

ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ТРАСЕРІВ ТА ВИДІЛЕННЯ ТВЕРДОГО CaCO_3 В ОБОРОТНИХ СИСТЕМАХ ОХОЛОДЖЕННЯ

В.З.Кочмарський, І.П. Трофимчук, В.В. Куба

Національний університет водного господарства і природокористування,

Фізико-технологічна лабораторія водних систем.

E-mail: v.z.kochmarskii@nuwm.edu.ua

Розглядаються низькотемпературні відкладення, зокрема, твердого CaCO_3 , що є основним компонентом забруднень теплообмінників, а також способи очищення обладнання від відкладень. Для аналізу умов виділення CaCO_3 з оборотних вод сформульовано кінетичні рівняння для розчинних солей (трасерів) та активної концентрації іонів кальцію Ca^{2+} . Показано, що перехідні процеси як для розчинних солей, так і для іонів Ca^{2+} характеризуються добутком фактора $\varphi = G_{\text{жс}}/(G_{\text{жс}} - G_{\text{вн}})$ на період заміщення води в оборотній системі охолодження (ОСО) водою підживлення ($T_{\text{жс}}$), $T = \varphi \cdot T_{\text{жс}}$. Отримана залежність швидкості виділення твердого CaCO_3 від параметрів якості води, режиму роботи ОСО, а також формула для граничної концентрації іонів Ca^{2+} в нестабілізованій оборотній воді. Ці вирази дозволяють визначити заходи щодо зменшення швидкості виділення твердого CaCO_3 та зробити кількісну оцінку їх ефективності.

Ключові слова: оборотна вода, підживлення, продувка, кінетичні рівняння, швидкість виділення, карбонат кальцію, динамічний фактор.

Оборотні системи охолодження електростанцій та промислових підприємств поряд з виконанням своєї прямої функції – охолодження конденсаторів турбін чи інших технологічних теплообмінників – є найдосконалішим інструментом економії найціннішого природного ресурсу – води. На сьогодні використовують три основні типи оборотних систем охолодження, в подальшому ОСО: зі ставками охолодження, градирнями та бризкальними басейнами [1]. Переважно реальні ОСО включають різні комбінації основних типів. Будучи ефективними засобом економії водних ресурсів, ОСО поряд з цим мають специфічні недоліки [1-4]:

- 1) біологічне обростання елементів конструкції ОСО та технологічного тракту;
- 2) залежно від типу ОСО, ступеня концентрування солей та якості води – карбонатні, органічні та сульфатні відкладення на граничних поверхнях, зокрема, теплообміну;
- 3) механічні відкладення грубодисперсних домішок в зонах з малою швидкістю руху води (чаші градирень, збірники бризкальних басейнів, поворотні камери конденсаторів турбін та інших охолоджувачів).

Відкладення різної природи на поверхнях циркуляційного тракту ОСО знижують ефективність охолодження і зменшують економічність функціонування підприємств [1-3]. Підвищення ефективності ОСО досягається різноманітними способами очистки та запобігання відкладенням, основні з яких представлені в табл. 1.

Проте, очистка поверхонь не ефективна у міжремонтний період, оскільки впродовж цього часу відкладення не припиняються з усіма негативними наслідками їх присутності, а застосування засобів протидії відкладенням (окрім кулькової очистки) без належного розуміння суті процесу їх утворення та теоретичної моделі цього явища також часто не дають належного

Таблиця 1. Способи очистки і запобігання відкладенням в ОСО [2, 3]

N п/п	Способи очистки чи запобігання відкладенням	Принцип дії	Запобігають чи очищують від відкладень		
			Зависей	Біологічних	Малорозчинних солей
1.	Відстійники	Седиментація зависей	+	+	-
2.	Сіткові фільтри	Фільтрування від грубо-дисперсних домішок	+	+	-
3.	Продувка ОСО	Розбавлення	+	+	+
4.	Хімічні промивки	Розчинення відкладень мінеральними та органічними кислотами	+	+	+
5.	Кулькова очистка	Витирання відкладень з поверхонь	+	+	+
6.	Гідравлічно-барботаажний	Руйнування відкладень турбулентними пульсаціями і гідродарами	+	+	+
7.	Електрогідравлічний	Руйнування відкладень та ініціювання фазових перетворень (ефект Юткіна)	+	+	+
8.	Термосушка	Руйнування відкладень тепловим ударом	+	+	+
9.	Гідравлічні високонапірні системи типу Хамельман, Атюмат	Механічна очистка високонапірними системами	+	+	+
10.	Гідроабразивна очистка	Механічна очистка по-током води з абразивними суспензіями	+	+	+
11.	Ультразвукова обробка	Руйнування відкладень механічними коливаннями	+	+	+
12.	Електромагнітна обробка	Запобігання відкладенням ініціюванням фазових перетворень	-	+	+
13.	Обробка окиснювачами (хлор, озон) та біоцидами	Знищення мікроорганізмів	-	+	+
14.	Обробка ультрафіолетом	Знищення мікроорганізмів	-	+	+
15.	Катодний захист	Поляризація поверхонь теплообміну	-	+	+
16.	Вапнування	Пом'якшення води	-	+	+
17.	Обробка фосфатами та фосфонатами	Блокування зон росту, стабілізація колоїдної фракції	+	-	+
18.	Обробка плівкоутворюючими амінами (ПАА), зокрема октадециламіном	Утворення на поверхнях теплообміну плівки, що перешкоджає відкладенням	+	+	+
19.	Підкислення	Обмін карбонатної твердості на некарбонатну	-	+	+
20.	Рекарбонізація	Заміщення карбонатів на гідрокарбонати	-	-	+

Проаналізувавши склад забруднень низькотемпературних теплообмінників більш, ніж двадцяти електростанцій, автори [2] дійшли висновку, що основним їх компонентом є карбонат кальцію, див рис. 1. Відповідно, стратегія запобігання низькотемпературним відкладенням повинна ґрунтуватися на аналізі динаміки кальцієвих відкладень, зокрема, вивченні умов за яких з гідрокарбонатної системи виділяється твердий CaCO_3 .

Інтенсивність виділення CaCO_3 в ОСО можна оцінити шляхом одномоментного зіставлення концентрацій добре розчинних солей (трасерів) з концентрацією малорозчинних

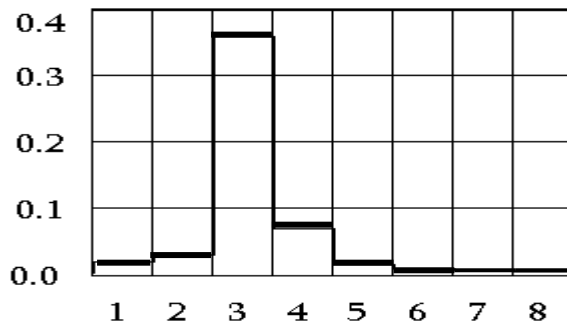


Рис. 1. Відносний склад відкладень на трубках конденсаторів турбін за даними 22-х електростанцій [2]. 1 – SiO_2 , 2 – Fe_2O_3 , 3 – CaCO_3 , 4 – органічні сполуки, 5 – MgCO_3 , 6 – MeSO_4 , 7 – CaO , 8 – P_2O_5 .

(накипінів) [2], оскільки менше, порівняно з трасерами, концентрування накипінів завдячує саме їх виділенню у вигляді твердої фази з охолоджуючої води (ОВ). Загалом таке зіставлення є основою фізико-хімічної та математичної моделі динаміки накипінів в ОСО.

Модель процесу виділення твердої фази CaCO_3 в ОСО, разом з системою моніторингу якості води, повинна бути основою для автоматизації контролю за станом кальцій-карбонатної підсистеми ОВ, тобто за її здатністю до виділення твердого CaCO_3 в процесі стабілізації [4]. Зауважимо, що робочий зразок багатопараметричного аналізатора розроблено у Фізико-технологічній лабораторії водних систем (ФТЛВС) НУВГП [5].

Отже, для прогнозування і управління виділенням твердого CaCO_3 з ОВ необхідно:

- 1) розрахувати концентрацію солей, що не випадають в осад (трасерів);
- 2) проаналізувати динаміку концентрації накипінів в ОВ;
- 3) встановити зв'язок між динамікою трасерів та накипінів, тобто створити математичну модель процесу виділення твердого CaCO_3 з ОВ.

Для аналізу цих питань розглянемо спрощену схему ОСО з градирнею, див. рис. 2.

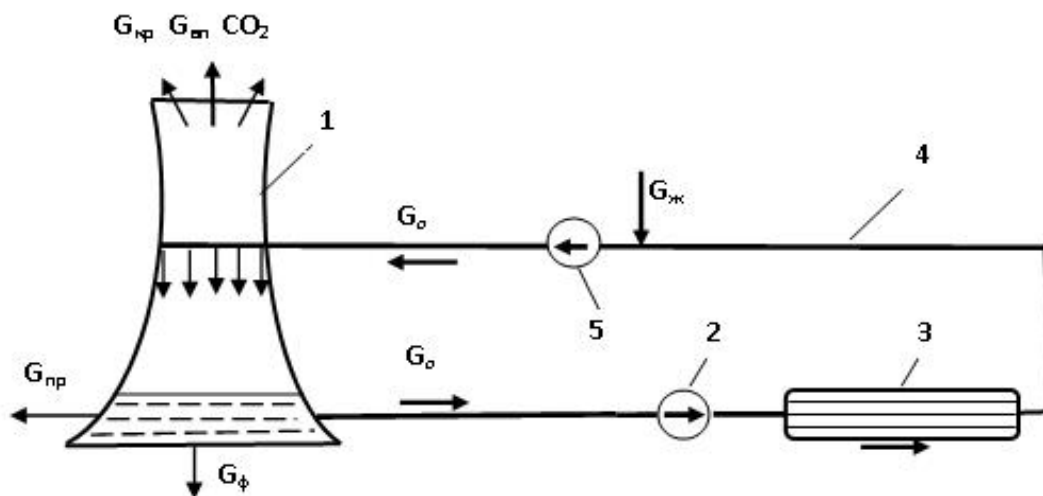


Рис. 2. Спрощена схема оборотної системи охолодження з градирнею.

Вона складається з охолоджувача (градирні, бризкального басейну чи ставка) 1, циркуляційного насоса 2, теплообмінних апаратів 3, системи циркуляційних трубопроводів 4 та насоса градирні 5.

Нагріта в технологічних теплообмінниках вода охолоджується в градирні (бризкальному басейні чи ставі-охолоднику) переважно завдяки випаровуванню і повертається в теплообмінники. Потік води, що випаровується $G_{\text{вп}}$ становить $1.0 \div 1.5\%$ від потоку оборотної води G_0 , а краплинного виносу $G_{\text{крп}} = 0.05 \div 0.5\%$, потік фільтрації $G_{\text{ф}}$ переважно менший від 0.005

Зауважимо, що саме випаровування влітку забезпечує 80-90% розсіювання тепла, яке подається в охолодники, завдяки тому, що 1кг пари виносить ≈ 2.4 МДж теплоти, проте це ж випаровування є причиною концентрування солей в оборотній воді та зв'язаного з цим виділенням твердого CaCO_3 . Крім цього, в градирні відбувається інтенсивне видалення CO_2 , яке суттєво порушує кальцій-гідрокарбонатну рівновагу [6] і через це подачу води підживлення бажано здійснювати в камеру всмоктування насоса градирні.

Переважно вода підживлення має нижчий солеміст, ніж оборотна, тому для його зниження оборотну воду скидають в оточення, поповнюючи систему водою підживлення (продувають ОСО) з витратою $G_{\text{ж}}$. За скиди продувних вод підприємствам доводиться платити, особливо при перевищенні ГДС, тому пошук способів мінімізації об'ємів продувки є актуальним завданням. Витрату продувки позначимо $G_{\text{пр}}$. За умови **сталості об'єму води в ОСО** потоки зв'язані співвідношенням,

$$G_{\text{ж}} = G_{\text{вп}} + G_{\text{пр}}, \quad (1)$$

тут для всіх потоків, що виводять солі з ОСО, використано позначення $G_{\text{пр}}$, тобто маємо на увазі, що

$$G_{\text{пр}} = G'_{\text{пр}} + G''_{\text{пр}}; G'_{\text{пр}} = G_{\text{кн пр}}; G''_{\text{пр}} = G_{\text{ф}} + G_{\text{крп}}. \quad (2)$$

$G'_{\text{пр}}$, $G_{\text{кн}}$ – контрольована продувка, $G''_{\text{пр}}$ – неконтрольована.

Динамічний баланс солей, що не виділяються у твердій фазі в ОСО (трасерів), представляється рівнянням [7,8]

$$\frac{dM}{dt} = C_0 \cdot G_{\text{ж}} - C \cdot (G_{\text{ж}} - G_{\text{вп}}), \quad (3)$$

dM/dt – швидкість зміни кількості трасерів в системі; C_0 – концентрація трасерів у воді підживлення; C – концентрація в оборотній воді на час t .

Якщо прийняти, що C мольна концентрація, то зміна кількості молей трасерів в ОСО дається виразом

$$dM = d(V \cdot C), \text{ при } V = \text{Const}, dM = V \cdot dC. \quad (4)$$

З врахуванням (1) – (4) рівняння (3) представимо у вигляді

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\varphi \cdot T_{\text{ж}}} \cdot (\varphi \cdot C_0 - C), \quad T_{\text{ж}} = \frac{V}{G_{\text{ж}}}, \quad \varphi = \frac{G_{\text{ж}}}{G_{\text{ж}} - G_{\text{вп}}}, \quad (5)$$

якщо $V = \text{Const}$, то відповідно до (1) можемо записати,

$$\varphi = \frac{G_{\text{ж}}}{G_{\text{пр}}}, \text{ відповідно } \varphi \cdot T_{\text{ж}} = \frac{V}{G_{\text{пр}}} = T_{\text{пр}}; G_{\text{ж}} = \frac{\varphi}{\varphi - 1} \cdot G_{\text{вп}}; G_{\text{пр}} = \frac{1}{\varphi - 1} \cdot G_{\text{вп}}. \quad (6)$$

Як випливає з (5) $T_{\text{ж}}$ – час заміщення водного об'єму ОСО водою підживлення; $T_{\text{пр}}$ – час опорожнення водного об'єму ОСО продувкою; φ – динамічний фактор ОСО, його фізичний зміст стає зрозумілим, якщо концентрація трасерів в ОСО досягає рівноваги (при $t \rightarrow \infty$). Справді, у цьому випадку

$$dC/dt \rightarrow 0 \text{ і з (5) отримуємо } \varphi_{\infty} \rightarrow \frac{C_{\infty}}{C_0}, \quad (7)$$

тобто φ у стаціонарному чи рівноважному станах близький до коефіцієнта концентрування трасерів в оборотній воді. В усіх інших випадках він може **суттєво відрізнятися від коефіцієнта концентрування**. При сталих режимних параметрах ОСО ($G_{\text{ж}}$, V , C_0 та φ) рівняння (3) чи (5) інтегрується, див. (8), і отримуємо залежність $C(t)$ [7,8], яка описує режим накопичення солей в ОСО

$$C(t) = C_0 \cdot \left[\varphi_{\infty} - (\varphi_{\infty} - 1) \cdot e^{-\frac{t}{T_{\text{пр}}}} \right]. \quad (8)$$

При великих часах з (8) отримуємо, що $C_{\infty} = C_0 \cdot \varphi_{\infty}$ з якого випливає (7). З (8) бачимо, що характерним часовим параметром в ОСО є величина $T = \varphi_{\infty} \cdot T_{\text{ж}} = T_{\text{пр}}$, відповідно, **за час $t \approx 4 \cdot T_{\text{пр}}$ відхилення $C(t)$ від стаціонарного не перевищує 2% і концентрація трасерів в ОСО стає приблизно рівною $C_{\infty} = C_0 \cdot \varphi_{\infty}$.**

Оцінимо характерний час (релаксації) T для ОСО. Для електростанцій з $T_{\text{ж}} \approx 50 - 120$ год. та $\varphi_{\infty} = 3-8$, відповідно $T \approx 25-160$ діб. Це означає, що стаціонарне наближення ($dC/dt \rightarrow 0$) можна застосовувати, допускаючи похибку не більшу від 2% лише для процесів в ОСО з характерним періодом зміни режиму та концентрації компонент більшим від 25-160 діб. Отриманий час близький до сезонних змін якості води підживлення внаслідок весняних та осінніх паводків чи зимового і літнього меженів. **Отже, використання стаціонарного наближення, вирази (6) та (7), переважно призводить до неконтрольованих похибок в розрахунках, більших від 2%.**

Перейдемо до аналізу динаміки солей, що зазнають в ОСО фазових перетворень, наприклад, карбонату кальцію.

Зауважимо, що карбонат магнію, маючи майже на два порядки більшу розчинність ніж карбонат кальцію, в ОСО практично не виділяється (за винятком процесу змішаної кристалізації $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$). Внаслідок цього іони магнію, подібно до трасерів, накопичуються в ОБ, і тому використовувати загальну жорсткість [3,9] як характеристику інтенсивності відкладень в ОСО не коректно.

Щоб прослідкувати за виділенням твердої фази CaCO_3 в ОСО слід сформулювати кінетичне рівняння для активної концентрації іонів кальцію. Воно має вигляд аналогічний (5), лише у праву частину (5) необхідно додати член, що описує виділення твердого CaCO_3 ,

$$\frac{dC_{\text{Ca}}}{dt} = \frac{1}{\varphi \cdot T_{\text{ж}}} \cdot (\varphi \cdot C_{\text{Ca}0} - C_{\text{Ca}}) - \frac{dC_{\text{CaTB}}}{dt}. \quad (9)$$

Перший член правої частини (9) представляє водообмін в ОСО і формально аналогічний (5), а другий зміну активної концентрації іонів Ca^{2+} внаслідок їх переходу у тверду фазу. Проінтегруємо (9) в межах (t_0, t) і отримаємо,

$$\Delta C_{\text{Ca TB}} = \int_{t_0}^t \frac{1}{\varphi \cdot T_{\text{ж}}} \cdot (\varphi \cdot C_{\text{Ca}0} - C_{\text{Ca}}) dt' - \Delta C_{\text{Ca}}. \quad (10)$$

$$\Delta C_{\text{Ca TB}} = C_{\text{Ca TB}}(t) - C_{\text{Ca TB}}(t_0); \quad (10a)$$

$$\Delta C_{\text{Ca}} = C_{\text{Ca}}(t) - C_{\text{Ca}}(t_0). \quad (10b)$$

$\Delta C_{\text{Ca TB}}$ – кількість молів твердого CaCO_3 , що виділились в оборотній воді, г-моль/м³, за час $\Delta t = t - t_0$, ΔC_{Ca} – аналогічна зміна концентрації іонів Ca^{2+} , г-іон/м³, за цей же час.

Якщо умови в ОСО такі, що зміною ΔC_{Ca} за час Δt можна знехтувати, то при сталих режимних параметрах ОСО можна безпосередньо отримати кількість твердої речовини CaCO_3 , що виділяється з ОВ

$$\Delta C_{\text{Ca TB}} = \frac{t - t_0}{\varphi \cdot T_{\text{ж}}} \cdot (\varphi \cdot C_{\text{Ca}0} - C_{\text{Ca}}) = \frac{t - t_0}{V} \cdot (G_{\text{ж}} \cdot C_{\text{Ca}0} - G_{\text{пр}} \cdot C_{\text{Ca}}). \quad (11)$$

Тобто вона пропорціональна часу, величині підживлення $G_{\text{ж}}$ та різниці в дужках, яка **визначає дефіцит іонів Ca^{2+} внаслідок їх переходу у твердий CaCO_3** . З іншого боку, кількість твердого CaCO_3 рівна очевидній різниці кальцію, що вноситься водою підживлення і такого, що виноситься продуквою.

З (11) випливає, що **наслідком інтенсивного підживлення ОСО є, при інших рівних умовах, пропорційний ріст виділення твердого CaCO_3 , те ж саме маємо і при зменшенні продукви**. З рівняння (11) також очевидно, що **«безнакипний режим роботи ОСО»** досягається лише тоді, коли дужка в (11) прямує до нуля, тобто коли

$$\varphi \cdot C_{\text{Ca}0} - C_{\text{Ca}} \rightarrow 0, \text{ або } \varphi = \frac{G_{\text{ж}}}{G_{\text{пр}}} \rightarrow \frac{C_{\text{Ca}}}{C_{\text{Ca}0}}, \quad (12)$$

що для накипів практично не реалізується. Це означає, що заяви про «організацію безнакипного режиму роботи ОСО» відповідно до (12) є безпідставними. Говорити можна лише **про мінімізацію кальцієвих відкладень в ОСО, але не про їх повне усунення**.

В роботі [10] було показано, що в квазірівноважному наближенні [6], швидкість виділення твердої фази з гідрокарбонатної системи дається виразом,

$$\frac{dC_{\text{Ca TB}}}{dt} = K \cdot C_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{HCO}_3}, \quad (13)$$

C_{HCO_3} – активна концентрація бікарбонатних іонів в оборотній воді; K – кінетичний коефіцієнт.

Зауважимо, що для нестабілізованих вод з параметрами: $C_{\text{HCO}_3} \approx 2.5\text{-}3.7$ г-іон/м³ та $C_{\text{Ca}} \approx 0.5\text{-}1$ г-іон/м³, $K \approx 1.33 \cdot 10^{-3}$ м³/(г-іон)·год.,

Використовуючи (13) в рівнянні (9), можемо розрахувати закон зміни концентрації кальцію в оборотній воді. Результат інтегрування має вигляд,

$$\int_{t_0}^t \frac{dC}{C \cdot \frac{\varphi \cdot C_{Ca0}}{1 + \varphi \cdot T_{ж} \cdot K \cdot C_{HCO_3}}} = - \int_{t_0}^t \frac{1 + \varphi \cdot T_{ж} \cdot K \cdot C_{HCO_3}}{\varphi \cdot T_{ж}} dt' \quad (14)$$

Якщо за час Δt змінами параметрів C_{HCO_3} та φ можна знехтувати, то зміну з часом концентрації Ca^{2+} в ОСО отримуємо у явному вигляді,

$$C_{Ca}(t-t_0) = \frac{\varphi \cdot C_{Ca0}}{1 + \varphi \cdot T_{ж} \cdot K \cdot C_{HCO_3}} + \exp\left[-\frac{1 + \varphi \cdot T_{ж} \cdot K \cdot C_{HCO_3}}{\varphi \cdot T_{ж}} \cdot (t-t_0)\right] \quad (15)$$

Для часів $t - t_0 > 4\varphi \cdot T_{ж} = 4 \cdot T_{пр}$ знаходимо *стаціонарну (граничну) величину концентрації іонів кальцію в ОСО при умові, що там не проводяться стабілізаційні заходи*,

$$C_{Ca\infty} = \frac{\varphi \cdot C_{Ca0}}{1 + \varphi \cdot T_{ж} \cdot K \cdot C_{HCO_3}} = \frac{G_{ж} \cdot C_{Ca0}}{G_{пр} + K \cdot V \cdot C_{HCO_3}} \quad (16)$$

Підставляючи (16) в (13) визначимо швидкість виділення твердого $CaCO_3$ в квазістаціонарному процесі, який переважно реалізується в ОСО.

$$\frac{dC_{Ca_{ТВ}}}{dt} = K \cdot \frac{\varphi \cdot C_{Ca0} \cdot C_{HCO_3\infty}}{1 + K \cdot \varphi \cdot T_{ж} \cdot C_{HCO_3\infty}} = G_{ж} \cdot \frac{K \cdot C_{Ca0} \cdot C_{HCO_3\infty}}{G_{пр} + K \cdot V \cdot C_{HCO_3\infty}} \quad (17)$$

Індекс « ∞ » позначає величини, що відносяться до граничного (стаціонарного) режиму роботи ОСО.

З (17) випливає, що зменшити швидкість виділення твердого $CaCO_3$ з оборотної води (підвищити її стабільність щодо виділення $CaCO_3$) можна такими заходами:

- зменшуючи кінетичний коефіцієнт K у рівнянні (13), тобто застосовуючи інгібітори виділення $CaCO_{3ТВ}$;
- мінімізуючи витрату води підживлення ОСО (слід пам'ятати, див. (1), що при цьому одночасно зменшується продувка);
- зменшуючи концентрацію іонів Ca^{2+} у воді підживлення C_{Ca0} ;
- зменшуючи концентрацію бікарбонатів, наприклад, підкисленням оборотної води;
- збільшуючи продувку ОСО (пам'ятаємо про синхронний ріст підживлення);
- уникати зменшення водного об'єму ОСО.

Через те, що на сьогодні внаслідок дефіциту водних ресурсів діапазони змін $G_{ж}$ і $G_{пр}$ обмежені, реальними регуляторами швидкості виділення $CaCO_{3ТВ}$ можуть бути концентрація Ca^{2+} у воді підживлення (пом'якшення води), концентрація бікарбонатів (регулювання підкисленням) та застосування інгібіторів (регулювання величини K).

Застосуємо отримані результати до ТЕС потужністю 4×300 МВт. Приймаючи: $\varphi = 3.5$; $T_{ж} = 73$ год.; $K = 0.77 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / (\text{г-іон}) \cdot \text{год.}$; $C_{Ca0} = 0.7 (\text{г-іон}) / \text{м}^3$, $C_{HCO_3\infty} = 3 (\text{г-іон}) / \text{м}^3$, $G_{ж} = 3320 \text{ м}^3 / \text{год.}$, $G_{пр} = 920 \text{ м}^3 / \text{год.}$, отримуємо з (16) величину $C_{Ca\infty} = 2.2 \cdot C_{Ca0}$, що менше від концентрації іонів кальцію, яка була б при відсутності виділення твердого $CaCO_3$ - $\varphi \cdot C_{Ca0}$. Отже, в цьому випадку з оборотної води впродовж часу виходу на стаціонарний стан виділиться $CaCO_{3ТВ}$,

$$\Delta C_{CaCO_{3ТВ}} = \varphi \cdot C_{Ca0} - 2.2 C_{Ca0} = 1.3 C_{Ca0} \text{ г-моль} / \text{м}^3,$$

що становить 37% від кількості іонів кальцію, яка вноситься в ОСО з водою підживлення. Відповідно, рівень стабільності [11,12] оборотної води становить 63%.

За формулою (17) розраховуємо швидкість виділення CaCO_3 з ОВ. Вона за вказаних умов рівна $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ г-моль/м}^3 \text{ год}$.

Зауважимо, що приклад розрахунку виконано на підставі даних щодо оборотної води в якій використовувався інгібітор ОЕДФК, що привело до зменшення K приблизно в 1.7 раза порівняно з нестабілізованою водою.

ВИСНОВКИ

1. Оскільки основним інгредієнтом низькотемпературних відкладень є карбонат кальцію, то для адекватного опису інтенсивності відкладень в ОСО необхідно використовувати **кінетичні рівняння саме для іонів Ca^{2+}** , а не загальної жорсткості чи бікарбонатів, що часто трапляється в нормативних документах та наукових дослідженнях.

2. Наведені тут вирази відносяться до виділення твердого CaCO_3 , який може знаходитися в оборотній воді у вигляді дисперсії чи твердих відкладень на будь-яких граничних поверхнях.

3. Показано, що часом, який характеризує перехідні процеси в роботі ОСО як для трасерів, так і для накипів, є добуток $\varphi \cdot T_{\text{ж}}$, якщо $V_{\text{ОСО}} = \text{Const}$, то $\varphi \cdot T_{\text{ж}} = T_{\text{пр}}$ – часу опорожнення водного об'єму ОСО продувкою. Величина $\varphi \cdot T_{\text{ж}}$ не завжди є сталою, а параметр φ не завжди рівний коефіцієнту концентрування трасерів, див. вирази (5) – (7).

4. Наближення стаціонарності процесів в ОСО, див. (7), яке часто використовується в розрахунках багатьма авторами, справедливе (дає похибку меншу від 2%) лише для процесів, які змінюються з характерними часами більшими $4 \cdot \varphi \cdot T_{\text{ж}}$. Оцінка цієї величини для ОСО електростанцій залежно від ступеня випарювання змінюється в межах $T \approx 25-160$ діб.

5. Слід мати на увазі, що отриманий тут вираз (6) справедливий за умови сталості в часі водного об'єму ОСО. Проте основних рівнянь, динаміки трасерів (5) та накипів (9), це обмеження не стосується.

6. Кількість твердого CaCO_3 , яка виділяється в ОСО, визначається концентрацією кальцію у воді підживлення, інтенсивністю підживлення, дефіцитом іонів кальцію та динамічним фактором φ , див. (11).

7. Отримано вираз для оцінки граничної концентрації іонів Ca^{2+} , яка встановлюється в оборотній воді, див. (16). Порівнюючи величину граничного Ca^{2+} з концентрацією $\varphi \cdot C_{\text{Ca0}}$, яка була б за відсутності виділення твердого CaCO_3 , можна судити про очікувану інтенсивність виділення CaCO_3 та росту відкладень в ОСО.

8. Висновки з формул (16) та (17) якісно узгоджуються з відомими рекомендаціями щодо мінімізації відкладень. Проте, отримані формули дозволяють робити кількісні оцінки величини ефективності заходів, які пропонуються для зменшення швидкості виділення CaCO_3 .

9. Необхідно пам'ятати, що будь-які засоби протидії відкладенням (зокрема стабілізація, підкислення чи ін.) можуть лише їх зменшувати, але усунути їх повністю не можливо, див. (12).

10. Рівняння (9) та (17) можуть бути корисними для розробки способів контролю за виділенням твердого CaCO_3 і, відповідно, над відкладеннями в ОСО [11, 12].

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТРАССЕРОВ И ВЫДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОГО CaCO_3 В ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ОХЛАЖДЕНИЯ

В.З. Кочмарский, И.П. Трофымчук, В.В. Куба

Национальный университет водного хозяйства и природопользования,

Физико-технологическая лаборатория водных систем.

E-mail: v.z.kochmarskii@nuwm.edu.ua

Рассматриваются низкотемпературные отложения, в частности твердого CaCO_3 , которые являются основным компонентом загрязненной теплообменников, а также способы

очистки оборудования от отложений. Для анализа условий выделения CaCO_3 с оборотных вод (ОВ) формулируются кинетические уравнение для растворимых солей (трассеров) и активной концентрации ионов кальция Ca^{2+} . Показано, что переходные процессы как для растворимых солей, так и для ионов Ca^{2+} характеризуются произведением фактора $\varphi = G_{\text{ж}} / (G_{\text{ж}} - G_{\text{ен}})$ на период замещения воды в оборотной системе охлаждения (ОСО) водой подпитки ($T_{\text{ж}}$), $T = \varphi \cdot T_{\text{ж}}$. Получена зависимость скорости выделения твердого CaCO_3 от параметров качества воды, режима работы ОСО, а также формула для предельной концентрации ионов Ca^{2+} , которая устанавливается в оборотной нестабилизированной воде. Эти выражения позволяют определиться с мероприятиями относительно уменьшения скорости выделения твердого CaCO_3 и количественно оценить их эффективность.

Ключевые слова: оборотная вода, подпитка, продувка, кинетические уравнения, скорость выделения, карбонат кальция, динамический фактор.

FEATURES OF BEHAVIOR OF TRACERS AND SOLID CaCO_3 PRECIPITATION IN CIRCULATION COOLING SYSTEMS

V.Z. Kochmarskii, I.P. Trofymchuk, V.V. Kuba

National University of Water and Environmental Engineering,

Physical and technological laboratory of water systems.

E-mail: v.z.kochmarskii@nuwm.edu.ua

Low-temperature deposits, in particular, solid CaCO_3 , which is the main component of contamination of heat exchangers, as well as methods of cleaning equipment from sediments, are considered. The attention is drawn to the fact that purification only temporary renovates the purity of pipe systems of heat exchangers, and in between period deposits are accumulated with all the sequences. Therefore, more efficient are the measures that minimize the deposits during the whole period of operation of the technological equipment. The kinetic equations for soluble salts (tracers) and active concentrations of Ca^{2+} ions in circulating water have been formulated. It has been shown that the transitional processes for both soluble salts and for Ca^{2+} ions are characterized by the product of the factor $\varphi = G_{\text{ж}} / (G_{\text{ж}} - G_{\text{ен}})$ ($G_{\text{ж}}$, $G_{\text{ен}}$ – expense of feed water and evaporation) for the period of substitution of water in the circulating cooling system (CCS) with feed water ($T_{\text{ж}}$), $T = \varphi \cdot T_{\text{ж}}$. These expressions for the dependence of CaCO_3 formation rate on water quality parameters, CCS operation regime, as well as the expressions for Ca^{2+} ions concentration established in non stabilized circulating water CCS reaches stationary (equilibrium) state. The expressions allow determining the measures to reduce the rate of CaCO_3 formation and making quantitative estimation of their effectiveness. It has been shown that the quantity of CaCO_3 formed in CCS is determined by calcium concentration an feed water, feeding intensity, dynamic factor and bicarbonate ions concentration. The conclusions from the paper are qualitatively agreed to the known recommendations concerning deposits minimization. However, the expressions obtained allows making qualitative estimation of measures suggested to reduce the rate of CaCO_3 formation and choosing the most efficient measure or their combination and working out the best technical and economic strategy of deposits minimization.

Key words: circulating water, feeding, blow, kinetic equations, rate of formation, calcium carbonate, dynamic factor.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кучеренко Д.И., Гладков В.А. Обратное водоснабжение. (Системы водяного охлаждения). - Москва: Стройиздат. - 1980. - 169 с.
2. Кочмарский В.З., Пospelов Д.Н. Состояние проблемы противонакипной обработки воды в СССР. - Київ: Знання. - 1986. - 20 с.
3. Методические указания по предотвращению минеральных и органических отложений в конденсаторах турбин и их очистке: РД 34.22.501-87. - офиц. Изд. - Москва: СПО Союзтехэнерго СССР. - 1988. - 41 с.
4. Очков В.Ф., Орлов К.А., Иванов Е.Н., Макушин А.А. Расчет и визуальное отображение водно-химического режима систем оборотного охлаждения на ТЭС // Теплоэнергетика. - 2013. - №:7. - С.1-7.
5. Гаєвський В.Р., Кочмарський В.З. Метрологічні дослідження і випробовування аналізатора водних систем АКВА. Мат. III н/т конф. УДАВГ, ч. 5. Фунд. науки. 24.03-16.04.1997. - Рівне. - 1997. - С. 7-10.
6. Кочмарський В.З. Кінетика кристалізації CaCO_3 . Квазірівноважна модель.// Вода і водні технології. Науково-технічні вісті. - Київ. - 2010. - Вип. 1. - С. 12-20.
7. Кочмарський В.З. Кінетична модель карбонатної системи в умовах оборотного водопостачання // Вісник Укр. держ. акад. водного господарства. - Рівне - 1998. - Вип.1, ч.1. - С. 236-243.
8. Кучеренко Д.И. Исследование методов предотвращения карбонатных отложений в системах оборотного водоснабжения: автореф. дис. канд. техн. наук./ВНИИ ВОДГЕО.- Москва, 1968. - 20 с.
9. Кишневский В.А., Ковальчук В.И., Наумов А.В. Отложения накипеобразователей в оборотных системах охлаждения.// Труды Одесского политехнического университета. - 2006. - Вып. 1(125). - С. 69 - 71.
10. Кочмарський В.З., Гаєвський В.Р., Тишко Н.Л. Кристалізація карбонату кальцію з гідрокарбонатних розчинів.// Укр. фізичний журнал. - 2017. - Т. 62. - №: 5. - С. 382-390.

REFERENCES

- D.I. Kucherenko, D.I. Gladkov. Circulation water supply. (Systems of water cooling). - Moscow: - Strojizdat. - 1980. -169 p.
- Kochmarskii V.Z., Pospelov D.N. The state of the problem of anti-flood water treatment in the USSR. - Kyiv: Znannja. - 1986. - 20 p.
- Methodical instructions for the prevention of mineral and organic deposits in turbine condensers and their purification: RD 34.22.501-87. - Offic. Ed. - Moscow: SPO Soyuztekhenargo of the USSR. - 1988. - 41 p.
- Ochkov V.F., Orlov K.A., Ivanov E.N., Makushin A.A. Calculation and visual display of the water-chemical regime of circulating cooling systems at HPS // Heat power engineering. - 2013. - No. 7. - Pp.1-7.
- Gajevskii V.R., Kochmarskii V.Z. Metrological researches and tests of analyzer of water systems of AQWA. Matter. III Sci/Tech. Conf. Ukr. State Acad. Water management, part 5. Fund. Science. 24.03-16.04.1997. - Rivne. - 1997. - Pp. 7-10.
- Kochmarskii V.Z. Kinetics of CaCO_3 crystallization. Quasi-equilibrium model.// Water and water technologies. Scientific and technical news. - Kiev - 2010. - Issue. 1. - Pp. 12-20.
- Kochmarskii V.Z. Kinetic model of carbonate system under circulating water supply // Bulletin of the Ukr. State Acad. Water management. - Rivne - 1998. - Issue.1, part 1. - Pp. 236-243.
- Kucherenko D.I. Investigation of methods for preventing carbonate deposits in circulating water systems: author's abstract. Dys. Candidate of Technical Sciences. / VNIИ VODGEO .- Moscow, 1968. - 20 p.
- Kishnjevskij V.A., Kovalchuk V.I., Naumov A.V. Deposits of scaleforming substances in circulating cooling systems// Proceedings of the Odessa Polytechnic University. - 2006. - V.1(125). - Pp.69 -71.
- Kochmarskii V.Z., Gajevskii V.R., Tyshko N.L. Crystallization of calcium carbonate from hydrocarbonate solutions. // Ukr. Physical journal - 2017. - Vol. 62. - No.: 5. - Pp. 382-390.

11. Пат. UA 114576. Спосіб оперативного визначення швидкості виділення кальцієвих сполук з оборотних вод систем технічного водопостачання. Кочмарський В.З., Кочмарський О.В. – Опубл. 2017.
12. Кочмарський В.З., Кочмарський О.В. Оперативний контроль ефективності стабілізаційної обробки води СТВ і методика определения ее стабільності. // Энергетика і електрифікація. - 2016. - № 1. - С. 27-37.
13. Репин Д.А. Оптимизация водно-химических режимов систем охлаждения конденсаторов турбин: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.14.14 „Тепловые электрические станции, их энергетические системы и агрегаты” / Д.А. Репин. – Москва. - 2009. – 21 с.
14. Hasan B.O. The use of turbulence generators to mitigate crystallization fouling under cross flow conditions / B.O. Hasan, G.J. Nathan, P.J. Ashman, [et al.] // Desalination. – 2012. – V. 288. – P. 108 – 117.
- Pat. UA 114576. The method of operational determination of the rate of precipitation of calcium compounds from the circulating water of technical water supply systems. Kochmarskii V.Z., Kochmarskii O.V. - Published 2017.*
- Kochmarskii V.Z., Kochmarskii O.V. Operational control of the efficiency of stabilization treatment of STW water and the method of determining its stability. // Power engineering and electrification. - 2016. - № 1. - Pp. 27-37.*
- Repin D.A. Optimization of water and chemical regimes of cooling systems of turbine condenser's: author's abstract Dys. Candidate of Technical Sciences specialisation 05.14.14 "Heat power plants, their power systems and units" – Moscow. - 2009. – 21 p.*
- Hasan B.O. The use of turbulence generators to mitigate crystallization fouling under cross flow conditions / B.O. Hasan, G.J. Nathan, P.J. Ashman, [et al.] // Desalination. – 2012. – V. 288. – Pp. 108 – 117.*