчитанный по модели, приводится на рис. 9.6 и 9.7. Установлено, что с увеличением скорости воздуха в  $k$ -зоне эффективность охлаждения воды в слое насадки увеличивается.



Рис. 9.6. Профиль скорости воздуха в сечении входа в слой насадки в воздухораспределителе

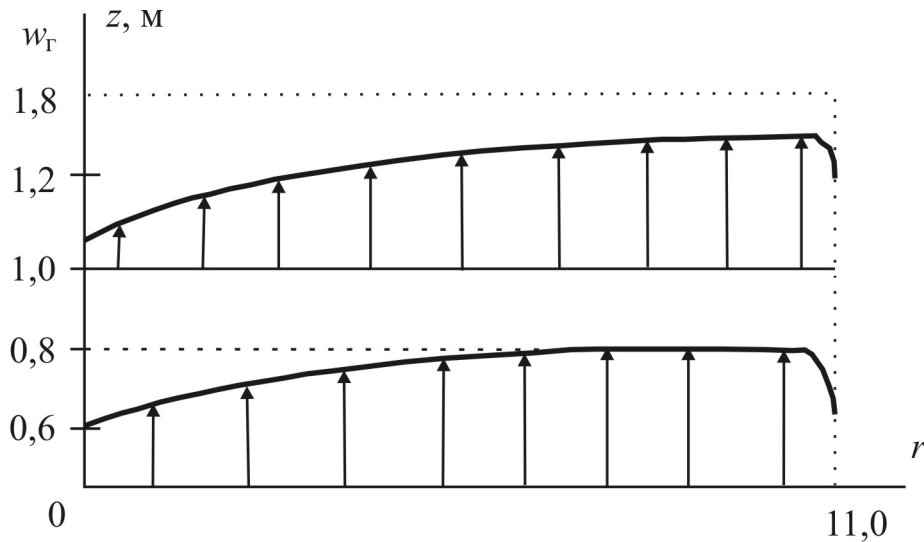


Рис. 9.7. Осредненный профиль скорости воздуха в сечениях насадки (расчет по математической модели)

### 9.8. Расчет гидромеханических характеристик градилен

Ниже рассмотрены уравнения для расчета гидромеханических характеристик градилен, необходимые при определении эффективности теплообмена.

Гидромеханические характеристики необходимо определить для следующих условий взаимодействия фаз:

- область противоточного воздушно-капельно-струйного взаимодействия фаз в верхней части аппарата;

- область пленочного течения по поверхностям насадочных элементов блоков-насадки;
- область противоточного воздушно-капельного взаимодействия фаз между пакетами блоков-насадки.

В области противоточного воздушно-капельно-струйного взаимодействия фаз в верхней части аппарата поступающая в водораспределительное устройство вода, проходя через сопла, диспергируется и в виде капель и струй вступает во взаимодействие с поступающим снизу воздушным потоком. Процесс теплоотдачи будет зависеть от процесса диспергирования воды и возникающей при этом гидродинамической обстановки. Механизм диспергирования зависит от конструктивных параметров (диаметр, форма, ориентация, конструкция и материал сопла); режимных параметров (расход и скорость воды, перепад давления в сопле) и от параметров, связанных со свойствами воды и воздуха (поверхностное натяжение на поверхности раздела фаз, плотность, вязкость, энтальпия и влагосодержание).

В зависимости от расхода воздуха в данной области взаимодействия фаз могут наблюдаться капельный и струйный режимы истечения. При высоких скоростях истечения капли начинают коалесцировать в непосредственной близости от сопла и при дальнейшем увеличении расхода из сопла начинает вытекать сплошная струя воды, которая вследствие возникающих на ее поверхности возмущений дробиться на капли.

Процессу теплообмена способствуют многократные процессы коалесценции и дробления капель при их движении.

В области пленочного течения по поверхностям элементов блоков насадки вода в виде тонкой пленки стекает вниз под действием силы тяжести, а воздушный поток движется вверх.

Область противоточного воздушно-капельного взаимодействия фаз между пакетами блоков насадки подобна области противоточного воздушно-капельно-струйного взаимодействия фаз в верхней части аппарата; здесь взаимодействуют капли и струи воды образовавшиеся при срыве с поверхности верхнего блока насадочного элемента с воздушным потоком.

Предварительные оценки эффективности теплообмена в зонах градирни показывают, что основной вклад в процесс испарительного охлаждения воды дает вторая зона (до 80%), т.е. с насадочными элементами.

1. Средняя скорость воздуха в полном сечении градирни (зона противоточного капельно-струйного взаимодействия фаз):

$$W_{\Gamma} = \frac{V_{\Gamma}}{S}, \text{ м/с,} \quad (9.54)$$

где  $V_{\Gamma}$  – производительность градирни по воздуху,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $S$  – площадь поперечного сечения градирни,  $\text{м}^2$ .

2. Средняя скорость воздуха в блоках насадки

$$W_{\text{Гор}} = \frac{V_{\Gamma}}{S \cdot (V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}})} = \frac{W_{\Gamma}}{V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}}}, \text{ м/с}, \quad (9.55)$$

где  $V_{\text{св}}$  – относительный свободный объем блоков насадки,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $\varepsilon_{\text{ж}}$  – задержка жидкости в насадке,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ .

3. Определение режима движения воздуха в насадке градирни.

Режим движения определяется по значению числа Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{W_{\Gamma} \cdot d_{\text{э}}}{\nu_{\Gamma}}, \quad (9.56)$$

где  $d_{\text{э}}$  – эквивалентный диаметр канала, м;  $\nu_{\text{в}}$  – кинематическая вязкость воздуха,  $\text{м}^2/\text{с}$ ,  $d_{\text{э}} = 4 \cdot V_{\text{св}} / a_{\text{в}}$ .

4. Размеры капель воды в верхней зоне градирни.

Максимальный радиус устойчивой капли равен [47]

$$R_{\text{max}} = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\Gamma})}}, \text{ м}, \quad (9.57)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Н/м;  $\rho_{\text{ж}}$ ,  $\rho_{\Gamma}$  – плотности жидкости и газа, соответственно,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

При  $We > 12$  ( $We = 2 \cdot R \cdot \rho_{\Gamma} \cdot W_{\text{к}} / \sigma$ ) капля теряет устойчивость и дробится.

Экспериментально установлено [48, 49], что средний поверхностно-объемный радиус капли в два раза меньше максимального устойчивого.

5. Скорость движения капель.

Средняя скорость противоточного движения капель с газовым потоком находится по уравнению [47]

$$W_{\text{к}} = \sqrt{\frac{2 \cdot g(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\Gamma}) \cdot V_{\text{к}}}{\xi \cdot F_{\text{к}} \cdot \rho_{\Gamma}}}, \quad (9.58)$$

где  $V_k$  – объем капли,  $m^3$ ;  $F_k$  – площадь поперечного сечения капли,  $m^2$ ;  $\xi$  – коэффициент сопротивления,  $\xi=f(Re)$  [50].

Коэффициент сопротивления  $\xi$  для автомодельного режима  $\xi=0,44$ .

6. Число Рейнольдса для капли:

$$Re_k = \frac{W_k \cdot 2 \cdot R_{cp}}{v_\Gamma} \quad (9.59)$$

7. Среднее время пребывания капель в верхней зоне:

$$\tau_1 = \frac{h_1}{W_k}, \text{ с}, \quad (9.60)$$

где  $h_1$  – расстояние от распылителей жидкой фазы (форсунок) до блоков насадки, м.

8. Поверхность контакта фаз в верхней зоне (межфазная поверхность капель):

$$A_{k1} = \frac{6 \cdot V_{ж} \cdot h_1}{2 \cdot R_{cp} \cdot W_k}, \text{ м}^2, \quad (9.61)$$

где  $V_{ж}$  – объемный расход жидкости в градирне,  $m^3/c$ .

Удельная поверхность контакта фаз:

$$a_{v1} = \frac{A_{k1}}{S \cdot h_1}, \text{ м}^2/\text{м}^3. \quad (9.62)$$

Как показывают расчеты, удельная поверхность контакта фаз в верхней зоне имеет очень низкое значение.

9. Удельная плотность орошения блоков насадки.

Расход на единицу рабочей площади градирни:

$$\Gamma = \frac{V_{ж}}{S}, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}, \quad (9.63)$$

где  $S$  – рабочая площадь поперечного сечения градирни с насадкой,  $m^2$ .

Удельный расход воды на периметр  $\Pi_{нас}$  контактных элементов блоков насадки:

$$q_{\text{ж}} = \frac{V_{\text{ж}}}{\Pi_{\text{нас}}}, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}. \quad (9.64)$$

10. Число Рейнольдса для пленки жидкости в блоках насадки, при условии полной смачиваемости поверхности:

$$\text{Re}_{\text{пл}} = \frac{4 \cdot q_{\text{ж}}}{v_{\text{ж}}}. \quad (9.65)$$

11. Толщина пленки жидкости.

В интервале чисел  $240 < \text{Re}_{\text{пл}} < 500$  толщина пленки вычисляется по уравнению [34]:

$$\delta_{\text{пл}} = \theta \cdot 10^{-2} (51,33 \cdot \text{Re}_{\text{ж}}^{1/3} + 213,5), \quad (9.66)$$

где приведенная толщина пленки:

$$\theta = (v_{\text{ж}}^2 / g)^{1/3}.$$

Количество удерживаемой жидкости (КУЖ) находят опытным путем. Одним из способов является метод отсечки орошения [33, 52, 53]. По этому методу прекращают подачу орошения и измеряют количество жидкости, вытекающей из колонны после прекращения орошения. Указанным методом определяют величину  $\delta_{\text{дин}}$ , так как количество  $\delta_{\text{ст}}$  удерживается насадкой и после прекращения орошения ( $\epsilon_{\text{ж}} = \delta_{\text{дин}} + \delta_{\text{ст}}$ ).

Другим способом, по которому находят суммарную величину  $\epsilon_{\text{ж}}$ , является метод взвешивания [53]. По этому методу колонна подвешивается к весам, что позволяет измерить ее вес, как в отсутствии орошения, так и при любом режиме орошения.

Опытами установлено [33, 52–55], что  $\epsilon_{\text{ж}}$  возрастает с увеличением плотности орошения и почти не зависит от скорости газа при режимах ниже точки подвисяния. Значительное влияние на  $\epsilon_{\text{ж}}$  оказывают форма, размер и материал насадочных тел, а также свойства орошающей жидкости [33]. Величина  $\epsilon_{\text{ж}}$  возрастает с увеличением удельной поверхности насадки, т.е. с уменьшением размера насадочных тел.

Значения  $\epsilon_{\text{ж}}$  уменьшаются с увеличением плотности жидкости  $\rho_{\text{ж}}$  и понижением ее вязкости  $\mu_{\text{ж}}$ . Впрочем, влияние вязкости невелико. Более



сложно влияние поверхностного натяжения: с увеличением  $\sigma$  величина  $\delta_{ст}$  повышается, а  $\delta_{дин}$  понижается. Опыты показали [33], что влияние  $\sigma$  уменьшается с повышением плотности орошения; при малых  $U$  наблюдалось даже возрастание  $\delta_{дин}$  при увеличении  $\sigma$ . В общем влияние  $\sigma$  на  $\varepsilon_{ж}$  невелико и некоторыми исследователями не учитывается.

Показано, что  $\delta_{дин}$  не зависит от материала насадки, тогда как  $\delta_{ст}$  меньше для насадок из материала, плохо смачивающегося орошающей жидкостью (в частности, для насадок из пластических масс) [33].

Отаке и сотр. предложили для определения  $\delta_{ст}$  и  $\delta_{дин}$  формулы:

$$\delta_{ст} = \frac{0,00038}{d_{нас}}, \quad (9.67)$$

$$\delta_{дин} = 41,8 \cdot Re_d^{0,5} Ga_d^{-0,5}, \quad (9.68)$$

в которых критерии  $Re_d$ ,  $Ga_d$  отнесены к номинальному диаметру насадочных

тел  $d_{нас}$  ( $Re_d = \frac{L_{ж} d_{нас}}{\mu_{ж}}$ ,  $Ga_d = \frac{g d_{нас}^3}{\nu_{ж}^2}$ ).

Гильденблат определял [54] суммарное значение  $\varepsilon_{ж}$  для различных насадок методом взвешивания при орошении водой. Для колец и трубок в укладку получено:

$$\varepsilon_{ж} = 16,3 \cdot 10^{-4} a d_{экв}^{0,11} \Gamma^{0,41} \left( \frac{h_{нас}}{d_{нас}} \right)^{-0,14}, \quad (9.69)$$

где  $d_{экв}$  – эквивалентный диаметр насадки, м;  $d_{нас}$  и  $h_{нас}$  – диаметр и высота насадочных тел,  $\Gamma$  – линейная плотность орошения.

Формула (9.69) применима при условии  $\Gamma=0,01-0,1$  кг/м·с.

12. Средняя толщина пленки жидкости:

$$\delta_{пл} \approx \frac{\varepsilon_{ж}}{a_{\nu}}. \quad (9.70)$$

13. Средняя скорость движения пленки жидкости:

$$W_{\text{ПЛ}} = \frac{q_{\text{ПЛ}}}{\delta_{\text{ПЛ}}}, \text{ м/с.} \quad (9.71)$$

14. Среднее время пребывания жидкости в блоках насадки:

$$\tau_2 = \frac{h_{\text{нас}}}{W_{\text{ПЛ}}}, \text{ с.} \quad (9.72)$$

где  $h_{\text{нас}}$  – высота блоков насадки, с.

15. Поверхность контакта фаз в блоках насадки.

Удельная геометрическая поверхность контактных элементов в одном блоке насадки из полиэтиленовых труб диаметром ~60 мм имеет значение  $a_v \approx 100 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . При шахматном расположении блоков удельная поверхность градирни будет в два раза меньше и составляет величину  $a_v \approx 50 \text{ м}^2/\text{м}^3$ .

Реальная поверхность контакта фаз между воздухом и жидкостью будет иметь меньшее значение на величину  $\psi$  ( $\psi < 1$ ), т.к. не вся поверхность насадки смачивается водой.

### 9.9. Расчет высоты блоков насадки с различными типами контактных элементов

Широкое применение для расчета высоты рабочей части аппаратов получил метод единиц переноса. Метод построен на основе решения уравнений математического баланса и основного уравнения теплопередачи при условии постоянства теплофизических свойств потоков и расходов фаз по высоте аппарата. В результате получено уравнение [56]:

$$h = \frac{L_{\text{ж}} \cdot c_{\text{ж}} \cdot (t_{\text{н}} - t_{\text{к}})}{\beta_{V_x} \cdot S \cdot \Delta I_{\text{ср}}}. \quad (9.73)$$

где  $c_{\text{ж}}$  – теплоемкость воды, Дж/(кг·К);  $\beta_{V_x} \sim \text{кг}/(\text{м}^3 \text{ с})$

Объемный коэффициент массоотдачи  $\beta_{V_x}$  зависит от режима работы и конструкции блоков насадки.

Из-за отсутствия точных теоретических методов определения коэффициента массоотдачи и поверхности контакта фаз, его значение вычисляют по эмпирическим формулам, полученным на основе экспериментальных исследований промышленных градирен или на опытных установках фрагментов насадки.

Поверхности охлаждения насадки устройств градирен представляют собой как пленки, стекающие с боковых поверхностей щитов, планок, стоек и других элементов насадки, так и капли различных размеров.

При определении удельной поверхности необходимо знать поверхность всех капель и пленок, что практически точно вычислить невозможно. Кроме того, ее величина не остается постоянной даже у одной и той же пленочной градирни, так как при изменении плотности орошения, расхода воздуха резко может измениться количество и размер капель. Поэтому в практике теплового расчета используют объемный коэффициент массоотдачи, отнесенный к единице объема насадки.

Величина коэффициента массоотдачи находится в прямой зависимости от количества воздуха и воды, проходящих через градирню, и от типа и конструкции насадки градирни.

В общем виде эта зависимость описывается эмпирической формулой [56]:

$$\beta_{Vx} = A \cdot \Gamma^n \left( \frac{1}{\lambda} \right)^m, \quad (9.74)$$

где  $A$ ,  $m$ ,  $n$  – константы, зависящие от типа насадки,  $\Gamma$  – плотность орошения, кг/(м<sup>2</sup>с);  $\lambda = G/L_{ж}$ .

Для определения средней разности энтальпий  $\Delta I_{cp}$  в формуле (9.73) использовался метод численного интегрирования выражения:

$$\Delta I_{cp} = \frac{t_H - t_K}{\int_{t_H}^{t_K} \frac{dI}{I'' - I}}, \quad (9.75)$$

где  $I''$  – энтальпия насыщенного воздуха,  $I$  – энтальпия воздуха.

По вышеприведенным уравнениям выполнены расчеты объемных коэффициентов переноса и высоты блоков насадки с различными конструкциями контактных элементов. Результаты расчета приведены в табл. 9.1–9.2.

Таблица 9.1. Результаты расчета кинетических характеристик различных типов блоков насадки [57]

Тип насадки	$a_v,$ $\text{м}^2/\text{м}^3$	$V_{\text{св}},$ $\text{м}^3/\text{м}^3$	$Re_{\Gamma}$	$Re_{\text{ж}}$	$\beta_{Vx}/a_v,$ $\text{м}/\text{с}$	$\beta_{Vx},$ $1/\text{с}$
Гофрированные полиэтиленовые трубы	52,0	0,95	10783	342	$5,7 \cdot 10^{-3}$	0,23
Деревянные прямоугольные бруски, поставленные на ребро №1 [58]	28,6	0,86	19632	623	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,647
Полиэтиленовые трубки сетчатые	139	0,89	4022	128	$5,9 \cdot 10^{-3}$	0,55
Волнистые асбестоцементные листы	12,3	0,95	56925	1807	$2,6 \cdot 10^{-2}$	1,31
Полиэтиленовые гофрированные листы	61,0	0,95	9192	292	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,81

Скорость воздуха  $W=1,35$  м/с;  
плотность орошения  $q=8,95$  м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч.

В таблице 9.1 значение объемных коэффициентов массоотдачи  $\beta_{V\Gamma}$  вычислялись по эмпирическим выражениям (9.74) [56] кроме блоков насадки, изготовленных из гофрированных полиэтиленовых труб. В этом случае использованы промышленные данные, полученные на ОАО «Казаньоргсинтез».

В таблице 9.1 отношение  $\beta_{V\Gamma}/a_v$  характеризует интенсивность массотеплообмена единицы геометрической поверхности контактных элементов. Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективно работают элементы, изготовленные из волнистых асбестоцементных листов, а блоки насадки из гофрированных полиэтиленовых труб имеют наименьшую эффективность. Контактные элементы, изготовленные из деревянных брусков имеют неплохую интенсивность, однако, деревянные бруски в процессе работы быстро разрушаются, что является их существенным недостатком и ограничивает их применение.

Таблица 9.2. Результаты расчета высоты блоков насадки [57]

Тип насадки	Температура воды на входе в градирню, °С	Температура воды на выходе из градирни, °С	Температура воздуха на входе в градирню, °С	Высота блоков, м
Гофрированные полиэтиленовые трубки $a_v=52 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,95 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	34	19,9	5,21
Деревянные прямоугольные бруски, №1 [58] $a_v=28,56 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,86 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	34	19,9	2,44
Полиэтиленовые трубки сетчатые $a_v=139 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,89 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	34	19,9	4,44
Полиэтиленовые гофрированные листы $a_v=61,0 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,95 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	34	19,9	1,52
Волнистые асбестоцементные листы $a_v=12,32 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,95 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	34	19,9	2,492

Производительность по воде –  $2700 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

производительность по воздуху –  $275000 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

В таблице 9.2 представлены результаты расчета высоты блоков насадки, необходимой для заданного режима охлаждения воды. Данные результаты получены при условии полного вытеснения потоков. Для реальных аппаратов высота блоков насадки должна быть больше на 20–40%, т.к. всегда имеет место

перемешивание, как в продольном, так и в поперечном направлениях. Из таблицы следует, что блоки насадки из полиэтиленовых гофрированных листов и из деревянных брусков обеспечивают заданный тепловой режим работы с меньшей высотой [59].

### 9.10. Модели структуры потоков

В данном разделе рассматривается полуэмпирический подход, основанный на решении системы уравнений диффузионной модели, уравнений теплового и материального баланса. Отличие от известных подходов заключается в том, что уравнения диффузионной модели записываются по определенным характерным областям с различными расходами фаз [4].

Рассмотрим некоторый небольшой объем (характерную область) градирни с блоками насадки. Размеры выделенного объема ( $d$ ) значительно меньше размеров всей градирни ( $D$ ), что дает возможность допустить равномерное распределение скорости воздуха ( $D \gg d$ ) (рис. 9.1). Однако в выделенном объеме содержится достаточно большое количество контактных элементов, что позволяет учесть их взаимное влияние. Тогда имея математическое описание процессов в выделенных объемах и задавая различную скорость воздуха на входе можно учесть влияние неравномерностей на тепловую эффективность блоков насадки [4, 21–26].

#### *Двухпараметрическая модель*

В этой модели рассматривается перемешивание потока в продольном и радиальном (поперечном) направлениях. Причем, принимается, что коэффициенты, учитывающие перемешивание, не изменяются по длине и сечению аппарата, а скорость потока постоянна.

Для цилиндрического канала уравнение двухпараметрической модели, описывающей поле концентрации, имеет вид:

$$W \frac{\partial C}{\partial X} = D_{\Pi X} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{D_{\Pi R}}{R} \left( R \frac{\partial C}{\partial R} \right). \quad (9.76)$$

При описании поля температуры данное уравнение записывается в форме:

$$W \frac{\partial C}{\partial X} = a_{\Pi X} \frac{\partial^2 t}{\partial X^2} + \frac{a_{\Pi R}}{R} \left( R \frac{\partial t}{\partial R} \right). \quad (9.77)$$

В данной модели коэффициенты перемешивания принимаются равными  $D_{\text{ПХ}}=a_{\text{ПХ}}$ ;  $D_{\text{ПР}}=a_{\text{ПР}}$  и определяются опытным путем.

Выполним оценку значений коэффициентов перемешивания в вертикальном и поперечном (радиальном) направлениях.

В поперечном направлении значение  $D_{\text{ПР}}$  примем по порядку величины равным коэффициенту турбулентной вязкости  $\nu_{TR}$ . Как известно, значение  $\nu_{TR}$  в канале при  $y \geq \delta$  можно вычислить по формуле (9.29): [39]

$$\nu_{TR} = \chi u_* y,$$

где  $\chi=0,4$ ; отсюда записывают среднее значение  $\overline{\nu_{TR}} = \frac{\chi}{R} \int_0^R u_* dy$ .

Многочисленные эксперименты исследования механизма вертикального и поперечного перемешивания в регулярных насадках [33,56,58] показывают, что движение жидкости и газа в упорядоченной насадке характеризуется малым поперечным перемешиванием, так как структурированные насадочные элементы препятствуют турбулентной диффузии в поперечном направлении. Результаты, полученные при исследовании процесса охлаждения воды на макете, показывают, что  $D_{\text{ПХ}} \approx 0,1$ , в то же время  $D_{\text{ПР}} \approx 0,01$  при тех же условиях.

То есть коэффициент  $D_{\text{ПХ}} \gg D_{\text{ПР}}$ . Следовательно, перемешиванием в газовой фазе в поперечном направлении насадки можно пренебречь и рассматривать однопараметрическую диффузионную модель.

### ***Однопараметрическая модель***

В градирнях для создания поверхности контакта фаз чаще всего используются блоки с упорядоченными насадками.

Как показывают вышеприведенные оценки, движение жидкости и газа в упорядоченной насадке характеризуется малым поперечным перемешиванием, так как структурированные насадочные элементы препятствуют турбулентной диффузии в поперечном направлении. Поэтому такие насадки можно представить как совокупность параллельных каналов (характерных областей) в которых в основном происходит перемешивание в вертикальном направлении и отсутствует перемешивание в поперечном между каналами.

Отсюда следует вывод о том, что достаточно на лабораторном макете исследовать один такой канал (характерная область) с упорядоченной насадкой и получить значение  $D_{\text{П}}$  – коэффициента перемешивания.

При увеличении диаметра аппарата число таких характерных областей будет увеличиваться, а значение  $D_{\Pi}$  в каждой области зависит от режимных характеристик. Кроме этого, условное разбиение рабочей области градирни на ряд параллельных каналов (диффузионных областей) позволит учесть неравномерность профиля скорости воздуха в сечении входа в насадку.

Такая неравномерность может возникнуть из-за различного гидравлического сопротивления каналов и уменьшения расхода воздуха от входа в градирню к центру. При равномерном профиле скорости воздуха в сечении входа в насадку (что практически достичь невозможно) мы получим всего одну диффузионную область.

В реальных условиях всегда существует неравномерность скорости газа на входе. Чем больше неравномерность, тем больше будет диффузионных областей, на которые необходимо поделить насадочный слой. Число областей можно оценить, например, задавшись скачком профиля скорости между каналами (не более 5% относительных)

Составим математическую модель процесса испарительного охлаждения воды на основе использования одномерной диффузионной модели уравнений баланса тепла, массы и фазового равновесия [57, 59].

Разобьем градирню на  $n$  характерных областей. В каждой области принимается равномерное распределение фаз (рис. 9.8)

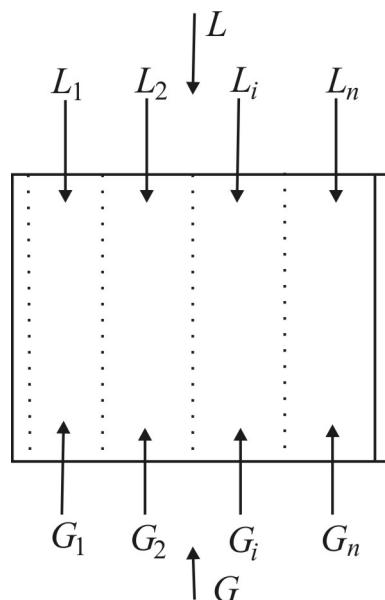


Рис. 9.8. Условное разбиение градирни на области

Основной причиной, вызывающей неравномерность распределения фаз в аппарате являются различные сопротивления блоков насадки по сечению аппарата и выходные неравномерности.



Поток газа перераспределяется таким образом, что основная часть его проходит около стенок, где меньше сопротивление. Известно, что в результате неравномерного распределения потоков эффективность тепло- массообмена падает.

Система одномерных дифференциальных уравнений для описания процессов теплопереноса при испарительном охлаждении при равномерном распределении фаз в  $i$ - зоне имеет вид [4, 57]:

$$\left\{ \begin{array}{l} -S \rho_{\text{ж}} \varepsilon_{\text{ж}} D_{\text{пж}i} \frac{d^2 T_{\text{ж}i}}{dX^2} + L_i \frac{dT_{\text{ж}i}}{dX} = -S \alpha_{V_i} (T_{\text{ж}i} - T_{\Gamma i}) \frac{1}{C_{\text{ж}}} \\ -S \rho_{\Gamma} (V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}}) D_{\text{пг}i} \frac{d^2 T_{\Gamma i}}{dX^2} + G_i \frac{dT_{\Gamma i}}{dX} = S \alpha_{V_i} (T_{\text{ж}i} - T_{\Gamma i}) \frac{1}{C_{\Gamma}} \\ -S \rho_{\Gamma} (V_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}}) D_{\text{пг}i} \frac{d^2 c_{\Gamma i}}{dX^2} + G_i \frac{dc_{\Gamma i}}{dX} = S \beta_{V_x} (c_{\Gamma p} - c_{\text{ядро}}), \end{array} \right. \quad (9.78)$$

где  $G_{\Gamma}$  – массовый расход воздуха, кг/с;  $L$  – массовый расход воды, кг/с;  $S$  – площадь поперечного сечения градирни,  $\text{м}^2$ ;  $V_{\text{св}}$  – удельный свободный объем насадки,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $\varepsilon_{\text{ж}}$  – удерживающая способность по жидкости;  $D_{\text{п}}$  – коэффициент продольного перемешивания,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\alpha_V$  – объемный коэффициент теплопередачи,  $(\text{Вт} \cdot \text{м}/\text{К})$ ;  $c$  – теплоемкость,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $T_{\text{ж}i}$ ,  $T_{\Gamma i}$  – температура воды и воздуха;  $\beta_{V_x}$  – объемный коэффициент массоотдачи,  $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$ .

Граничные условия (рис. 9.9):

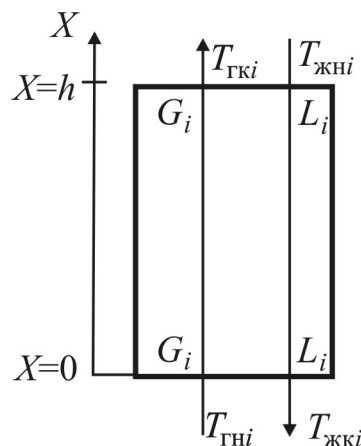


Рис. 9.9. Схема движения потоков в выделенной  $i$ -зоне градирни

$$\text{при } X = h; T_i = T_i + \frac{\varepsilon_{\text{ж}} S \rho_{\text{ж}} D_{\text{пж}i}}{L_{\text{ж}i}} \frac{dT_{\text{ж}i}}{dX};$$

$$\text{при } X = 0; T_i = T_i + \frac{S \rho_{\text{г}} (\varepsilon_{\text{св}} - \varepsilon_{\text{ж}}) D_{\text{пг}i}}{L_{\text{г}i}} \frac{dT_{\text{г}i}}{dX}.$$

В работе [45] получено соотношение, связывающее распределение скорости газа в сечении аппарата с сопротивлением зон:

$$\frac{W_{\text{г}i}}{W_{\text{г}(i+1)}} = \sqrt{\frac{\Delta P_{i+1} + \Delta P_i}{\Delta P_i}}, \quad (9.79)$$

где сопротивление  $i$ -ой зоны:

$$\Delta P_i = \xi_i \frac{h_{\text{нас}i}}{d_i} \frac{\rho_{\text{г}} W_{\text{г}i}^2}{2}. \quad (9.80)$$

Соотношение (9.79) решается совместно с уравнением неразрывности:

$$\sum_{i=1}^n S_i W_{\text{г}i} = W_0 F_0; \quad (9.81)$$

где  $W_0$  – скорость воздуха на входе в градирню, м/с;  $F_0$  – площадь поперечного сечения входной области градирни;  $S_i$  – площадь поперечного сечения  $i$  – области градирни.

Профиль скорости газа на входе в слой насадки рассчитывается из совместного решения уравнений (9.79)–(9.81). Отсюда находится массовый расход воздуха  $G_i$  в каждой зоне:

$$G_i = W_{\text{г}i} \rho_{\text{г}} S_i; \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (9.82)$$

Массовый расход воды задается равномерным по всем зонам, так как предполагается, что распределители жидкости (форсунки) обеспечивают равномерное орошение.

Алгоритм расчета профилей температуры газа и жидкости по высоте колонны следующий [25]:

1. Рассчитываются физико-химические свойства влажного воздуха и воды.

2. Задается распределение порозности насадочного слоя.
3. Задается начальное приближение профиля скорости.
4. Рассчитываются объемные коэффициенты тепло- и массоотдачи, турбулентного перемешивания в жидкой и газовой фазах, удерживающая способность, сопротивление сухой и орошаемой насадки.
5. Уточняется профиль скорости по (9.79)–(9.81)
6. Сравниваются скорости газа на различных итерациях. Если погрешность расчета меньше допустимой, данное распределение скорости газа используется для расчета профилей температур. Если нет, то возврат на пункт 4.
7. Рассчитываются профили температур и влагосодержания по (9.78).

Для расчета истинной движущей силы массообменного процесса на основе диффузионной модели необходимо знать коэффициенты продольного перемешивания в газовой и жидкостной фазах.

Исследований перемешивания в газовой фазе в насадочных слоях пока очень мало и надежных данных не имеется.

Исследовано перемешивание в колонне с диаметром 500 мм с регулярной насадкой в интервале скоростей 0,5–2,5 м/с [54]. Оказалось, что кривая зависимости  $Re_{\Gamma}$  от  $Re_{\Gamma}$  проходит через максимум при скорости газа около 1,25 м/с. При больших скоростях согласование с диффузионной моделью удовлетворительное. При меньших скоростях, по-видимому, значительное влияние на  $D_{\text{пг}}$ , уменьшающееся с повышением скорости, оказывает поперечная неравномерность.

При орошаемой насадке значения  $D_{\text{пг}}$  несколько ниже, чем для сухой, что вероятно, объясняется выравниванием поля скоростей газа по поперечному сечению аппарата вследствие увеличения сопротивления при орошении [33].

Перемешивание жидкости при пленочном течении происходит вследствие существования градиента скоростей по толщине пленки, наличия волн на поверхности пленки (которые вызывают также перемешивание в поперечном направлении) [22, 51, 60–62], а также за счет (в малой степени) молекулярной диффузии. В насадочных колоннах перемешивание происходит также в результате перераспределения жидкости в точках контакта насадочных тел.

Перемешивание характеризуется числом  $Re$ :

$$Re_{\Gamma} = \frac{W_{\Gamma} h_{\text{нас}}}{D_{\text{пг}}}, \quad (9.83)$$

где  $h_{\text{нас}}$  – высота насадки, м;  $W_{\Gamma}$  – скорость воздуха, м/с.

На основе обработки опытных данных получены эмпирические выражения для расчета коэффициента продольного перемешивания для сетчатого и трубчатого распылителей.

Для характерной области градири (рис. 9.1) с сетчатой насадкой (18 насадочных элементов), распылителя сетчатого типа получено следующее выражение [57]:

$$\text{Re}_\Gamma = 2,01 \cdot \text{Re}_{d_\Gamma}^{-0,245} 10^{0,00072 \cdot \text{Re}_{d_\Gamma}}, \quad (9.84)$$

$$\text{Re}_{d_\Gamma} = \frac{W_\Gamma \cdot d_{\text{нас}}}{\nu_\Gamma}, \quad \text{Re}_{d_\Gamma} = \frac{\Gamma \cdot d_{\text{нас}}}{\nu_\Gamma}, \quad (9.85)$$

где  $\Gamma$  – плотность орошения, м/с;  $W_\Gamma$  – скорость воздуха, м/с;  $d_{\text{нас}}$  – диаметр насадки, м;  $\nu_\Gamma$ ,  $\nu_\Gamma$  – кинематическая вязкость воды и воздуха, м<sup>2</sup>/с.

Перемешивание в жидкой фазе описывается выражением [57]:

$$\text{Re}_\Gamma = 0,122 \cdot \text{Re}_\Gamma^{2,0354} \cdot \text{Ga}^{-0,674} \cdot (a_\nu \cdot h_{\text{нас}})^{0,598}, \quad (9.86)$$

$$\text{Re}_\Gamma = \frac{\Gamma \cdot h_{\text{нас}}}{D_{\text{пж}}}, \quad \text{Re}_\Gamma = \frac{4\Gamma}{a_\nu \nu_\Gamma}, \quad (9.87)$$

где  $\text{Ga} = (a_\nu \cdot \theta_{\text{прив}})^{-3}$ ,  $\theta_{\text{прив}} = \left( \frac{\mu_\Gamma^2}{g \cdot \rho_\Gamma^2} \right)^{1/3}$ .

Приведенные выражения позволяют рассчитать характеристики перемешивания для уравнений диффузионной модели (9.78).

### 9.11. Эффективность промышленных градири

1. Тепловой КПД градири на основе промышленных данных.

Средний тепловой КПД градири определяется по выражению:

$$E_\Gamma = \frac{T_{L,\text{н}} - T_{L,\text{к}}}{T_{L,\text{н}} - t_{\text{мт,н}}} \cdot 100. \quad (9.88)$$

Данные об охлаждающей способности промышленных градири приводятся в табл. 9.3–9.6 [4].

Таблица 9.3. Данные градирни с гофротрубами

ДАТА	$T_{LH}$ , °C воды	$T_{LK}$ , °C воды	$T_G$ , °C воздуха	Относительная влажность воздуха, %
2-10.01.03	22	17,7	-20	70–75
2-10.04.03	26	20	5	78–79
2-10.07.03	33	30	28	60–70
2-10.09.03	28	25	15	80–85

Таблица 9.4. Данные градирни с сетчатой насадкой

ДАТА	$T_{LH}$ , °C воды	$T_{LK}$ , °C воды	$T_G$ , °C воздуха	Относительная влажность воздуха, %
2-10.01.03	22	17	-20	70–75
2-10.04.03	26	18	5	78–79
2-10.07.03	30	26	28	60–70
2-10.09.03	28	20	15	80–85

Таблица 9.5. Данные градирни с деревянным решетником

ДАТА	$T_{LH}$ , °C воды	$T_{LK}$ , °C воды	$T_G$ , °C воздуха	Относительная влажность воздуха, %
2-10.01.03	23	17	-20	70–75
2-10.04.03	26	19	5	78–79
2-10.07.03	30	27	28	60–70
2-10.09.03	28	13	15	80–85

Таблица 9.6. Данные градирни с сетчатой призматической насадкой

ДАТА	$T_{LH}$ , °C воды	$T_{LK}$ , °C воды	$T_G$ , °C воздуха	Относительная влажность воздуха, %
2-10.01.03	22	16	-20	70–75
2-10.04.03	26	18	5	78–79
2-10.07.03	30	26	28	60–70
2-10.09.03	28	22	15	80–85

В табл. 9.7 приведены КПД градирен, рассчитанных по данным производства (табл. 9.3–9.6) при одинаковых технических и метеорологических условиях, отличающиеся только типом оросителя.

Таблица 9.7. Тепловой КПД градирен по данным производства

Тип оросителя	2-10.01.03	2-10.04.03	2-10.07.03	2-10.09.03
Гофротрубы	23	20	16	18
Сетчатая насадка	24	23	19	21
Деревянный решетник	25	27	20	22
Сетчатая призматическая насадка	24	22	18	20

Высота блоков насадки – 1,8 метра;  
 производительность по воде – 2700 м<sup>3</sup>/ч;  
 производительность по воздуху – 275000 м<sup>3</sup>/ч.

## 2. Локальная тепловая эффективность верхней зоны градирни.

В приближенных расчетах эффективность теплообменного процесса можно вычислить по одномерной модели переноса. Выполним расчет для двух крайних случаев:

Полное перемешивание в сплошной (газовой) фазе ( $Pe_{\Gamma} \rightarrow 0$ )

$$E_t = \frac{N_{ог}}{1 + N_{ог}} \cdot 100\% . \quad (9.89)$$

Полное вытеснение ( $Pe_{\Gamma} \rightarrow \infty$ )

$$E_t = 1 - \exp(-N_{ог}) \cdot 100\% , \quad (9.90)$$

где  $N_{ог}$  – общее число единиц переноса в газовой фазе;  $Pe_{\Gamma}$  - число Пекле.

Значение  $N_{ог}$  зависит от коэффициента теплопередачи  $K_{ог}$ , площади межфазной поверхности и расхода фаз. Так как основное сопротивление теплопередаче (до 90%) сосредоточено в газовой фазе, значение  $K_{ог} \approx \alpha_{\Gamma}$ . Коэффициент теплоотдачи от капель найдем по известной формуле:

$$\text{Nu}_\Gamma = 2 + 0,55 \cdot \text{Re}_\kappa^{1/2} \cdot \text{Pr}_\Gamma^{1/3}. \quad (9.91)$$

Например, для градирни при  $\text{Re}_\kappa=1609$  и  $\text{Pr}_\Gamma \approx 1$ , получим  $\text{Nu}_\Gamma=22,5$  и коэффициент;

$$\alpha_\Gamma = \frac{\text{Nu}_\Gamma \cdot \lambda}{2 \cdot R_\kappa}, \quad (9.92)$$

где  $\text{Nu}_\Gamma$  – число Нуссельта;  $\text{Pr}_\Gamma$  – число Прандтля;  $\lambda$  – теплопроводность воздуха.

Коэффициент теплоотдачи в газовой фазе блоков оросителей вычислим по критериальному уравнению [33]:

$$\text{Nu}_\Gamma = 0,023 \cdot \text{Re}_\Gamma^{0,8} \cdot \text{Pr}_\Gamma^{0,4}. \quad (9.93)$$

Например, при  $\text{Re}_\Gamma=506$ , получим  $\text{Nu}_\Gamma=3,3$ .

При известном значении КПД по газовой фазе эффективность теплообмена по жидкой фазе можно оценить из приближенного соотношения:

$$\frac{1}{E_\Gamma} - 1 \approx \left( \frac{1}{E_{\text{ж}}} - 1 \right) \cdot \frac{L \cdot c_{p\text{ж}}}{G \cdot c_{p\Gamma}}, \quad (9.94)$$

где  $L$ ,  $G$  – массовые расходы жидкой и газовой фаз;  $c_{p\text{ж}}$ ,  $c_{p\Gamma}$  – теплоемкости.

Расчеты по вышеприведенным зависимостям при условии полного смешения дают значения теплового КПД верхней зоны в пределах  $E_{\text{ж}1} \approx 3,2\%$  и в нижней  $E_{\text{ж}2} \approx 8,2\%$ . Значение  $E_{\text{ж}1}$  небольшое, что характерно для полых распыливающих аппаратов при относительно небольших скоростях взаимодействия фаз.

При известной эффективности теплообмена  $E_{\text{ж}}$  можно вычислить конечную температуру охлаждаемой воды:

$$t = t_{\text{н}} - E_{\text{ж}} \cdot (t_{\text{н}} - t_{\text{мт,н}}). \quad (9.95)$$

3. Расчет эффективности теплообмена на основе решения дифференциальных уравнений переноса.

Результаты теплового расчета работы градирни по данным проекта с различными типами блоков оросителей приведены в таблице 9.8.

Таблица 9.8. Результаты расчета теплового КПД градирни

Тип насадки	Температура воды на входе в градирню, °С	Температура воды на выходе из градирни, °С	Температура воздуха на входе в градирню, °С	Температура воздуха на выходе из градирни, °С	Тепловой КПД по жидкой фазе, %
Гофрированные полиэтиленовые трубки $a_v=52 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,95 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	34,72	19,9	32,94	21
Деревянные прямоугольные бруски, №1 $a_v=28,56 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,86 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	33,9	19,9	37,0	24,5
Деревянные прямоугольные бруски, №2 $a_v=6,11 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,96 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	33,27	19,9	37,4	27
Деревянные треугольные бруски $a_v=4,7 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,97 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	33,1	19,9	36,9	27,7
Волнистые асбестоцементные листы $a_v=12,32 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , $V_{CB}=0,95 \text{ м}^3/\text{м}^3$	40	33,87	19,9	37,72	24

Высота блоков оросителей – 3 метра;

Производительность по воде –  $2700 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

Производительность по воздуху –  $275000 \text{ м}^3/\text{ч}$ .



Из таблицы следует, что наиболее эффективно градирня работает с блоками оросителей из деревянных треугольных брусков. Расчет выполнялся при условии равномерного распределения жидкой фазы по рабочему объему градирни. Профиль скорости воздуха находился из решения уравнений движения.

Известно [1, 63], что гидродинамические неоднородности, вызванные дефектами монтажа, конструкции, концевыми неравномерностями и другими факторами, могут значительно снижать эффективность теплообменного процесса. Поэтому, на основе математической модели выполнен расчет тепловой эффективности градирни при различных гидродинамических неоднородностях. Установлено, что неравномерное распределение потока воздуха по сечению градирни вызывает снижение теплового КПД на 20–30%, а неравномерная подача жидкости на 30–50%. Данные неоднородности могут быть обусловлены как концевыми неравномерностями, так и различным гидравлическим сопротивлением рабочих зон градирни.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что контактные элементы, изготовленные из деревянных брусков имеют наиболее высокий КПД, однако, деревянные бруски в процессе работы быстро разрушаются, что является их существенным недостатком и ограничивает их применение. Происходит это потому, что древесина чувствительна к химическому и биологическому воздействию.

На сегодняшний день насадки из пластмассы являются одним из наиболее прогрессивных и распространенных типов. Пластмасса противостоит химическому воздействию многих растворов, кислот, щелочей и солей, что выгодно отличает ее от древесины, однако она хуже смачивается.

В таблице 9.9 даны результаты моделирования охлаждающей способности промышленной градирни СК-400 площадью  $380 \text{ м}^2$  с различными типами блоков насадки ( $\Gamma=8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ ,  $V_{\Gamma}=2,08 \text{ м/с}$ ,  $t_{\text{мт,н}}=19 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{н}}=35 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Таблица 9.9. Результаты моделирования охлаждающей способности промышленной градирни

Тип насадки	Расчетная температура воды на выходе из градирни, °С	Экспериментальная температура воды на выходе из градирни, °С	Экспериментальная температура воздуха на входе в градирню, °С	Высота слоя блоков насадки, м	Тепловой КПД по жидкой фазе, %
ПР50	29,6	26,5	24,5	1,05	53,1
Бальке-Дюрр	28,9	26,5	24,5	1,29	53,1
ТПВВ	29,3	26,5	24,5	1,4	53,1
Трубчатый, Ø 44 (гофротрубы витые)	29,2	26,5	24,5	1,84	53,1
Деревянные капельно-пленочный	29,1	26,5	24,5	3,09	53,1
Асбестоцементный	29,2	26,5	24,5	1,82	53,1

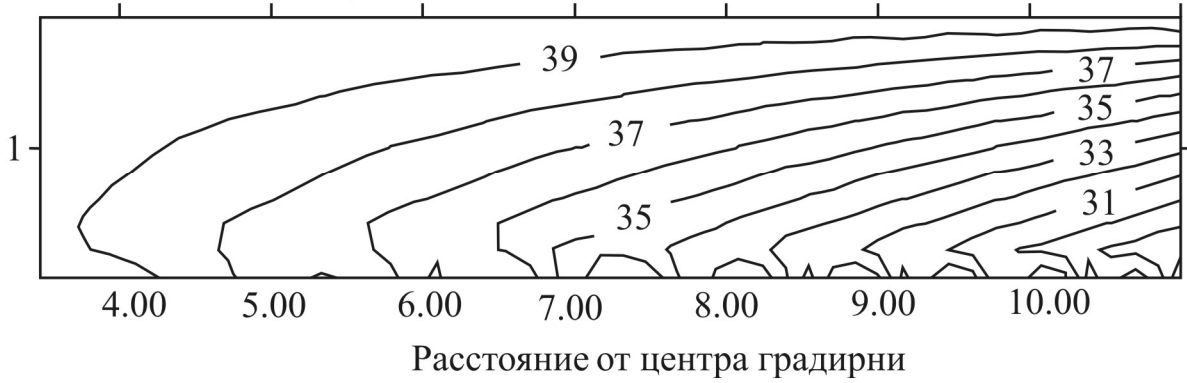
Как видно из таблицы 9.9, пластмассовые оросители имеют практически одинаковую охлаждающую способность при равных гидравлических нагрузках, скорости воздуха, температуре нагретой воды и метеорологических факторах (чем меньше требующаяся высота насадки, тем выше ее охлаждающая способность).

На основании разработанных алгоритмов расчета, реализованных на ЭВМ, проведено моделирование работы промышленной градирни [57].

В случае использования гофротруб Ø63 см получены профили температур (рис. 9.10) и графики распределения скорости воздуха и давления по зонам градирни (рис. 9.11) [57].

Параметры на входе в градирню: высота слоя насадки 1,8; скорость воздуха 0,8 м/с; плотность орошения  $7 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ; температура газа на входе  $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; относительная влажность воздуха 57%; температура воды на входе  $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Температура на выходе расчетная  $28,2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Высота слоя насадки, м



Высота слоя насадки, м

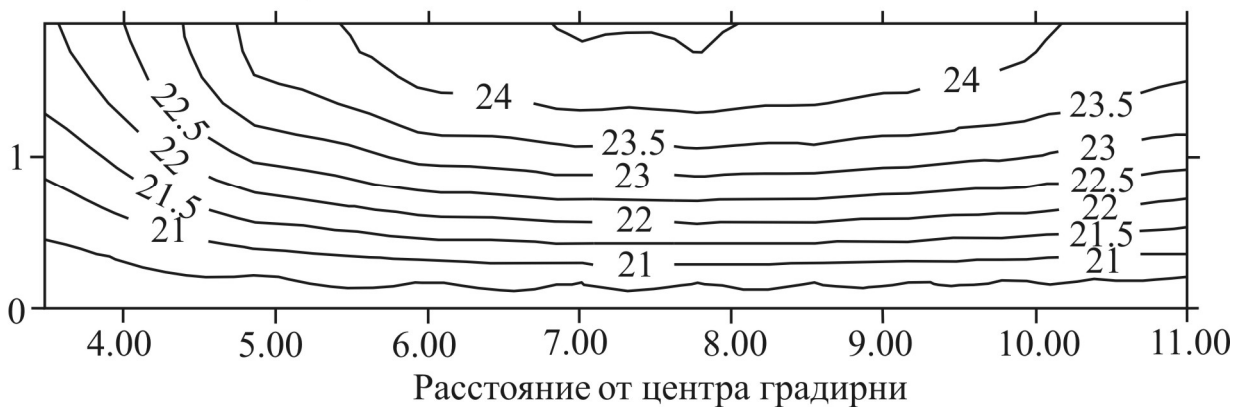


Рис. 9.10. Распределение полей температур по зонам градирни: а) распределение поля температур воды; б) распределение поля температур воздуха

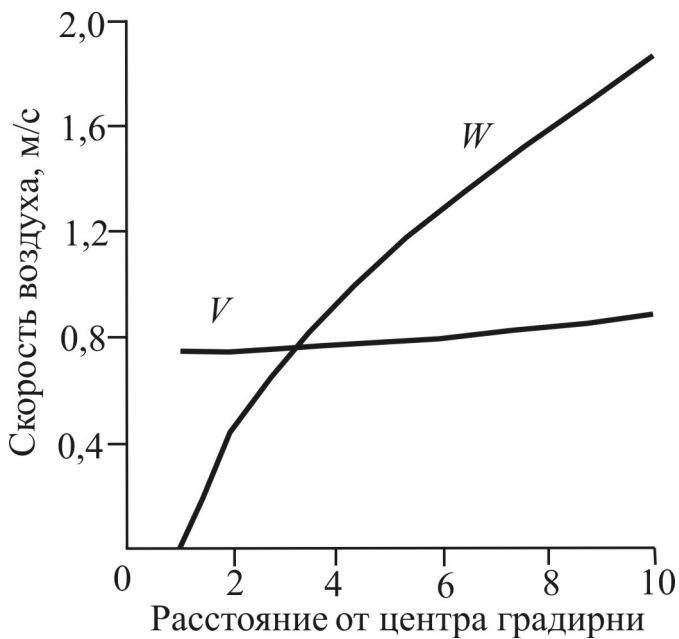


Рис. 9.11. Графики распределения скорости воздуха и давления по зонам градирни

В случае использования сетчатой насадки получены профили температур (рис. 9.12) и графики распределения скорости воздуха и давления по зонам градирни (рис. 9.13) [57].

Параметры на входе в градирню: высота слоя насадки 1,8; скорость воздуха 0,8 м/с плотность орошения  $7 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ; температура газа на входе  $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; относительная влажность воздуха 57%; температура воды на входе  $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Температура на выходе расчетная  $29,7 \text{ }^\circ\text{C}$ .

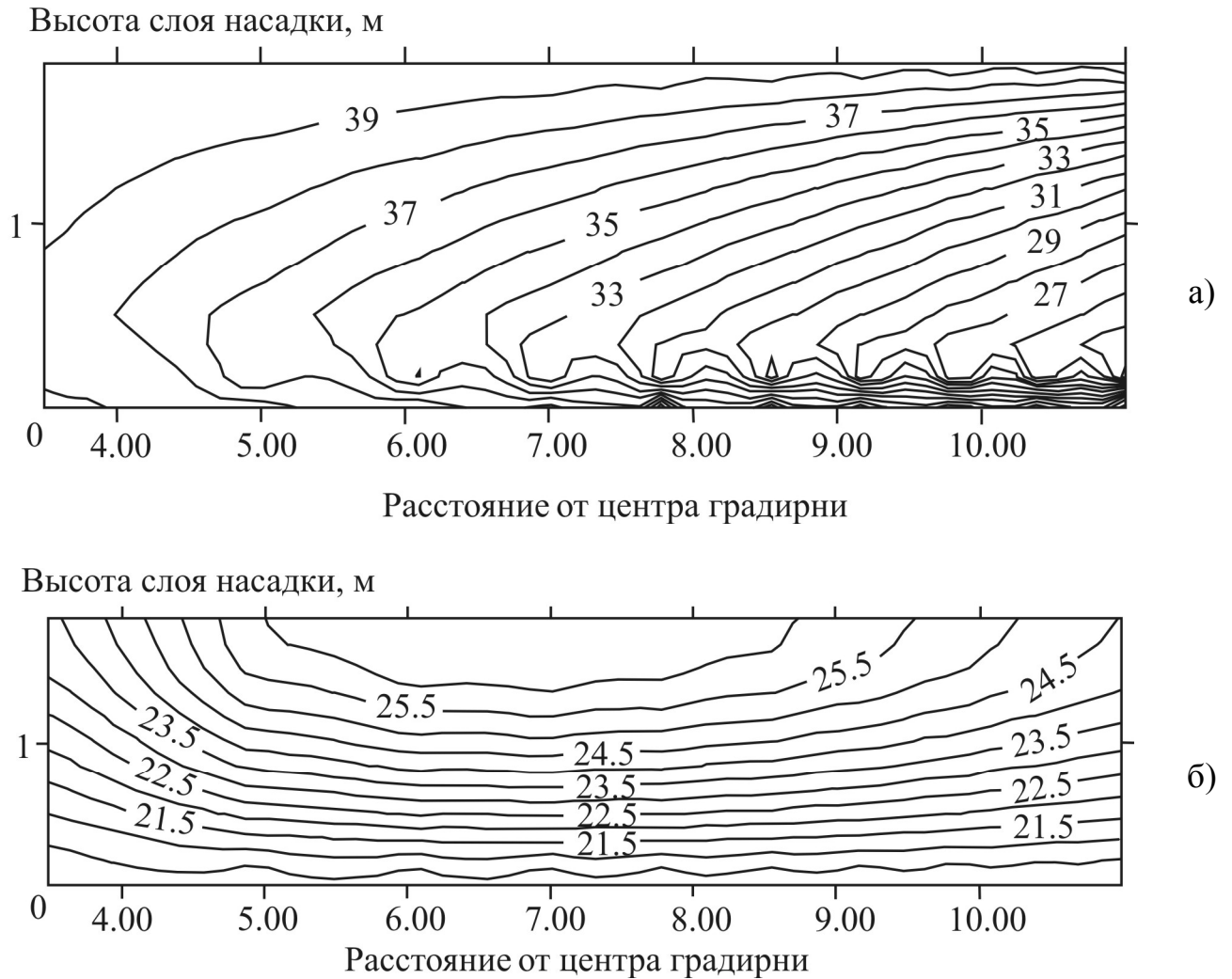


Рис. 9.12. Распределение полей температур по зонам градирни: а) распределение поля температур воды, б) распределение поля температур воздуха

Таким образом, замена гофротруб на сетчатую насадку позволяет увеличить эффективность охлаждения примерно на 10%.

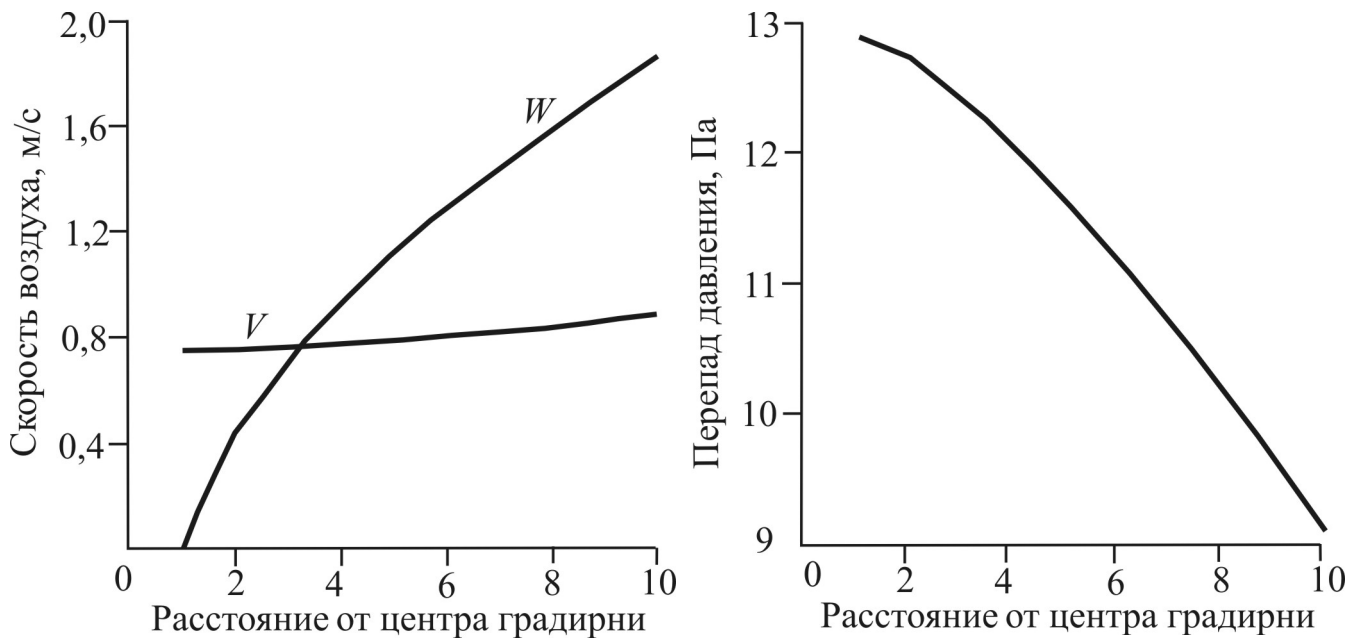


Рис. 9.13. Графики распределения скорости воздуха и давления по зонам градирни

Анализ распределения газового потока в слое насадки промышленных градирен показывает, что существует неравномерность распределения профиля скорости по сечению градирни, что приводит к снижению испарительного охлаждения. Поэтому рассмотрим случай, когда высота насадки плавно увеличивается от центра градирни к стенке (от 1,2 м до 2,4 м).

Увеличение высоты слоя насадки приведет к увеличению сопротивления зон около стенки, и соответственно приведет к перераспределению и выравниванию потока газа в сечении градирни (рис. 9.16).

Получены профили температур (рис. 9.14) и графики распределения скорости воздуха и давления по зонам градирни (рис. 9.15) [57].

Параметры на входе в градирню: высота слоя насадки увеличивается от центра градирни к стенке (от 1,2 м до 2,4 м); скорость воздуха 0,8 м/с плотность орошения  $7 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ; температура газа на входе  $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; относительная влажность воздуха 57%; температура воды на входе  $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Температура на выходе расчетная  $26,3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

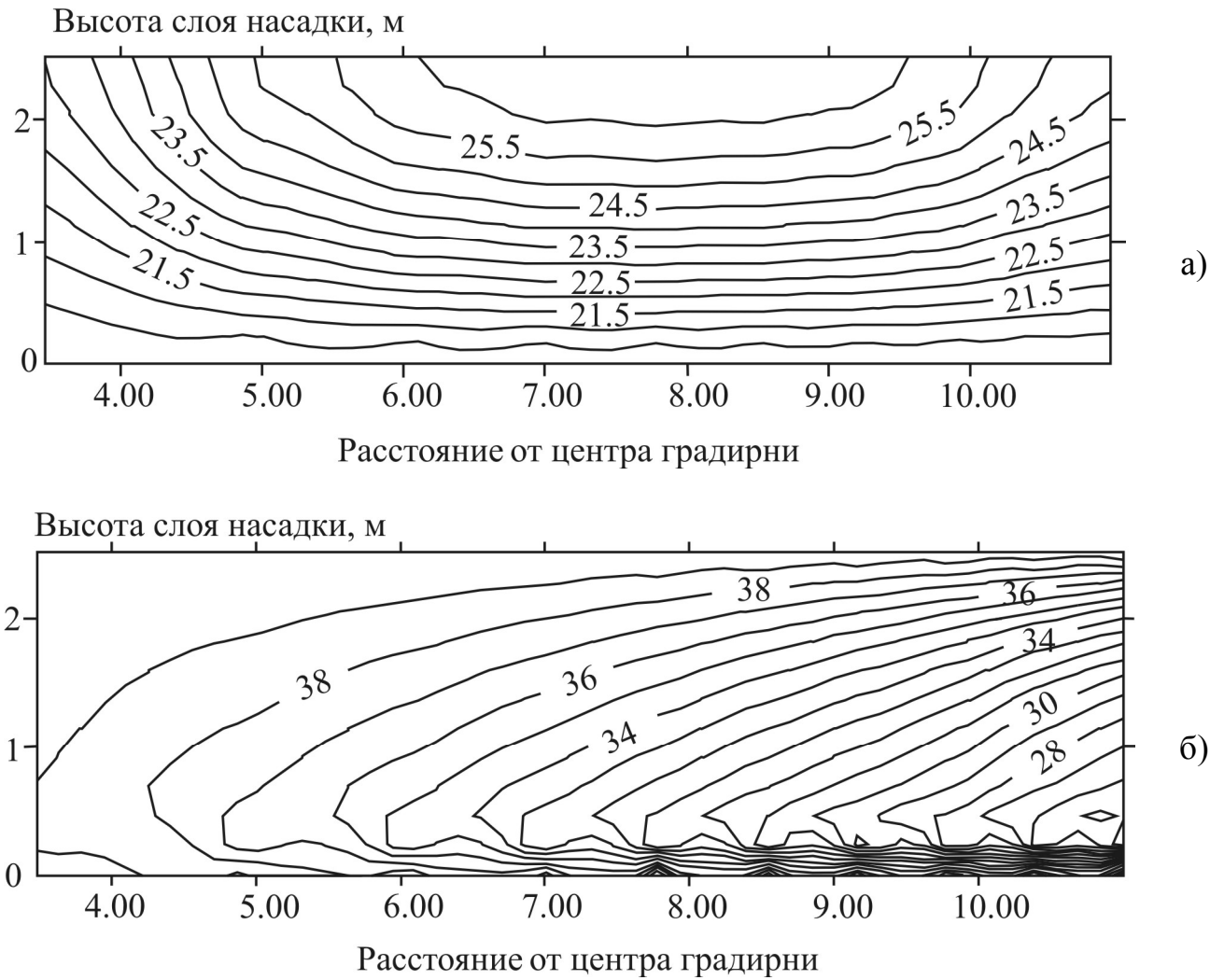


Рис. 9.14. Распределение полей температур по зонам градирни: а) распределение поля температур воздуха, б) распределение поля температур воды

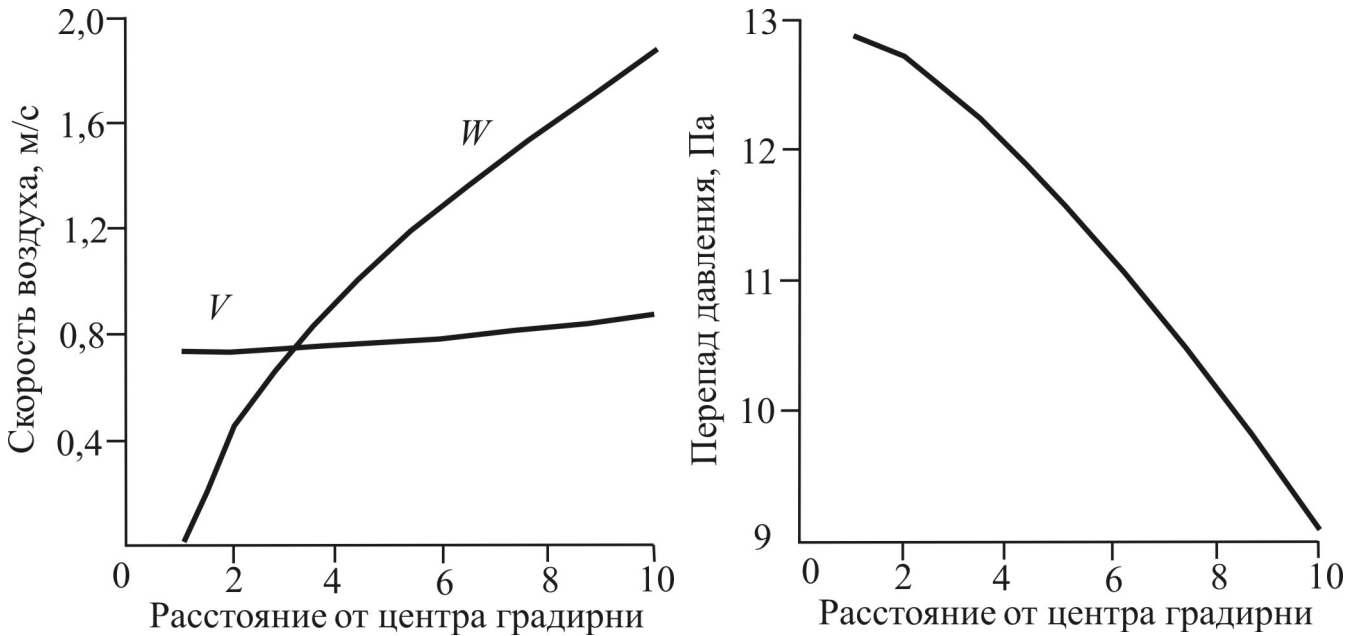


Рис. 9.15. Графики распределения скорости воздуха и давления по зонам градирни

То есть неравномерное расположение слоя насадки позволяет улучшить процесс испарительного охлаждения воды в градирне на 11%.

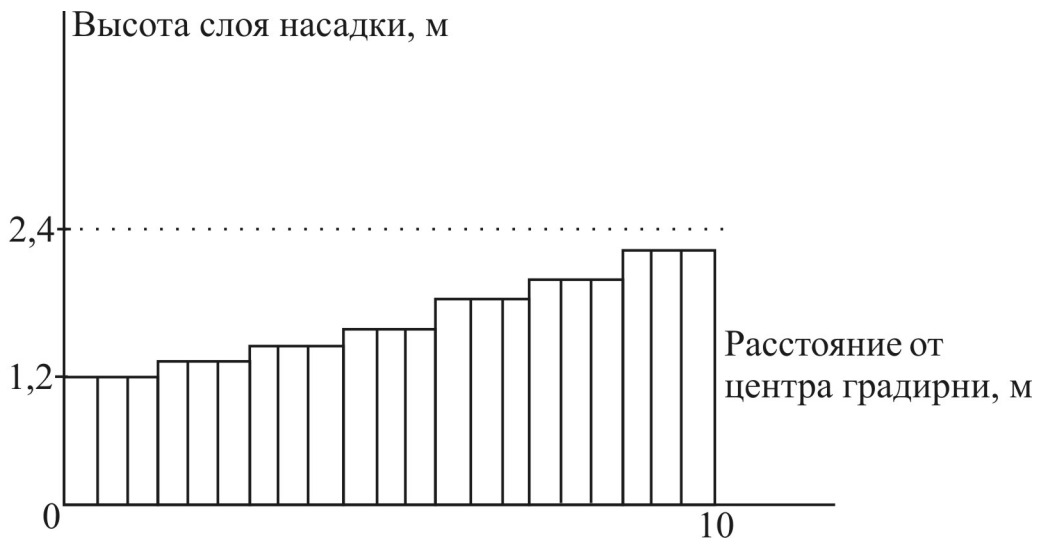


Рис. 9.16. Расположение блоков насадок в градирне (вариант реконструкции)

### *Диагностика работы градирен*

#### 1. Влияние скорости воздуха.

При лимитирующем сопротивлении процессам переноса газовой фазы скорость движения воздуха существенно влияет на тепло- и массоотдачу от капель воды.

Выполненные в данной работе расчеты показывают, что объемные коэффициенты тепло и массоотдачи имеют значительную зависимость от скорости газа. Эта зависимость имеет вид:

$$\alpha_{\Gamma} a_{\nu} \approx \beta_{Vx} a_{\nu} \approx W_{\Gamma}^{0,7...0,9}. \quad (9.96)$$

При увеличении скорости воздуха в два раза тепловой КПД градирни увеличивается на ~30%.

## 2. Влияние конструкции блоков насадки.

Расчеты на основе известных полуэмпирических уравнений, а также применение математического моделирования показывают, что наиболее эффективна конструкция блоков насадки из деревянных брусков. Тепловой КПД градирни в этих случаях составляет 24–27% и более (в летнее время).

## 3. Влияние неравномерности распределения фаз.

При условии равномерного распределения фаз тепловой КПД градирни с блоками насадки из полиэтиленовых труб должен составлять  $E_{\text{ж}}=25\%$ , что обеспечивает охлаждение воды с  $T_{\text{н}}=35^{\circ}\text{C}$  до  $T_{\text{к}}=28^{\circ}\text{C}$  при температуре окружающего воздуха  $20^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности 57%. Однако, в реальных условиях работы промышленных аппаратов большого диаметра всегда существуют гидродинамические неоднородности (масштабные эффекты), которые могут существенно снижать эффективность проводимого процесса.

Расчеты показывают, что неравномерности распределения воздуха и воды уменьшают тепловой КПД на 50–70%. Следовательно, при проектировании или реконструкции градирен необходимо учитывать и устранять эти нежелательные эффекты.

Из теории масштабного перехода следуют основные способы, снижающие неравномерности [1, 63]:

- выравнивание поля скоростей на входе в аппарат с помощью распределителя фаз;
- оптимизация режима работы аппарата;
- ограничения размеров, обуславливающих масштаб турбулентности и циркуляционных контуров;
- ограничение возможной длины байпасов;
- устранение дефектов конструкции и монтажа, приводящих к байпасным потокам и усилению обратного перемешивания.



**Литература к девятой главе**

1. **Дьяконов С.Г.** Теоретические основы и моделирование процессов разделения веществ / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1993.
2. **Дьяконов С.Г.** Моделирование массотеплопереноса в промышленных аппаратах на основе исследования лабораторного макета / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев // Теоретические основы химической технологии. – 1993. – Т.27. – №1. – С. 4.
3. **Лаптев А.Г.** Моделирование элементарных актов переноса в двухфазных средах и определение эффективности массо- и теплообмена в промышленных колонных аппаратах. Дис. ... д-ра техн. наук. / А.Г. Лаптев, – Казань: КХТИ, 1995.
4. **Лаптев А.Г.** Устройство и расчет промышленных градирен / А.Г. Лаптев, И.А. Ведьгаева. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2004.
5. **Фарахов М.И.** Энергосберегающие модернизации установок на предприятиях нефтегазохимического комплекса / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев, Н.Г. Минеев // Химическая техника. – 2008. – №12. – С.4-7.
6. **Дьяконов С.Г.** Сопряженное физическое и математическое моделирование промышленных аппаратов / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, В.В. Кафаров // ДАН СССР. – 1985. – Т.282. – №5. – С. 1195–1199.
7. **Дьяконов С.Г.** Сопряженное физическое и математическое моделирование в задачах проектирования промышленных аппаратов / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, В.В. Кафаров // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59. – №9. – С. 1927–1933.
8. **Дьяконов С.Г.** Моделирование процессов разделения на контактных устройствах промышленных колонн / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т.66. – №1. – С.92–103.
9. **Дьяконов С.Г.** Повышение эффективности процессов разделения в массообменных тарельчатых колоннах / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев, В.А. Данилов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1992. – Т.35. – №11. – С. 120–124.
10. **Дьяконов С.Г.** Определение объемных коэффициентов теплоотдачи в барботажном слое по математической модели / С.Г. Дьяконов, А.Г. Лаптев // Массообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 1991. – С. 7–11.
11. **Дьяконов С.Г.** Математическое моделирование массопереноса в промышленных экстракторах на основе исследования лабораторного макета / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев, О.В. Зайкова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1994. – Т.37. – № 3. – С.98–104.

12. **Лаптев А.Г.** Двухмерная модель процессов переноса на барботажной тарелке при многокомпонентной ректификации / А.Г. Лаптев, В.А. Данилов // Инженерно-физический журнал – 2003. – Т.76. – № 4. – С. 66-72.

13. **Лаптев А.Г.** Основы расчета и модернизация теплообменных установок в нефтехимии / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, Н.Г. Минеев. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010.

14. **Лаптев А.Г.** Теоретические основы и модернизация аппаратов химической технологии. Повышение эффективности процессов и энергосбережение / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, Н.Г. Минеев. – Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.

15. **Дьяконов С.Г.** Определение параметров комбинированных моделей структуры потока вариационным методом / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, Ф.А. Абдулкашاپова // Теоретические основы химической технологии. – 1992. – Т.26. – №6. – С. 771–778.

16. **Лаптев А.Г.** Проектирование и модернизация аппаратов разделения в нефте- и газопереработке / А.Г. Лаптев, Н.Г. Минеев, П.А. Мальковский. – Казань: Печатный двор, 2002.

17. **Дьяконов С.Г.** Обобщение гидродинамической аналогии на градиентные потоки / С.Г. Дьяконов, А.Г. Лаптев // Теоретические основы химической технологии. – 1998. – Т. 3. – № 3. – С.229–236.

18. **Фарахов М.И.** Энергоэффективное оборудование разделения и очистки веществ в химической технологии / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев // Вестник КГТУ. – 2011. – № 9. – С.152–158.

19. **Кафаров В.В.** Основы массопередачи / В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1979.

20. **Нигматулин Р.И.** Динамика многофазных сред. Ч. I. / Р.И. Нигматулин. – М.: Наука, 1987.

21. **Лаптев А.Г.** Модели теплообмена в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, Т.М. Фарахов, М.М. Башаров // Труды Академэнерго. – 2012. – №1. – С. 57–70.

22. **Лаптев А.Г.** Методы интенсификации и моделирования теплообменных процессов. Учебно-справочное пособие / А.Г. Лаптев, Н.А. Николаев, М.М. Башаров. – М.: Теплотехник, 2011.

23. **Лаптев А.Г.** Математическая модель процесса испарительного охлаждения воды в вентиляторной градирне / А.Г. Лаптев, В.А. Данилов, И.А. Ведьгаева // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2001. – №11–12. – С. 113–122.

24. **Лаптев А.Г.** Математическая модель процессов переноса в насадочном слое / А.Г. Лаптев, В.А. Данилов, И.А. Ведьгаева //

Математические методы в технике и технологиях: Сб. тр. XV междунар. науч. конф. – Тамбов, 2002. – т. 10. – С. 80–81.

25. **Ведьгаева И.А.** Математическое моделирование, исследование и повышение эффективной работы промышленных градилен с сетчатой насадкой. Дис. ... канд. техн. наук. / И.А. Ведьгаева, – Казань: КГЭУ, 2003.

26. **Лаптев А.Г.** Модели переноса и эффективность жидкостной экстракции / А.Г. Лаптев – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005.

27. **Фарфаровский Б.С.** Охладители циркуляционной воды тепловых электростанций / Б.С. Фарфаровский, В.Б. Фарфаровский. – Л.: Энергия, 1972.

28. **Кучеренко Д.И.** Обратное водоснабжение (Системы водяного охлаждения) / Д.И. Кучеренко, В.А. Гладков. – М.: Стройиздат, 1980.

29. **Markatos N.C.** Mathematical modelling of single and two-phase flow problems in the process industries / N.C. Markatos // *Revue de l'Institut Frangais du Pe'trole*, 1993. – v.48. – № 6. – P. 631–662.

30. **Дьяконов С.Г.** Модель массоотдачи в барботажном слое на основе концепции активного входного участка / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев // *ТОХТ*. – 1991. – Т.25. – № 6. С.783–795.

31. **Дьяконов С.Г.** Модель переноса в барботажном слое на контактных устройствах промышленных аппаратов / С.Г. Дьяконов, В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев. // *Массообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр.* – Казань, 1988. – С. 8–25.

32. **Александров И.А.** Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей / И.А. Александров. – М.: Химия, 1975.

33. **Рамм В.М.** Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976.

34. **Billet R.** Packed towers in processing and enviropmental technology / R. Billet. – VCH. – New York, 1995.

35. **Лаптев А.Г.** Определение объемных коэффициентов массоотдачи в газо (паро) жидкостном слое на промышленных контактных устройствах при масштабном переходе (ситчатые и струйные тарелки) / А.Г. Лаптев, В.И. Елизаров, С.Г. Дьяконов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 1991. – Т.34. – № 6. – С.97–101.

36. **Елизаров В.И.** Математическое моделирование объемных коэффициентов массоотдачи на контактных устройствах с учетом неравномерности распределения фаз в газо (паро) жидкостном слое / В.И. Елизаров, А.Г. Лаптев // *Массообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр.* – Казань, 1990. – С. 4–8.

37. **Deen N.G.** Numerical Simulation of the Gas-Liquid Flow in a Cross-sectioned Bubble Column / N.G. Deen, T. Solberg, B.H. Hjertager // *14th Int. Congr. of Chem. and Process Eng. Praha, Aug.* – 2000. – P. 1–18.

38. **Лойцянский Л.Г.** Механика жидкости и газа / Л.Г. Лойцянский. – М.: Наука, 1987 г.
39. **Протодяконов И.О.** Гидромеханические основы процессов химической технологии: Учебное пособие для вузов / И.О. Протодяконов, Ю.Г. Чесноков. – Л.: Химия, 1987.
40. **Лаптев А.Г.** Очистка газов от аэрозольных частиц сепараторами с насадками / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, Р.Ф. Миндубаев. – Казань: Печатный двор, 2003.
41. **Лаптев А.Г.** Аналогия переноса импульса, массы и теплоты в насадочных элементах градирен / А.Г. Лаптев, М.В. Саитбаталов // Проблемы энергетики. Известия вузов. – 2009. – № 1–2. – С. 140–144.
42. **Флетчер К.** Вычислительные методы в динамике жидкостей / К. Флетчер – М.: Мир, 1991.
43. **Белоцерковский О.М.** Метод расщепления в применении к решению задач динамики вязкой несжимаемой жидкости / О.М. Белоцерковский, В.А. Гушин, В.В. Щенников // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. – 1975. – Т. 15. – № 1. – С.197–207.
44. **Померанец М.В.** Вычисление полей скоростей и давления в массотеплообменных аппаратах при наличии гидродинамических неравномерностей / М.В. Померанец, В.А. Данилов, А.Г. Лаптев // Массообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 1995. – С. 36–41.
45. **Берман Л.Д.** Испарительное охлаждение циркуляционной воды / Л.Д. Берман. – М.: Госэнергоиздат, 1960.
46. **Скобло А.И.** Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / А.И. Скобло, И.А. Трегубова, Ю.К. Молоканов. – М.: Химия, 1982.
47. **Коган В.Б.** Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1977.
48. **Мамейков З.К.** Массообмен при испарении капель в воздух при испарении капель в воздух в колонне распылительного типа / З.К. Мамейков, Н.А. Малофеев, В.А. Малюсов // Теоретические основы химической технологии. – 1984. – Т.18. – № 5. – С. 669–673.
49. **Мамейков З.К.** Исследование массообмена в процессе испарения капель в воздух в режиме противотока фаз / З.К. Мамейков, Н.А. Малофеев, В.А. Малюсов // Теоретические основы химической технологии. – 1984. – № 3. – С. 297–303.
50. **Броунштейн Б.И.** Гидродинамика, массо – и теплообмен в колонных аппаратах / Б.И. Броунштейн, В.В. Щеглов – Л.: Химия, 1988.

51. Пленочная тепло и массообменная аппаратура. / Под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1988.
52. **Жаворонков Н.М.** Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах / Н.М. Жаворонков. – М.: Советская наука, 1944.
53. **Жаворонков Н.М.** Количество жидкости, удерживаемой на орошаемой неупорядоченной насадке / Н.М. Жаворонков // Химическая промышленность. – 1949. – № 10. – С. 298–301.
54. **Жаворонков Н.М.** Количество жидкости, находящейся при работе в насадках абсорбционных колонн / Н.М. Жаворонков, И.А. Гильденблат, В.М. Рамм // Химическое машиностроение. – 1960. – №5. – С 13–16.
55. **Жаворонков Н.М.** Гидравлическое сопротивление орошаемых неупорядоченных насадок / Н.М. Жаворонков // Химическая промышленность. – 1948. – № 10. – С.294–300.
56. **Гладков В.А.** Вентиляторные градирни (расчет и проектирование) / В.А. Гладков, Ю.И. Арефьев, Р.А. Барменков. – Госстройиздат, 1964.
57. **Вишнякова И.В.** Моделирование процесса охлаждения оборотной воды и реконструкция промышленных градирен. Дис... канд. техн. наук. / И.В. Вишнякова. – Казань. КГТУ, 2000.
58. **Гладков В.А.** Вентиляторные градирни / В.А. Гладков, Ю.И. Арефьев, В.С. Пономаренко. – М.: Стройиздат, 1976.
59. **Лаптев А.Г.** Анализ эффективности работы водо-охладительных устройств (вентиляторных градирен) / А.Г. Лаптев, В.А. Данилов, И.В. Вишнякова // Массообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 1998. – С.8–25.
60. **Холпанов Л.П.** Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела / Л.П. Холпанов, В.Я. Шкадов. – М.: Наука, 1990.
61. **Лаптев А.Г.** Моделирование массотеплоотдачи в турбулентной пленке / А.Г. Лаптев, С.Г. Дьяконов // Массообменные процессы и аппараты химической технологии: Межвуз. тематич. сб. науч. тр. – Казань, 1992. – С.12–15.
62. **Лаптев А.Г.** Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов / А.Г. Лаптев. – Казань: Изд-во Казан ун-та, 2007.
63. Масштабный переход в химической технологии: разработка промышленных аппаратов методом гидродинамического моделирования / А.М. Розен, Е.И. Мартюшин, В.М. Олевский [и др.] / Под ред. А.М. Розена. – М.: Химия, 1980.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	3
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> (А.Г. Лаптев) .....	4
<b>ГЛАВА 1.</b>	
<b>ТОНКОСЛОЙНЫЕ ОТСТОЙНИКИ:</b>	
<b>КОНСТРУКЦИИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ</b> (М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев) .	30
1.1. Тонкослойные отстойники .....	30
1.2. Модель многоскоростного континуума .....	35
1.3. Уравнения для эмульсий (бесстолкновительная модель) .....	40
1.4. Численное исследование структуры потока и модернизация гравитационных отстойников .....	45
Литература к первой главе. ....	53
<b>ГЛАВА 2.</b>	
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ</b>	
<b>ТУРБУЛЕНТНОГО ПЕРЕНОСА ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ</b>	
<b>В ЖИДКОСТЯХ</b> (А.Г. Лаптев, М.М. Башаров) .....	56
2.1. Оценка размеров частиц .....	56
2.2. Коэффициенты турбулентного переноса .....	64
2.3. Турбулентная миграция .....	68
2.4. Эффективность сепарации .....	70
2.5. Осаждение в трубах .....	72
2.6. Осаждение дисперсной фазы в отстойниках .....	74
2.7. Разделение в гидроциклоне .....	76
Выводы .....	79
Литература ко второй главе. ....	80
<b>ГЛАВА 3.</b>	
<b>РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ</b>	
<b>УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ</b>	
<b>НА ТЭС</b> (Л.А. Николаева, Е.Н. Бородай) .....	82
3.1. Использование шлама ХВО для очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов .....	84
3.2. Экспериментальное исследование свойств шлама ХВО .....	105

3.3. Математическая модель процесса адсорбции нефтепродуктов шламом ХВО . . . . .	131
3.4. Результаты расчета основных характеристик технологического оборудования, экономического и экологического эффекта . . . . .	139
Выводы . . . . .	152
Литература к третьей главе. . . . .	152

#### **ГЛАВА 4.**

##### **КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОРФА**

<b>НА ТЭС (Н.К. Лаптедутьче, Е.С. Сергеева) . . . . .</b>	<b>153</b>
---	------------

4.1. Природа, запасы и комплексное использование торфа в народном хозяйстве . . . . .	153
4.2. Определение содержания нефтепродуктов в сточных водах . . . . .	167
4.3. Оценка эффективности торфа как сорбента нефтепродуктов . . . . .	173
4.4. Построения изотермы адсорбции . . . . .	177
4.5. Разработка модернизированной технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов на примере Казанской ТЭЦ-1 . . . . .	181
4.6. Выбор котла и расчет горелочного устройства, пригодного для сжигания отработанного сорбента . . . . .	183
Выводы . . . . .	188
Литература к четвертой главе. . . . .	188

#### **ГЛАВА 5.**

##### **РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

##### **ЭЛЕКТРООБРАБОТКИ ВОДЫ**

<b>ДЛЯ МИНИ-ТЭЦ (Е.О. Шинкевич, Ю.М. Демидова) . . . . .</b>	<b>192</b>
--	------------

5.1. Сущность метода диафрагменного электролиза . . . . .	192
5.2. Постановка эксперимента . . . . .	194
5.3. Описание работы экспериментальных установок . . . . .	202
5.4. Расчет характеристик и модернизация схемы водоподготовки на мини-ТЭЦ . . . . .	221
5.5. Разработка технологии электрообработки воды для мини-ТЭЦ . . . . .	229
5.6. Модернизация схемы водоподготовки на типовой мини-ТЭЦ . . . . .	236
5.7. Техничко–экономическая оценка модернизированной и существующей схем подготовки воды на мини-ТЭЦ . . . . .	246
Выводы . . . . .	250
Литература к пятой главе. . . . .	251

**ГЛАВА 6.****УДАЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ВОДЫ  
ИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ****И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ (М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев) . . . . . 255**

6.1. Методы обезвоживания жидких углеводородов . . . . . 256

6.2. Анализ технологической схемы переработки  
нефтегазоконденсатной смеси . . . . . 265

6.3. Разделение ШФЛУ и блок извлечения изо-пентана . . . . . 268

6.4. Вариант модернизации отстойника для выделения свободной  
метанольной воды . . . . . 272

6.5. Технические решения по модернизации отстойников . . . . . 275

Литература к шестой главе. . . . . 282

**ГЛАВА 7.****МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕАЭРАТОРОВ ТЭС****(А.Г. Лаптев, А.Н. Долгов, М.М. Фарахов) . . . . . 284**7.1. Влияние «качества» воды на работу теплоэнергетического  
оборудования . . . . . 284

7.2. Очистка воды от растворенных газов . . . . . 290

7.3. Технология удаления газов в деаэраторах . . . . . 294

7.4. Современные насадки . . . . . 298

7.5. Математическая модель тепломассопереноса в противоточных  
деаэраторах . . . . . 3037.6. Расчет и технические решения по модернизации термического  
деаэратора . . . . . 307

Литература к седьмой главе. . . . . 311

**ГЛАВА 8.****МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И  
АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ УЗЛА  
ОЧИСТКИ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЫ****ПРОМЫВКИ ПИРОГАЗА (М.М. Башаров, Г.Г. Сафина) . . . . . 315**8.1. Описание технологического узла охлаждения пирогаза и очистки  
воды . . . . . 3158.2. Очистка циркуляционной воды от мелкодисперсных и коллоидных  
примесей . . . . . 319

8.3. Минеральные коагулянты, применяемые для гетерокоагуляционной



очистки воды . . . . .	327
8.4. Экспериментальное исследование выделения углеводов из циркуляционной воды и модернизация отстойника . . . . .	341
Литература к восьмой главе. . . . .	345

## **ГЛАВА 9.**

### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ИСПАРИТЕЛЬНОГО**

<b>ОХЛАЖДЕНИЯ ВОДЫ В ГРАДИРНЯХ (А.Г. Лаптев) . . . . .</b>	<b>347</b>
--	------------

9.1. Постановка задачи. . . . .	347
9.2. Модель многоскоростного континуума. . . . .	349
9.3. Двумерная модель процессов переноса в слое насадки. . . . .	352
9.4. Источники массы, тепла и характеристики турбулентного обмена . .	355
9.5. Аналогия переноса импульса, массы и теплоты в насадочных элементах градирен. . . . .	361
9.6. Метод решения системы уравнений переноса. . . . .	366
9.7. Расход воздуха по зонам градирни. . . . .	369
9.8. Расчет гидромеханических характеристик градирен. . . . .	372
9.9. Расчет высоты блоков насадки с различными типами контактных элементов . . . . .	378
9.10. Модели структуры потоков. . . . .	382
9.11. Эффективность промышленных градирен. . . . .	389
Литература к девятой главе. . . . .	401

*Научное издание*

*Лаптев Анатолий Григорьевич  
Фарахов Мансур Инсафович  
Башиаров Марат Миннахматович  
Николаева Лариса Андреевна  
Бородай Екатерина Николаевна  
Лаптедудльче Наталья Константиновна  
Сафина Гульшат Галлямутдиновна  
Сергеева Елена Сергеевна  
Шинкевич Елена Олеговна  
Демидова Юлия Михайловна  
Долгов Антон Николаевич*

**ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ  
ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТЫ  
ОЧИСТКИ ЖИДКОСТЕЙ  
В НЕФТЕХИМИИ И ЭНЕРГЕТИКЕ**

Монография

Печатается в авторской редакции

---

Издательство «Отечество»  
420111, Казань, ул. Лево-Булачная, д. 24

Подписано в печать 10.07.12 Формат 60x80, 1/16  
Печ. л. 25,6. Тираж 500. Заказ № 2507/1.  
Отпечатано с готового оригинала – макета  
в типографии «Вестфалика» (ИП Колесов В.Н.)  
420111, г.Казань, ул. Московская, 22. Тел.: 292-98-92

---