

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

\_\_\_\_\_  
(наименование института полностью)  
Центр «Центр инженерного оборудования»  
\_\_\_\_\_  
(наименование)

08.04.01 Строительство

\_\_\_\_\_  
(код и наименование направления подготовки, специальности)  
Водоснабжение городов и промышленных предприятий  
\_\_\_\_\_  
(направленность (профиль)/специализация)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Разработка системы водоподготовки для снижения коррозионной  
активности холодной воды  
\_\_\_\_\_

Студент Д.М. Павлова \_\_\_\_\_ (личная подпись)  
(И.О. Фамилия)  
Руководитель канд. техн. наук, доцент, И.А. Лушкин  
\_\_\_\_\_ (ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1 Анализ проблем при использовании холодной воды в закрытых системах теплоснабжения .....	6
1.1 Описание объекта исследования .....	6
1.2 Показатели качества сетевой воды .....	7
1.3 Основные типы повреждений трубопроводов в различных условиях.....	7
1.3.1 Точечная коррозия .....	9
1.3.2 Образование и развитие воронкообразных язв на трубопроводах...	10
1.3.3 Подшламовая коррозия трубопроводов .....	12
1.3.4 Влияние температуры.....	13
1.3.5 Влияние pH .....	14
1.3.6 Влияние концентрации кислорода на локальную коррозию .....	16
1.3.7 Влияние угольной кислоты на процессы коррозии трубопроводов.	17
1.3.8 Влияние соединений хлора .....	19
1.3.9 Влияние соединений серы .....	22
Глава 2 Анализ методов дегазации воды.....	26
2.1 Физические методы дегазации .....	26
2.2 Химические и биохимические метод дегазации воды.....	38
2.3 Сорбционно-обменные методы дегазации воды .....	46
2.4 Расчет дегазаторов .....	48
2.5 Мембранная дегазация .....	52
Глава 3 Разработка технологической схемы водоподготовки для снижения коррозионной активности холодной воды .....	63
3.1 Обоснование выбора метода водоподготовки .....	63
3.2 Варианты мембран и мембранных аппаратов для дегазации и декарбонизации .....	73
Заключение .....	92
Список используемых источников.....	94

## Введение

«Основные элементы оборудования централизованных систем теплоснабжения, контактирующих с сетевой водой, выполнены из обычных углеродистых и низколегированных сталей. Значительны площади контакта сетевой воды со сплавами меди (места соединения с арматурой). Отдельные элементы систем выполняются из чугуна, хромистых и хромоникелевых сталей. Эксплуатационный опыт показывает, что основной причиной нарушений надежности централизованных систем теплоснабжения, связанных с внутренней коррозией, являются повреждения элементов теплосети из углеродистых и низколегированных сталей» [1, 2].

Повышенная коррозионная активность исходной (хозяйственно-питьевой) воды, которая усугубляется увеличением температуры в пластинчатом теплообменнике приводит к значительному уменьшению срока службы трубопроводов, постоянным авариям, нестабильности водоснабжения, дополнительным финансовым затратам. Перевод систем горячего водоснабжения на закрытую схему требует дополнительной подготовки холодной воды для продления срока эксплуатации стальных трубопроводов. В связи с этим тема представленной работы является актуальной.

**Объект исследования:** системы холодного и горячего водоснабжения жилого дома

**Предмет исследования:** причины повышенной коррозионной активности холодной воды

**Цель диссертации:** Установить причину повышения интенсивности коррозионных повреждений трубопроводов системы горячего водоснабжения и разработать мероприятия по снижению коррозионной активности воды.

Для реализации цели поставлены научно-технические задачи:

1. Провести лабораторный анализ исходной воды.

2. Исследовать причины коррозионной активности холодной воды:

- определить возможные причины повышение коррозионной активности;
- выявить наиболее важные факторы;
- провести анализ существующих решений;
- предложить технологические решения по снижению коррозионной активности холодной воды.

3. Разработать технологические решения водоподготовки.

**Методы исследований.** Для решения поставленных задач проводится документальное и инструментальное обследование, лабораторный анализ воды, теоретические методы исследования.

**Научная новизна** полученных результатов состоит в обосновании и разработке мероприятий по снижению коррозионной активности холодной воды.

**Практическая значимость работы** состоит в разработке предложений по снижению коррозионной активности холодной воды и технологических решений водоподготовки и подтверждена публикациями результатов исследования в статьях и докладах на конференциях:

Снижение коррозионной активности холодной воды при переходе на закрытую систему теплоснабжения. // В сборнике статей Всероссийской научно-практической конференции Природопользование и устойчивое развитие регионов России. – МНИЦ, Пенза, 2021.

Разработка мероприятий для снижения коррозионной активности холодной воды при переходе на закрытую систему теплоснабжения. [Электронный ресурс] // Дни науки в ТГУ: материалы студенческой конференции. Тольятти. 2021.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии в обследовании систем горячего водоснабжения, насосного хозяйства, анализе полученных данных, обосновании темы, цели, задач и методики исследований.

Автором предложены технологические решения водоподготовки для снижения коррозионной активности воды.

**На защиту выносятся:** Результаты документального исследования, позволяющие снизить коррозионную активность холодной воды и технологические решения водоподготовки.

**Апробация работы.** Диссертация носит методологический характер и проявляет себя в наличии научно обоснованных и апробированных в результате документального исследования по снижению коррозионной активности холодной воды и технологических решений водоподготовки.

Автор организовал и принимал участие в проведении документального исследования и разработки технического отчёта.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, общих выводов, библиографии из 30 наименований. Общий объем работы 94 стр., включая 41 иллюстраций, 7 таблиц.

# **Глава 1 Анализ проблем при использовании холодной воды в закрытых системах теплоснабжения**

## **1.1 Описание объекта исследования**

Система горячего водоснабжения жилого дома закрытая. Она состоит из стальных магистральных трубопроводов (ГОСТ 3262-75), пластинчатого теплообменника «Ридан», запорной арматуры, распределительных трубопроводов. Всё оборудование установлено в подвале. Трубопроводы окрашены и частично оснащены тепловой изоляцией. Внутренние стояки системы горячего водоснабжения выполнены из полипропиленовых труб (ГОСТ 32415-2013). Трубопроводы горячего водоснабжения после теплообменника имеют множественные коррозионные повреждения. Многие из них находятся в аварийном состоянии. Трубопроводы других систем (холодное водоснабжение, теплоснабжение) находится в удовлетворительном состоянии.

На обследуемой объекте проведён отбор проб хозяйственно-питьевой воды до и после теплообменника из системы ГВС. В приложении 1 представлены следующие документы:

- Заключение по исследованию качества воды и причин коррозии системы ГВС;
- Пояснительная записка к заключению по исследованию качества воды и причины коррозии системы ГВС ООО УК «Жилстандарт»;
- Акт отбора проб № 24-19.

Наиболее активные с точки зрения коррозии вещества, содержащиеся в исходной воде это хлорид-ион сульфат-ион, а также растворенные газы, в частности кислород. Содержание указанных веществ в исходной воде приведены в Заключении, таблица 1. Результаты анализа проб.

Далее необходимо провести исследование причин повышения коррозионной активности воды, выявить наиболее важные факторы, изучить механизм воздействия на металл трубопроводов.

## **1.2 Показатели качества сетевой воды**

«Интенсивность коррозии сталей в сетевой воде в определенной мере зависит от типа системы теплоснабжения. Показателем здесь может служить количество железоксидных отложений в водопроводных трубах. Обследование систем теплоснабжения, проведенное ОРГРЭС и ВТИ показало, что водогрейные котлы в открытых системах имели  $1200\div 3900$  г/м<sup>2</sup> железоксидных отложений, а в закрытых –  $1000\div 2000$  г/м<sup>2</sup>. Основная причина этих отличий связана с влиянием кислорода» [2].

Качество воды для подпитки закрытых тепловых сетей должно удовлетворять следующим нормам: свободная угольная кислота должна отсутствовать (в представленном Заключении этот показатель не определен); значение рН – 8,3-9,5 (в исходной воде 7,5-7,6) верхний предел значений рН для вод обоего типа допускается только при глубоком умягчении, нижний – с разрешения энергосистемы может корректироваться в зависимости от интенсивности коррозионных явлений в оборудовании и трубопроводах системы теплоснабжения; содержание растворенного кислорода – не более 50 мкг/дм<sup>3</sup>; количество взвешенных веществ – не более 5 мг/дм<sup>3</sup>. Качество воды должно удовлетворять действующим нормам для питьевой воды (это требование выполняется).

## **1.3 Основные типы повреждений трубопроводов в различных условиях**

«Обобщение эксплуатационных данных показывает, что повреждения трубопроводов от внутренней коррозии, в основном, связаны с появлением

язв, перерастающих со временем в свищи. Язвы возникают по всему периметру трубы. Они окружены металлом, мало затронутым коррозией. Язвы часто выстраиваются в цепочки, объединяющиеся в канавки. Они обычно параллельны направлению проката листа, из которого выполнены трубы. Этот тип коррозионного разрушения может приводить к уменьшению прочности трубы и разрывам. Достаточно часто появляются коррозионные разрушения (язвы и коррозионные канавки) на внутренней поверхности трубопроводов в местах приварки опор к наружной поверхности труб. Встречаются коррозионные повреждения вблизи сварных швов трубопроводов, проявляющиеся также в виде цепочек язв или канавок. Последнее связано с зоной термического влияния сварного шва где структура металла меняется под действием температуры, и с изменением состава металла в зоне сплавления» [2].

«Длительное время считалось, что подавляющая часть повреждений трубопроводов связана с наружной коррозией. Как показывает опыт, внутренняя коррозия является причиной в среднем 25% повреждений трубопроводов. В результате совершенствования конструкции и способов защиты и изоляции труб количество повреждений от наружной коррозии снижается, а доля внутренней - возрастает. Увеличение общего количества повреждений, вызванных внутренней коррозией, связано с уменьшением толщины стенки и ухудшением качества металла трубопроводов

По предварительной оценке повреждаемости трубопроводов выявлено:

– 70–80% – повреждений происходят на прямых участках трубопроводов

– 5% – на отводах;

– 1% – на сварных швах и резьбовых соединениях» [2].

«Данные других источников подтверждают, что основными повреждениями являются язвы и свищи на прямых участках труб. Таким образом, подавляющая часть коррозионных повреждений не связана с

изменением гидродинамики потока или макро изменениями свойств металла, например, в сварных швах» [3-6].

«Процесс коррозии углеродистых и низколегированных сталей при температуре 20÷70°C находится не в области активного растворения металла, а в области питтингообразования. Поэтому при скорости течения воды близкой к нулю, возникновение локальных коррозионных поражений металла связано с наличием в поверхностном слое неметаллических включений, выходом на поверхность металла дислокаций и т.п.» [2].

«Хронопотенциометрические измерения на стали СтЗсп в неперемешиваемой естественно-аэрированной сетевой воде при температуре 20°C показали, что питтингообразование на стали начинается практически мгновенно. Возможно появление локальных долгоживущих коррозионных поражений металла, связанных с наличием неметаллических включений в металле» [2].

«Одним из условий протекания коррозионного процесса в язве является постоянное присутствие кислой среды в подязвенном пространстве. Поэтому наличие над язвой нароста с плотной оболочкой имеет принципиальное значение для этого типа коррозии: даже при частичном разрушении нароста, достаточном для проникновения внутрь щелочной сетевой воды, язва репассивируется и перестает расти. Образование трещин в наросте может происходить при быстром изменении температуры за счет различных коэффициентов температурного расширения металла и плотного наружного слоя нароста» [2].

### **1.3.1 Точечная коррозия**

«Точечной коррозии подвергаются преимущественно нержавеющие аустенитные и ферритные стали (нержавеющая сталь серии 300, тип 304 широко используется в санитарной технике, например, полотенцесушители, водоразборные приборы) при контакте с водой, в которой имеются кислород и хлориды. Сильная локализация этой коррозии (диаметр повреждения не превышает 2 мм) приводит к быстрому проникновению ее в глубь металла. В

основе ее развития лежит функционирование пар неравномерной аэрации. Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , могут вызывать точечную коррозию стали в нейтральной среде, если она находится в пассивно-активном состоянии; при переходе в пассивную область язвенная коррозия, вызванная ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ , прекращается. В пассивной области ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  являлись ингибиторами язвенной коррозии, вызванной ионами  $\text{Cl}^-$  при этом подкисление среды несколько увеличивает склонность хромоникелевых сталей к коррозии.

Повышение температуры оказывается более эффективным стимулятором этого вида коррозии, чем повышение кислотности» [8]. «Перлитная сталь чаще всего подвергается точечной коррозии под равномерным слоем окислов трехвалентного железа, которые наносятся на ее поверхность водой. Развитию коррозии способствуют содержащиеся в ней угольная кислота и хлориды» [1].

### **1.3.2 Образование и развитие воронкообразных язв на трубопроводах**

«Основным типом повреждений трубопроводов являются воронкообразные язвы, над которыми находится нарост продуктов коррозии. Они состоят из оксидов железа, причем на внутренней стороне нароста содержание сульфатов и хлоридов больше, чем на внешней стороне. При pH воды более 9,2 внешний слой наростов может быть обогащен соединениями Ca, Mg и т.д.

Структура наростов многослойная: верхний слой плотный, а слои, расположенные под ним рыхлые, с концентрическими сферическими уплотнениями. Жидкость внутри язвы имеет кислую реакцию.

При наличии неоднородности поверхности металла (неметаллические включения, дислокации) или неоднородности оксидных пленок на поверхности трубопроводов на трубах могут возникать участки где локализуется коррозионный процесс.

Продукты коррозии, образующиеся в пристеночном слое, создают нарост, но при фактических температурах воды (большую часть времени не

более 70°C) они длительное время не образуют плотной пленки и остаются достаточно рыхлыми» [4].

«Температурные перепады могут приводить к возникновению трещин в прочной оболочке и быстрому росту нароста около них, что искажает его форму. Повышение температуры исходной воды приводит к уплотнению внешнего слоя продуктов коррозии. Оставшиеся внутри прочной оболочки ранее наружные слои в кислой среде частично растворяются, увеличивая, таким образом, площадь коррозии. Это приводит к образованию воронкообразных язв.

Роль кислорода в развитии вышеописанных коррозионных повреждений углеродистой стали определяется следующими факторами:

- восстановление кислорода на окружающей язву поверхности;
- растворения металла внутри язвы;
- проникновение кислорода внутрь надъязвенного пространства и частичное окисление ионов  $Fe^{+2}$  до  $Fe^{+3}$ , что способствует увеличению кислотности среды в язве.

Общая щёлочность – общее число находящихся в воде гидроксильных ионов (ОН-) и анионов слабых кислот. То есть карбонатов, гидрокарбонатов, боратов, сульфитов, гидросульфитов, сульфидов, гидросульфидов, анионов гуминовых кислот, фосфатов. В процессе их гидролиза, образуются сильные гидроксильные ионы<sup>1</sup>.

Срок службы систем водоснабжения, смонтированных из стальных оцинкованных труб, до капитального ремонта или полной замены, может быть ориентировочно определён по нормам ВСН 53–86(р) [4], в которых сформулированы принципы оценки физического износа инженерных систем в жилых зданиях. На рисунке 1 приведён график, показывающий примерный срок службы различных элементов системы горячего водоснабжения» [7].

---

<sup>1</sup> ГОСТ 31957-2012 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.

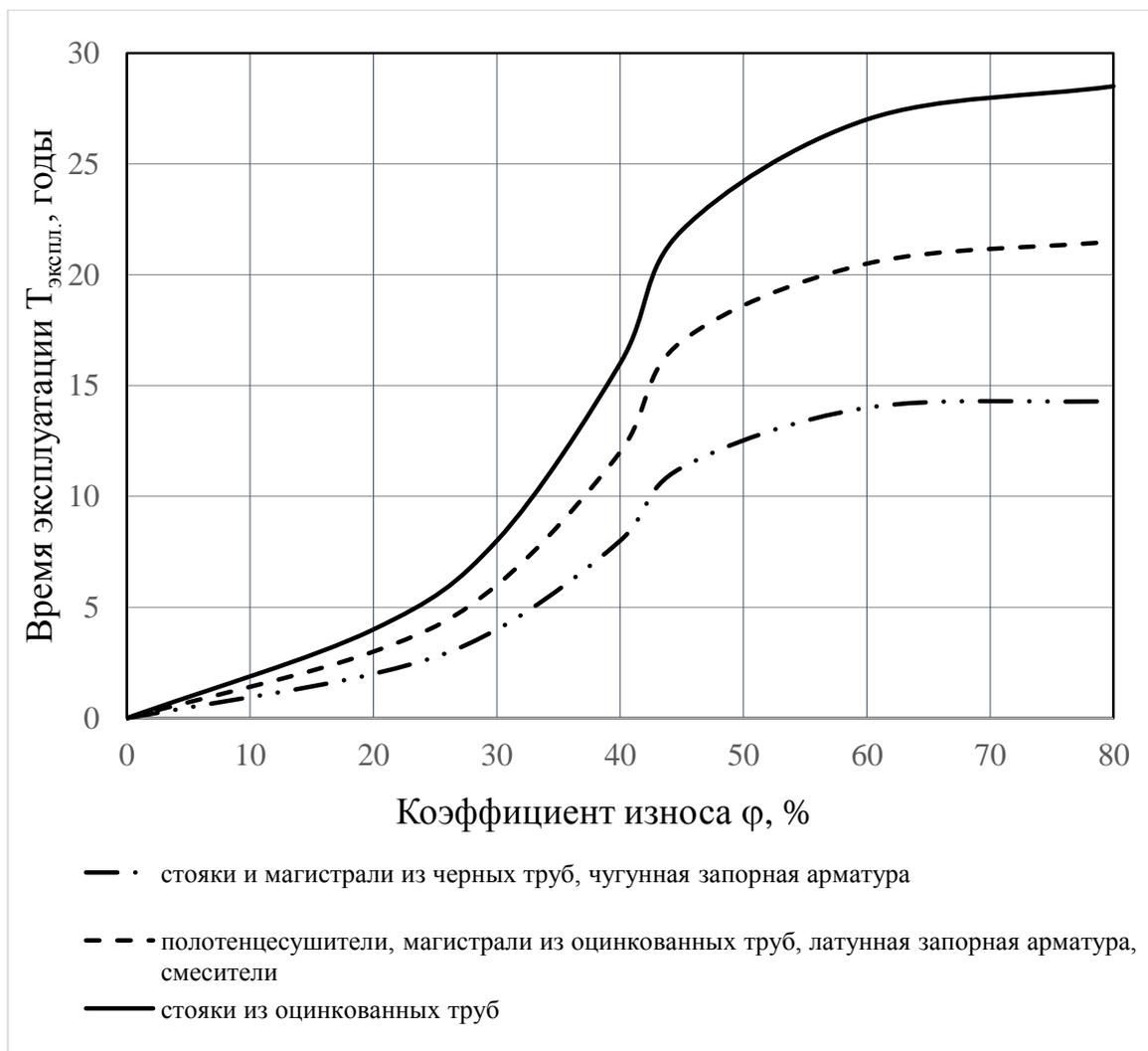


Рисунок 1 – Физический износ элементов системы внутреннего горячего водоснабжения в зависимости от срока эксплуатации

### 1.3.3 Подшламовая коррозия трубопроводов

«Подкисление среды в язве связано не с гидролизом соединений железа, а с взаимодействием ионов  $\text{Fe}^{2+}$  с бикарбонатными ионами и образованием сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ). Основной катодной реакцией является реакция ионизации водорода, происходящая непосредственно в язве. При подшламовой коррозии тип повреждений металла в условиях теплосети близок к коррозии пятнами. Он характерен для воды с высокой щелочностью и достаточно низким значением pH» [2].

«Особый вид подшламовой коррозии протекает в условиях незначительного содержания остаточного кислорода и при количестве

окислов железа более 0,4 мг/л (в пересчете на Fe). Этот вид коррозии был обнаружен в условиях сравнительно слабого подогрева и отсутствия тепловых нагрузок. В этом случае рыхлые продукты коррозии, состоящие в основном из гидратированных трехвалентных окислов железа ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), являются активными деполяризаторами катодного процесса» [6].

### 1.3.4 Влияние температуры

«Если скорость коррозии контролируется диффузией кислорода, то для данной концентрации  $\text{O}_2$  скорость приблизительно удваивается при повышении температуры на каждые  $30^\circ\text{C}$ . В открытом сосуде, из которого растворенный кислород может улетучиваться, скорость коррозии увеличивается с ростом температуры до  $80^\circ\text{C}$ , а затем падает до очень низкого значения при закипании воды (рисунок 2). Такое резкое снижение связано с заметным уменьшением растворимости кислорода в воде, и этот эффект в конце концов подавляет ускоряющее влияние собственно температуры. В закрытой системе кислород не может улетучиваться, поэтому скорость коррозии продолжает расти с повышением температуры до тех пор, пока весь кислород не будет израсходован» [9].

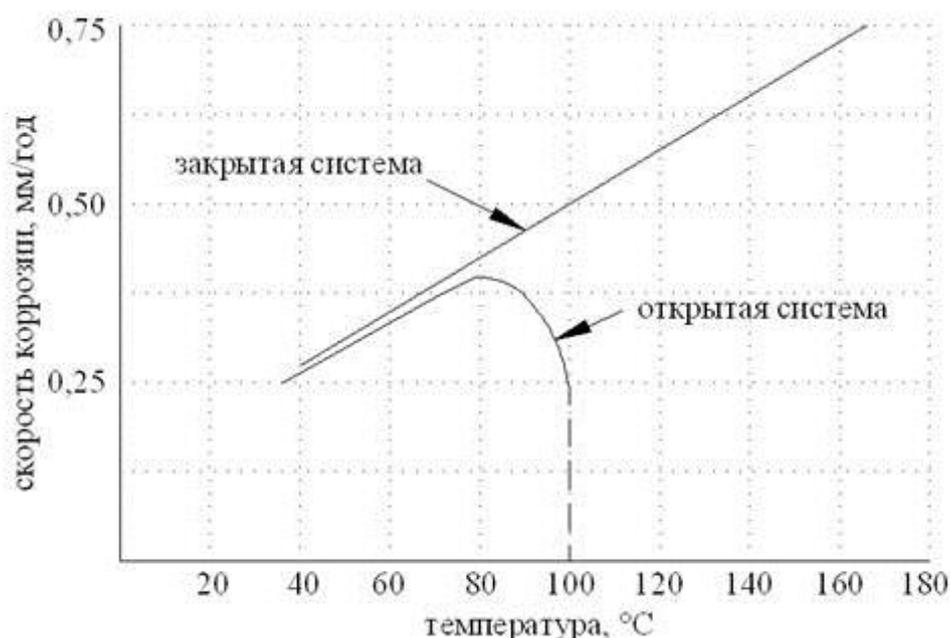


Рисунок 2 – Влияние температуры на коррозию железа в воде, содержащей растворенный кислород

Если коррозия сопровождается выделением водорода, скорость ее возрастает более чем вдвое с увеличением температуры на 30°C.

### 1.3.5 Влияние pH

«Влияние pH аэрированной мягкой воды (в жесткой воде кроме pH на скорость коррозии может оказывать влияние защитная пленка из  $\text{CaCO}_3$ ) на коррозию железа при температуре 20°C показано на рисунке 3. Определенные значения pH достигаются добавлением гидроксида натрия или соляной кислоты» [3].

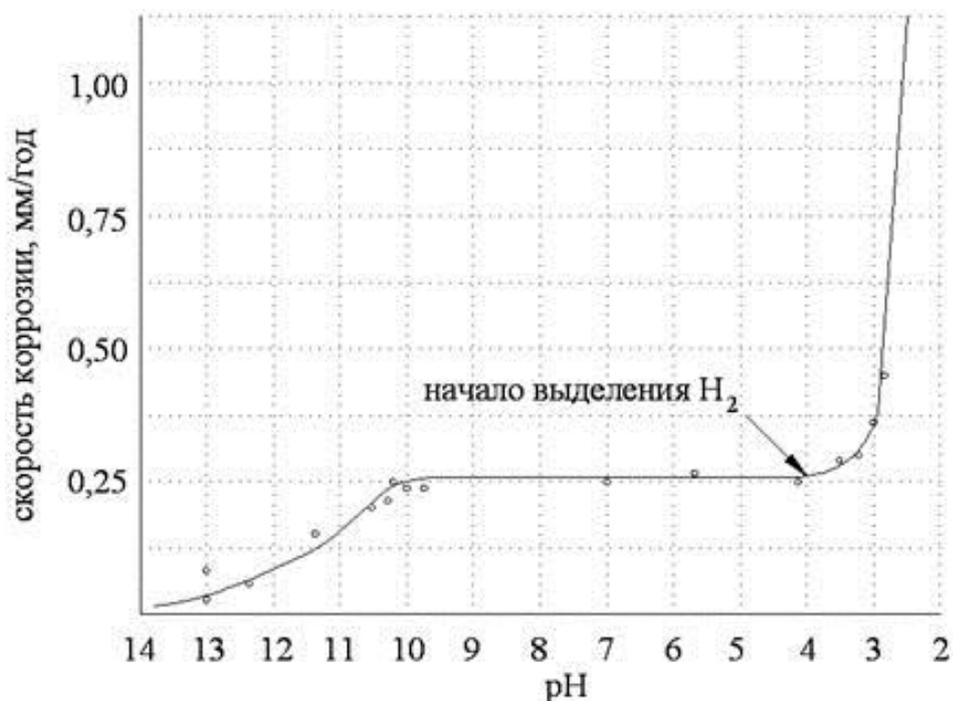


Рисунок 3 – Влияние pH на коррозию железа в аэрированной мягкой воде при 20°C

«В пределах  $\text{pH} = 4 - 10$  скорость коррозии определяется только скоростью диффузии кислорода к поверхности металла. Основной диффузионный барьер – пленка оксида железа(II) – постоянно обновляется в ходе коррозионного процесса. Независимо от величины pH воды в этих границах поверхность железа всегда контактирует со щелочным раствором, насыщенным гидратированным оксидом железа (pH 9,5).

В кислой среде ( $pH < 4$ ) пленка оксида железа растворяется, значение  $pH$  на поверхности железа снижается, и металл находится в более или менее непосредственном контакте с водной средой. При этом увеличение скорости реакции является результатом, как значительной скорости выделения водорода, так и кислородной деполяризации. Увеличение щелочности среды ( $pH > 10$ ) вызывает возрастание  $pH$  на поверхности железа. Скорость коррозии при этом уменьшается, так как железо все больше и больше пассивируется в присутствии щелочей и растворенного кислорода» [17].

«Скорость реакции определяют концентрация кислорода, температура или скорость перемешивания воды. Это важно, так как  $pH$  почти всех природных вод находится в пределах 4 – 10. Значит, любое железо, погруженное в воду, будь то низко или высокоуглеродистая сталь, низколегированная сталь, содержащая, например, 1 – 2 % Ni, Mn, Mo и т.д., ковкое железо, чугун, холоднокатаная малоуглеродистая сталь, будет иметь практически одинаковую скорость коррозии» [12].

«Этот вывод подтверждается большим количеством лабораторных и промышленных данных для разнообразных типов железа и стали (среда – дистиллированная вода, при  $65^{\circ}C$ ). Некоторые из них приведены в таблице 1. Эти данные опровергают распространенное мнение, что ковкое железо, например, является более коррозионностойким, чем сталь.

В кислой среде ( $pH < 4$ ) диффузия кислорода перестает быть лимитирующим фактором и коррозионный процесс частично определяется скоростью выделения водорода, которая, в свою очередь, зависит от водородного перенапряжения на различных примесях и включениях, присутствующих в специальных сталях и чугунах» [11].

Таблица 1 – Скорость коррозии различных сталей в условиях, когда лимитирующим процессом является диффузия кислорода

Содержание углерода, %	Обработка	Скорость коррозии, мм/год
0,39	Холодное волочение, отжиг при $500^{\circ}C$	0,091

0,39	Нормализация 20 мин при 900 °С	0,086
0,39	Закаливание от 850 °С	0,084

### 1.3.6 Влияние концентрации кислорода на локальную коррозию

«Коррозия стали в водопроводных сетях протекает с кислородной деполяризацией, поэтому ведущую роль в процессе повреждения металла отводятся кислороду. Даже при надежном в целом водно-химическом режиме часты случаи кратковременного увеличения концентрации кислорода. Причинами являются;

- некачественная работа деаэраторов;
- повышенное содержание кислорода в исходной воде;
- присосы водопроводной воды в абонентских подогревателях (для закрытой теплосети);
- завоздушивание обратных трубопроводов.

На рисунке 4 представлена зависимость скорости коррозии стали от содержания кислорода, из графика видно, что зависимость прямая» [12].



Рисунок 4 – Зависимость скорости коррозии стали от содержания кислорода

«Считалось, что повышение концентрации кислорода в сетевой воде на короткое время не представляет опасности с точки зрения коррозии. Однако,

проведенные электрохимические исследования показали, что даже кратковременные повышение концентрации кислорода приводят к появлению питтингов на поверхности металла труб, которые могут развиваться в язвы и свищи.

Интенсивность коррозии определяется по убыли массы образца заштрихованная область максимальное коррозия (рисунок 5)» [10].

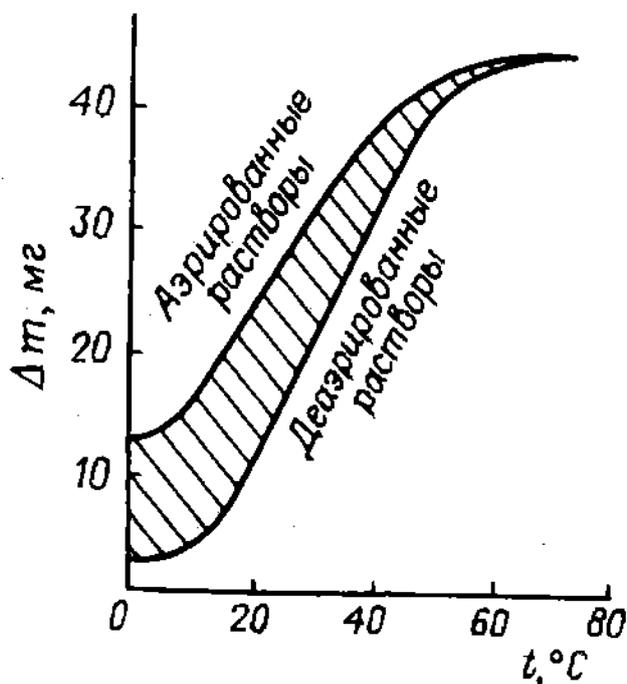


Рисунок 5 – Влияние температуры и содержания растворенных газов на скорость коррозии стали Ст3

«При анализе динамики коррозионных повреждений важную роль играет не только скорость общей коррозии, но и глубина питтинговой коррозии которая в свою очередь зависит от насыщения воды кислородом. Экспериментальные данные позволяют заметить, что в начальный период средняя глубина питтинговая коррозия растет намного быстрее чем общей коррозии» [5].

### 1.3.7 Влияние угольной кислоты на процессы коррозии трубопроводов

«Считалось, что при  $pH=8,3$  определенном при  $25^{\circ}C$ , углекислотная коррозия отсутствует т.к.  $CO_2$  в этих условиях с помощью химического анализа не

определяется. Поэтому при температуре 25°C нижний предел для pH сетевой воды ограничен значением 8.3 (в отдельных случаях разрешается эксплуатация теплосети и с более низким значением pH, как например в исследуемом случае).

Угольная кислота – слабая двухосновная кислота с химической формулой  $H_2CO_3$ , образуется в малых количествах при растворении углекислого газа в воде, в том числе и углекислого газа из воздуха. В водных растворах неустойчива. Образует ряд устойчивых неорганических и органических производных: соли (карбонаты и гидрокарбонаты), сложные эфиры, амиды и др» [14].

«Угольная кислота существует в водных растворах в состоянии равновесия с гидратом диоксида углерода: константа равновесия при 25 °С. Угольная кислота подвергается обратимому гидролизу, создавая при этом кислую среду  $H_2CO_3 + H_2O = HCO_3^- + H_3O^+$ .

Рисунок 6 показывает, что при повышении температуры содержание свободной угольной кислоты ( $CO_2$ ) существенно увеличивается до концентраций, при которых возможна углекислотная коррозия, даже при 25°C pH, близким к 8,3: значение pH уменьшается, но остается больше нейтрального при данной температуре, т.е. процесс коррозии при высоких температурах протекает также с кислородной деполяризацией» [14].

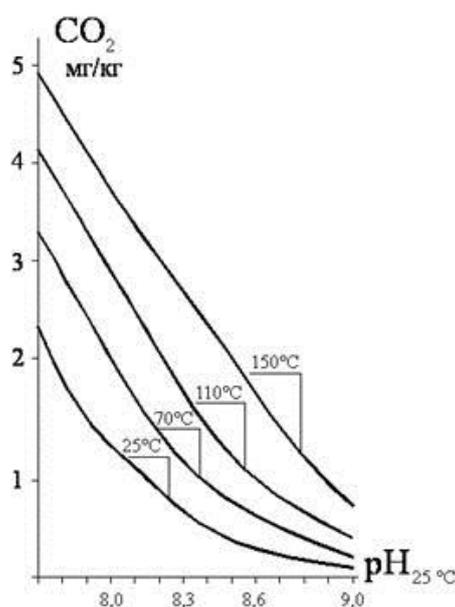


Рисунок 6 – Содержание свободной угольной кислоты ( $\text{CO}_2$ ) в сетевой воде в зависимости от температуры и pH ( $\text{Щ}_0=1,3$  мг-экв/кг)

«Влияние  $\text{CO}_2$  сводится к противодействию образованию на поверхности стали защитной пленки продуктов коррозии при высоких температурах теплоносителя, тормозящей растворение стали. Чем выше содержание  $\text{CO}_2$ , тем ниже защитные свойства оксидной пленки. При работе теплосети с низкими pH сетевой воды (даже при 8,3) сравнительное повышение pH может уменьшить повреждаемость трубопроводов за счет снижения концентрации  $\text{CO}_2$  в воде при рабочих температурах» [2].

«Согласно нормативных документов, свободная угольная кислота должна отсутствовать (в представленном Заключение этот показатель не определен). При анализе причин коррозии принимается, что угольная кислота в пробе воды отсутствует. Из рисунка 7 видно, что угольная кислота существенного влияния на процесс коррозии не имеет» [14].

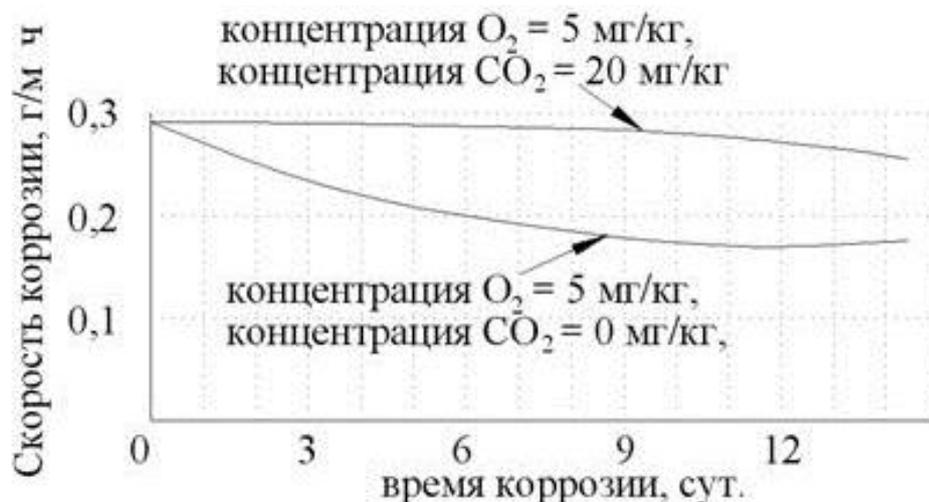


Рисунок 7 – Зависимость скорости коррозии стали от времени при температуре 40°C

### 1.3.8 Влияние соединений хлора

«В процессе обеззараживания воды хлорированием, хлор расходуется на окисление органических примесей, содержащихся в воде, поэтому для обеспечения надежного бактерицидного эффекта в обработанной воде поддерживают определенную концентрацию остаточного хлора. СанПиН

1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» регламентирует концентрацию остаточного связанного хлора: 0,8 – 1,2 мг/л, концентрацию остаточного свободного хлора 0,3 – 0,5 мг/л [12].

«Зависимость между дозой введенного и концентрацией остаточного активного хлора выражается кривой, показанной на рисунке 8. Эта схема разделена на 4 участка.

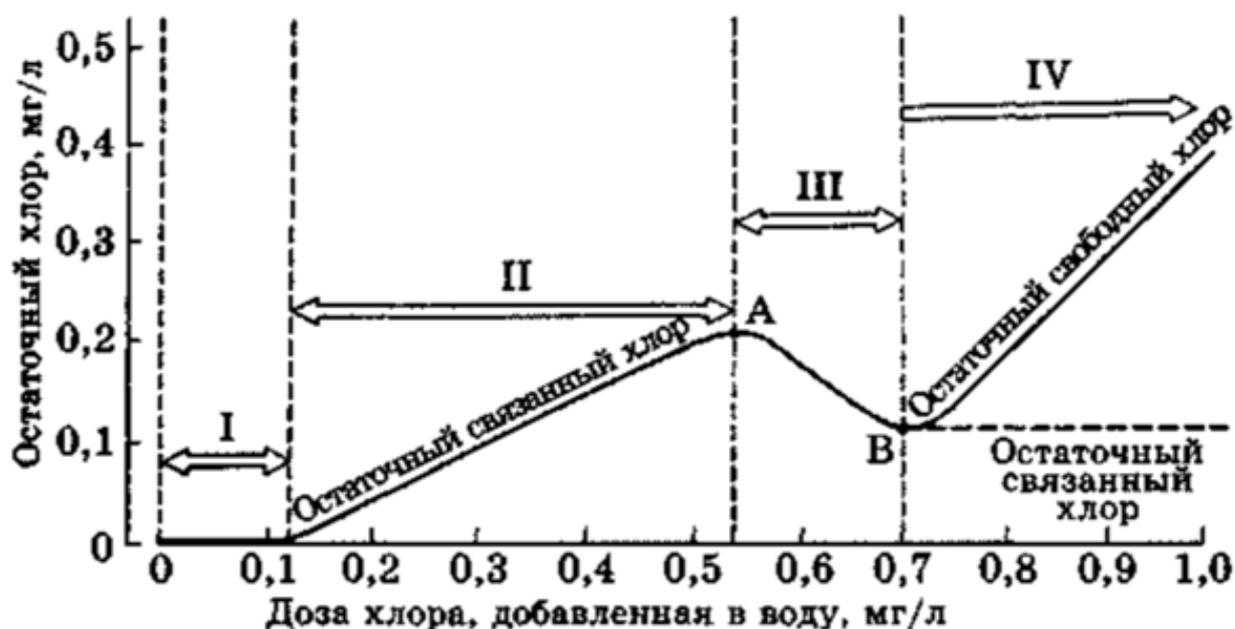


Рисунок 8 – Зависимость между дозой введенного и концентрацией остаточного активного хлора

**Участок I** показывает, что при малых дозах хлора (до ~0,12 мг/л), весь хлор уходит на окисление органических веществ, в первую очередь — аминов, которые практически всегда присутствуют в водах поверхностных источников водоснабжения

**Участок II.** С повышением дозы вводимого хлора в воде постепенно возрастает концентрация остаточного хлора, связанного в хлорамины ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ). Хлорамины обладают более слабым микробицидным действием, чем свободный хлор, поэтому для обеспечения требуемого эффекта

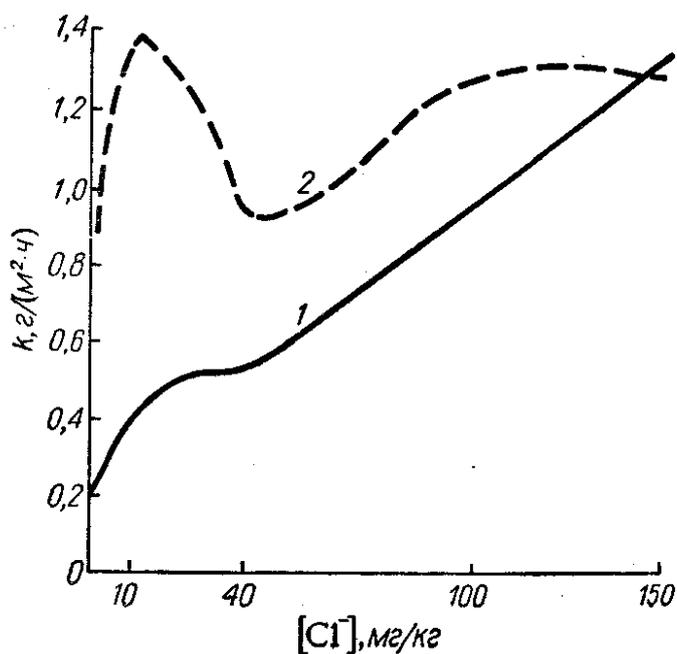
обеззараживания концентрации остаточного связанного хлора в воде должна быть 0,8 – 1,2 мг/л.

**Участок III.** Участок III показывает, что при увеличении концентрации вводимого в воду хлора идут реакции окисления хлораминов, что выражается в снижении количества остаточного связанного хлора в воде.

**Участок IV.** После окончания реакций окисления хлораминов в воде появляется остаточный свободный хлор, и его количество становится пропорциональным дозе введенного хлора, что находит отражение на участке IV данного графика.

Поэтому при хлорировании воды, содержащей аммонийные соединения, требуемая доза определяется по прямой за точкой В, которая называется точкой перелома. При увеличении дозы хлора после точки перелома вновь начинается рост остаточного хлора, но этот хлор не связан с хлораминами и носит название свободного остаточного хлора» [5].

«Остаточный свободный хлор: хлор, представленный в форме хлорноватистой кислоты, гипохлорит-ионов или элементарного растворенного хлора (рисунок 9).



1 – общая коррозия; 2 – язвенная коррозия

Рисунок 9 – Зависимость скорости коррозии стали от концентрации хлоридов при 60°C и концентрации O<sub>2</sub> 5,0 мг/кг.

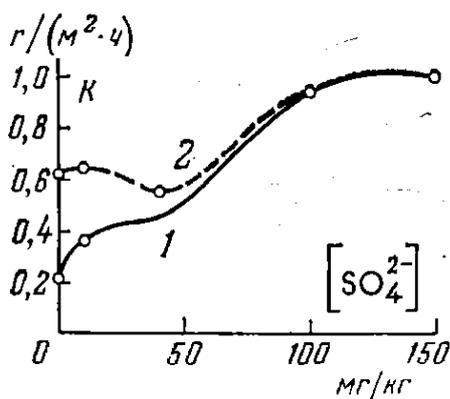
HOCl слабая кислота, которая образуется, когда хлор растворяется в воде, и сам частично диссоциирует с образованием гипохлорита, ClO<sup>-</sup>. В водных растворах хлорноватистая кислота частично распадается на катион H<sup>+</sup> и гипохлорит-анион ClO<sup>-</sup>. Неустойчива, постепенно разлагается даже в разбавленных водных растворах на хлороводород и атомарный кислород, благодаря которому является сильным окислителем. Соли HOCl – гипохлориты – являются сильными окислителями.

Остаточный связанный хлор: Хлор, представленный в форме хлораминов (моноклорамина, дихлорамина и трихлорида азота) и хлорированных органических азотсодержащих производных» [8].

Остаточный активный (общий) хлор: Суммарное содержание остаточного свободного и остаточного связанного хлора<sup>2</sup>.

### 1.3.9 Влияние соединений серы

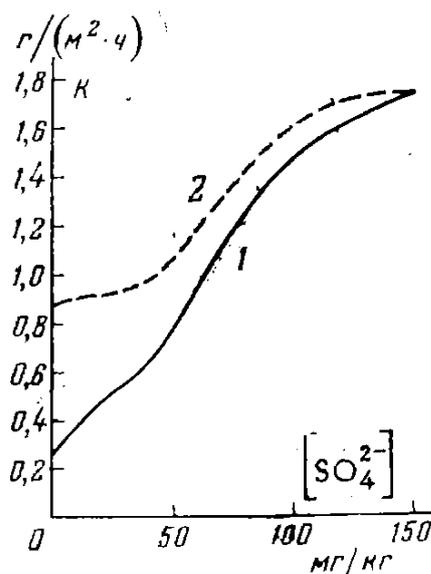
«Наличие в исходной воде ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в количестве 10–40 мг/кг при 40°C вызывает развитие коррозии, скорость которой составляет 0,42 – 0,45 мм/год при этом наблюдается локализация карт в растворе сульфатов концентрации ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 100 – 150 мг/кг коррозионный процесс распространяется на всю поверхность стали. При этом интенсивность коррозии резко возрастает. На рисунках 10–12 показано влияние сульфатов на развитие общей и местной коррозии при температуре воды 40, 60, 80°C» [4].



1 – общая коррозия; 2 – язвенная коррозия

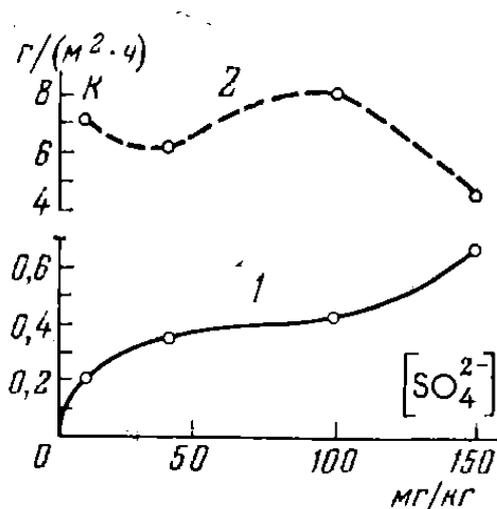
<sup>2</sup> ГОСТ Р 55683-2013 Вода питьевая. Метод определения содержания остаточного активного (общего) хлора на месте отбора проб: стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает титриметрический метод определения массовой концентрации остаточного активного (общего) хлора от 0,15 до 2,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Рисунок 10 – Зависимость скорости коррозии стали от концентрации сульфатов (температура среды 40°C, концентрация O<sub>2</sub> 5,0 мг/кг)



1 – общая коррозия; 2 – язвенная коррозия

Рисунок 11 – Зависимость скорости коррозии стали от концентрации сульфатов (температура среды 60°C, концентрация O<sub>2</sub> 2,0 мг/кг)

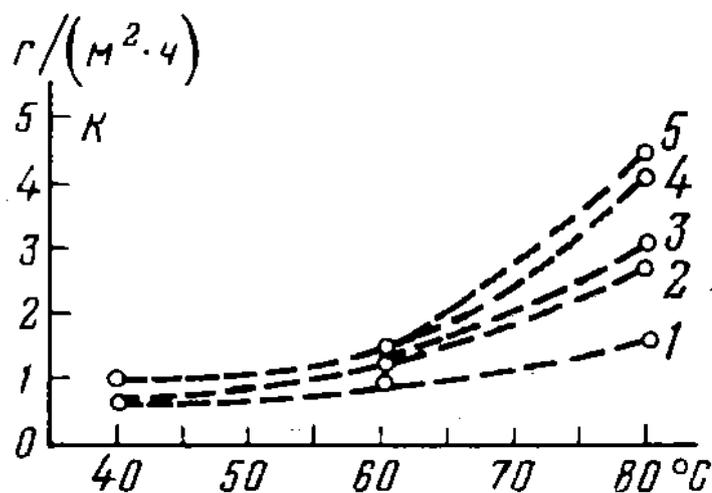


1 – общая коррозия; 2 – язвенная коррозия

Рисунок 12 – Зависимость скорости коррозии стали от концентрации сульфатов (температура среды 80°C, концентрация O<sub>2</sub> 4,0 мг/кг)

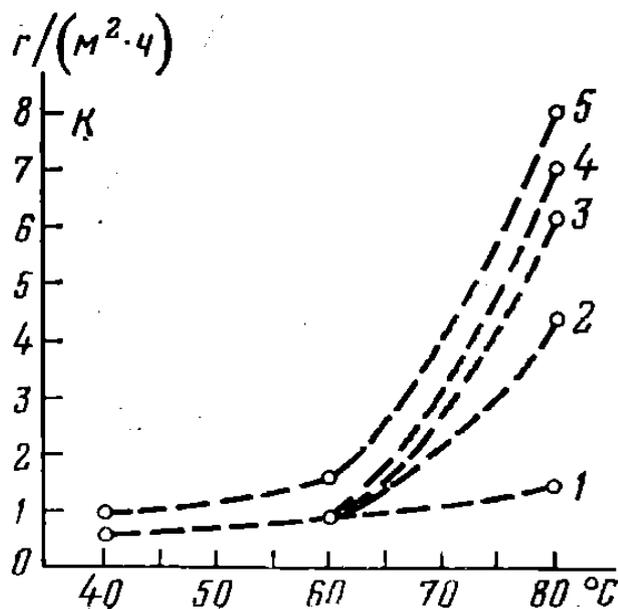
«На рисунках 13 и 14 показано развитие общей коррозии в растворе сульфатов при различных температурах, приведенные данные показывают, что содержание растворенного кислорода является одной из причин

активизации коррозии стали. Содержание хлорид-ионов и сульфат-ионов способствует активизации и увеличения скорости коррозии» [2].



Концентрация хлоридов (в расчёте на Cl<sup>-</sup>) мг/кг: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30 – 40; 4 – 100; 5 – 150

Рисунок 13 – Зависимость скорости общей коррозии стали от температуры раствора хлоридов при pH = 8,5 и полном насыщении воздухом



Концентрация сульфатов (в расчёте на SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) мг/кг: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30 – 40; 4 – 100; 5 – 150

Рисунок 14 – Зависимость скорости общей коррозии стали от температуры раствора сульфатов при pH=8,5 и полном насыщении воздуха

Представленные графики показывают увеличения коррозионной активности сульфат-ионов при повышении температуры более 60°C, что соответствует температуре воды, нагреваемой в теплообменнике.

### **Вывод по первой главе:**

На основании анализа исследований, посвященных внутренней коррозии трубопроводов можно сделать следующий вывод. Основная причина на увеличение интенсивности коррозии магистральных трубопроводов системы горячего водоснабжения – повышение температуры в теплообменнике, которые приводят к многократному увеличению скорости электрохимической коррозии. Наиболее существенными веществами, способствующими коррозионным повреждениям, являются хлорид-ионы и растворенный кислород, содержание которого в исходной воде в сотни раз превышает регламентируемое значение.

## **Глава 2 Анализ методов дегазации воды**

«Дегазация – процесс удаления из воды растворенных в ней газов (диоксид углерода, кислород, сероводород, реже метан), обуславливающих или усиливающих коррозионные свойства воды, а в некоторых случаях, придающих ей неприятный запах.

Выбор метода дегазации определяется в основном видом и содержанием удаляемого газа в исходной воде.

В практике водоподготовки известны следующие методы дегазации, в основу классификации которых положен принцип воздействия на обрабатываемую воду: физический (изменение температуры воды или парциального давления удаляемого газа); химический (связывание растворенных в воде газов путем добавления реагентов); биохимический (использование окислительной способности микроорганизмов); сорбционно-обменный (извлечение растворенных газов путем фильтрования через сорбционно-обменные материалы)» [18].

Физические способы дегазации характеризуются относительно невысокой стоимостью, безопасностью и удобством реализации. Это является основной причиной, по которой физические методы применяются гораздо чаще.

«В технологиях водоподготовки для удаления газов (кроме кислорода) в основном применяют пленочные дегазаторы, а для обескислороживания воды – вакуумные дегазаторы или термические деаэратеры. Барботажные дегазаторы используют в исключительных случаях из-за их сравнительно высокой эксплуатационной стоимости (большой расход электроэнергии на компрессию воздуха)» [18].

### **2.1 Физические методы дегазации**

«Наиболее распространенными моделями установок для физической дегазации являются пленочные дегазаторы. Конструктивно такие системы выполнены в форме цилиндрических колонн, оснащенных специальными насадками. Вода, проходя аэрационную стадию, стекает по выведенным каналам, контактируя при этом со встречным воздушным потоком. Обогащенный кислородом воздух подается через специальные отверстия под напором, который создается довольно мощным вентилятором.

Самым совершенным типом дегазатора для глубокого удаления из воды свободного диоксида углерода (IV) считают пленочный дегазатор, загруженный кольцами Рашига (рисунок 15)» [20].



Рисунок 15 – Кольца Рашига

«Он обеспечивает наиболее устойчивый эффект дегазации, долговечен, требует меньшей площади и высоты, а также меньшего расхода воздуха, чем дегазатор с деревянной хордовой насадкой. Строительная стоимость его

близка к стоимости дегазаторов с деревянной насадкой, а эксплуатационная стоимость ниже, особенно для установок большой производительности. Наиболее целесообразно применять эти дегазаторы на крупных установках и при большом содержании свободного диоксида углерода (IV) в воде, поступающей в дегазатор.

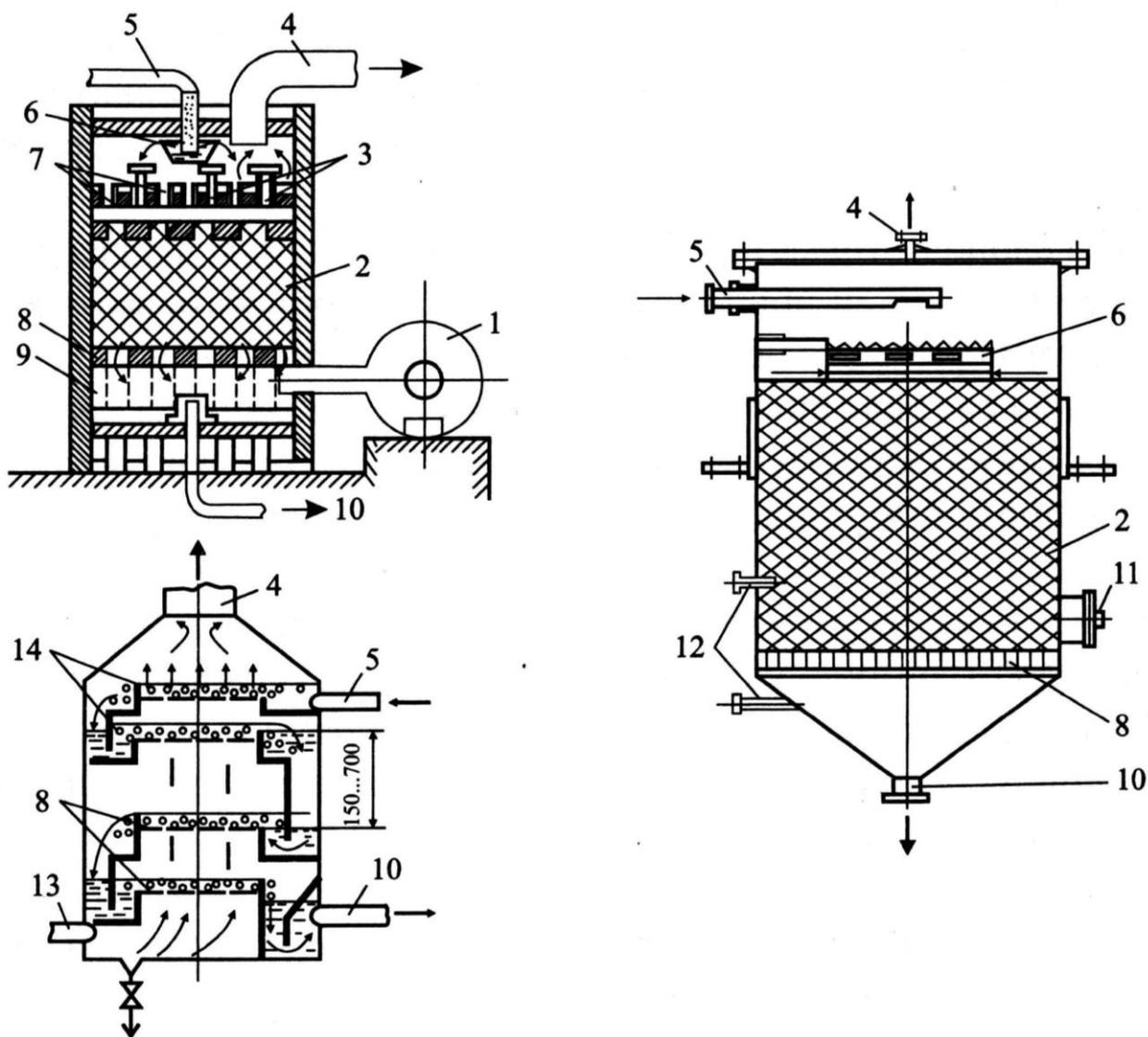
Кольца Рашига – керамические насадки, нашедшие широкое применение в современной промышленности. Работают насадки следующим образом: на поверхности насадок происходит абсорбция, когда их помещают в абсорбер. Керамические насадки для эффективной абсорбции должны отвечать ряду специфических требований: они должны иметь высокую удельную поверхность, а также значительный свободный объем, а также обладать незначительным удельным весом для того, чтобы производить минимальное давление на поддерживающие конструкции, оказывать незначительное сопротивление газовому потоку, эффективно распределять по поверхности жидкость и характеризоваться отличной коррозионной стойкостью к тем средам, в которых они будут находиться (чаще всего речь идет о кислотных и щелочных средах)» [18].

«Насадки могут быть двух основных видов: беспорядочные (засыпаемые общей массой) и регулярные (помещенные в аппаратуру особым образом). К последней группе следует отнести хордовые, блочные и кольцевые насадки. Кольца Рашига относятся к числу подтипов кольцевых насадок. Кольцо Рашига представляет собою цилиндрическое тонкостенное кольцо, имеющее наружный диаметр, равняющийся высоте кольца. Диаметр насадочных колец варьируется от 25 миллиметров до 150 миллиметров. Кольца Рашига могут быть керамические (подразделяются на фарфоровые, шамотные и полуфарфоровые), углеграфитовые, реже – из стали или иных металлов» [16].

«В перспективе весьма вероятно появление колец из пластических масс. В зависимости от материала могут меняться следующие свойства: кислотостойкость, количество теплосмен и надежность, численные значения

которых регулируются по ГОСТ 17612-89. В настоящее время кольца Рашига нередко заменяются седловидными насадками Инталокс, которые, однако, стоят несколько дороже.

На рисунке 16, а приведена схема пленочного дегазатора с насадкой из колец Рашига, размещаемой на промежуточной дырчатой перегородке, отстоящей от дна на расстоянии 600 мм» [16].



- 1 – вентилятор; 2 – насадка из керамических колец Рашига; 3 – газоотводной патрубков;  
 5, 10 – ввод исходной и отвод дегазированной воды; 7 – оросительные патрубки;  
 4 – удаление воздуха; 9 – поддон; 8 – дырчатое днище; 6 – водораспределительная  
 воронка; 11 – люк; 12 – патрубки для водомерного стекла; 13 – ввод воздуха;  
 14 – пенный слой

Рисунок 16 – Пленочный (а), вакуумный (б) и пенный (в) дегазаторы

«В поддон вентилятором подается воздух. Вода поступает в верхнюю часть дегазатора и равномерно распределяется по сечению плитой, имеющей 48 патрубков для слива воды в насадку и 8 патрубков с колпаками для выхода воздуха. Вода из поддонного пространства отводится через гидравлический затвор, высота которого  $h=1,2 H$  (где  $H$  – максимальный напор, развиваемый вентилятором, Па).

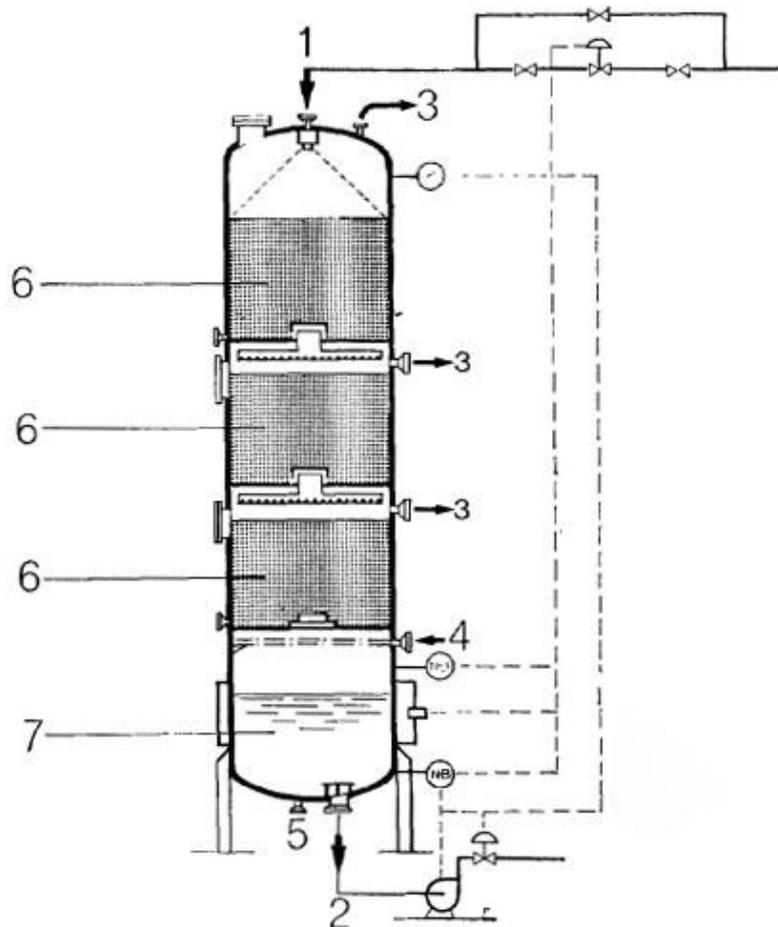
После пленочного дегазатора с кольцами Рашига и подачей воздуха вентилятором содержание диоксида углерода (IV) в воде составляет не более 3...5 мг/л. При удалении сероводорода этим методом следует подкислять воду (до  $pH=5$ ) с последующим подщелачиванием ее до необходимого значения  $pH$ , это дает значительную экономию расхода воздуха.

В качестве наглядного примера рассмотрим все ту же необходимость обескислороживания жидкости, что и в предыдущем случае. Для эффективного удаления кислорода из жидкости, ее предварительно доводят до кипения. В ходе принудительного нагрева растворимость каждого из присутствующих в воде газов приближается к нулевой отметке. Для этих целей используются термические или вакуумные дегазаторы. Первые повышают температуру воды классическим способом, вторые достигают того же эффекта путем снижения ее нормального давления» [18].

Кроме термических дегазаторов, вакуумный дегазатор является единственным типом оборудования, на котором возможно удаление газов, растворенных в воде, без обогащения воды другими газами, поскольку оба сооружения создают газовую фазу, состоящую частично или полностью из пара. Вакуумный дегазатор не имеет альтернативы в тех случаях, когда условия проведения процесса таковы, как описано выше, и когда обработка должна производиться при температурах менее 100 °С.

Сооружение работает при общем давлении в газовой фазе, равном сумме давления пара и парциальных давлений газов при температуре воды, поступающей на обработку.

Вакуумный дегазатор состоит из герметичного вертикального резервуара, внутри которого расположены одна, две или три горизонтальные перегородки, несущие на себе загрузку из колец Рашига или аналогичных материалов. Каждый из получившихся отсеков образует ступень дегазации. Примем расход на всех ступенях одинаковым. Необходимое число ступеней будет зависеть от количества газа, которое необходимо удалить, и конечного остаточного его содержания. Каждая стадия представляет собой определенное число единиц переноса для соответствующего газа. В трехстадийном дегазаторе вода разбрызгивается по поверхности загрузки первой ступени (верхняя ступень), проходит сквозь загрузку и собирается устройством, которое распределяет ее затем по поверхности загрузки второй ступени. Этот процесс повторяется и на третьей ступени. Каждый распределитель оборудован сифоном, позволяющим использовать убывающие давления от верхней ступени к нижним. Затем вода выпускается в накопительный резервуар, который находится под тем же вакуумом, что и последняя ступень, из которого вода насосом подается потребителю (рисунок 17).



1 – подача воды на обработку; 2 – отвод обработанной воды; 3 – выпуск в атмосферу; 4 – подача реагентов, при необходимости; 5 – клапан для опорожнения; 6 – контактная насадка; 7 – накопительный резервуар

Рисунок 17 – Схема вакуумного дегазатора

Вакуум создается одним из следующих способов:

- вакуумными насосами, смонтированными по одному на каждой ступени. Насосы работают при одном и том же расходе и поэтому они взаимозаменяемы; давление каждого насоса соответствует давлению той ступени, на которую он работает;
- эжекторами (по одному на каждую ступень). В этом случае один насос питает все эжекторы, а последние рассчитывают таким образом, чтобы обеспечить на каждой ступени тот вакуум, который необходим;
- паровым эжектором барометрического типа, обычно двухступенчатой конструкции.

Все оборудование должно быть изготовлено в строгом соответствии с принятыми нормативами и надежно герметичным, поскольку проникание воздуха ухудшает качество очистки.

Вакуумные дегазаторы имеют оборудование для контроля и управления, приспособленное к условиям работы под вакуумом. Некоторые дегазаторы снабжены устройствами, распределяющими пар под перегородками, поддерживающими загрузку; более высокая температура, полученная в результате этого, дает возможность работать при более высоком абсолютном давлении, поскольку более низкие давления трудно поддерживать на последней ступени [24].

Вакуумные дегазаторы, работающие при температурах окружающей среды, используют преимущественно при обработке воды (пресной или морской) перед ее закачкой в нефтяные пласты.

При вакуумной дегазации равномерное распределение питательной воды и гидравлическая балансировка нисходящего потока с верхней части башни и по ее поперечному сечению являются ключевым конструктивным соображением, поскольку вода проходит через слой массообменной насадки, которая максимизирует площадь контакта жидкой/паровой фазы и, таким образом, сокращает время пребывания и снижает требования к вакууму. Поскольку система вакуумной дегазации удаляет все газы из паровой фазы, она снижает давление в системе ниже атмосферного, что способствует диффузии молекул растворенного газа в воде в паровую фазу. Таким образом, концентрация газа в воде снижается. При этом условии растворенные газы в жидкости извлекаются и удаляются с верхней части башни. Интенсивность вакуума и объем пара, удаляемого из системы, определяют степень удаления.

Для некоторых применений дегазационной воды, где требуется чрезвычайно низкий уровень растворенных газов, двухступенчатые башни предназначены для оптимизации процесса экстракции путем поэтапного процесса удаления со все более высокой степенью вакуума. В этих системах

используется более высокая башня, имеющая две независимые кровати произвольной упаковки со специальными вакуумными насосами для каждой кровати. Двухступенчатые вакуумные деаэраторы имеют специально разработанные внутренние устройства, обеспечивающие высокоэффективное удаление газа без затопления или короткого замыкания. Эффективный метод герметизации под давлением между этими двумя ступенями гарантирует разницу давлений между ними. Эта особенность конструкции обеспечивает более эффективное удаление газов, чем в одноступенчатых процессах, для которых потребовалась бы гораздо большая вакуумная емкость.

Последние следы растворенных газов труднее всего удалить, и их концентрацию никогда нельзя свести к нулю. Как правило, 50 частей на миллиард (ppb) кислорода-это самый низкий практический уровень, который может быть достигнут при вакуумной дегазации. После упаковки на второй стадии жидкости дают отстояться в секции отстойника, чтобы дать возможность применяемому химическому средству для удаления кислорода на основе сульфита вступать в реакцию и, при необходимости, способствовать дальнейшему снижению остаточной концентрации кислорода. Отстойник или секция хранения, расположенная в нижней части башни, собирает дегазированную воду и обеспечивает требования к чистой положительной всасывающей головке (NPSHR) для перекачивающего насоса.

«Дегазаторы барботажного типа имеют ограниченную область применения, обусловленную большими эксплуатационными затратами. Использование пенных дегазаторов для удаления углекислоты признано экономичным при производительности  $<100 \text{ м}^3/\text{ч}$ . При принятой интенсивности подачи воздуха, производительности и рекомендуемым конструктивным параметрам, в ходе расчета пленочных дегазаторов определяют общую площадь перегородок, габариты сооружений и подбирают марку (тип) вентилятора» [14].

Разработанный компанией Veolia Water Technologies дегазатор под названием CoStrip, он использует серию сепарационных ячеек и поток очищающего газа, такого как воздух, азот или топливный газ. Очищающий газ проходит в направлении, противоположном потоку объемной жидкости, проходящей через горизонтальный сосуд. Сырая вода вводится с одного конца, протекает через сосуд, а сточные воды выходят с другого конца. Горизонтальная конструкция делает его идеальным решением для установок с ограничениями по высоте (рисунок 18).

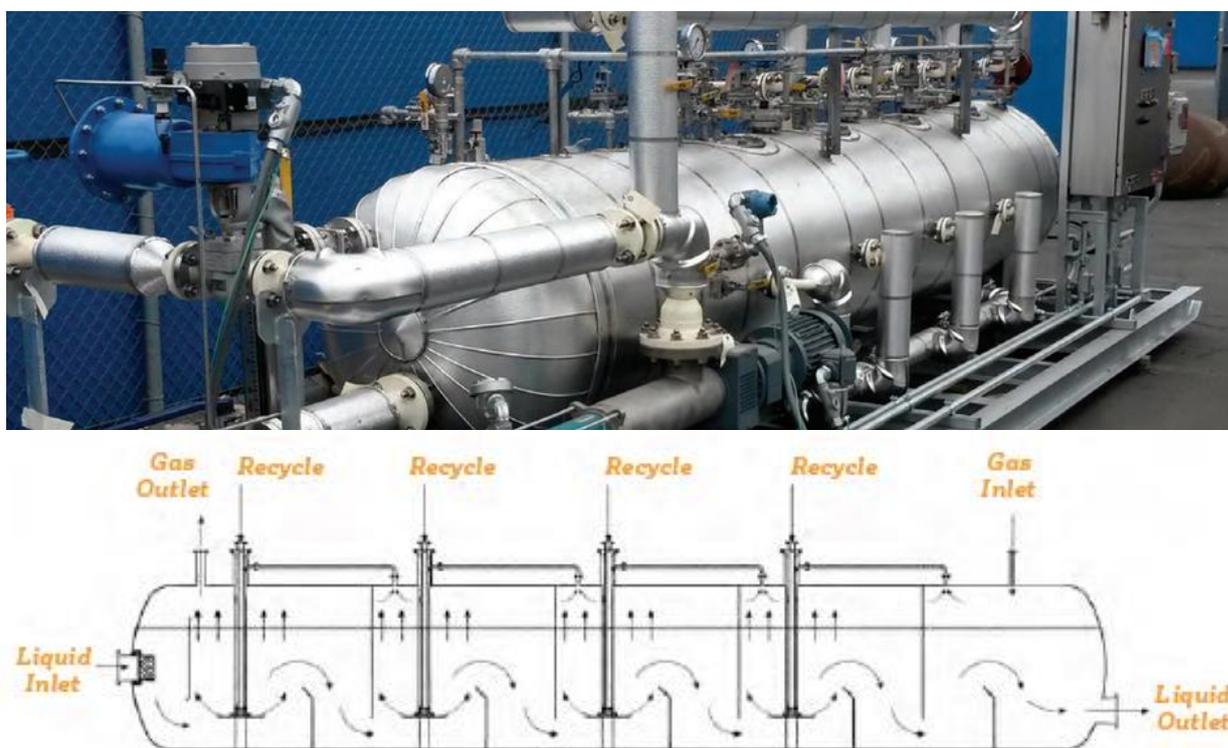


Рисунок 18 – Дегазатор CoStrip

Каждая разделительная ячейка оснащена эжектором, в который отводимый газ вводится в виде микропузырьков на дне сосуда. Небольшой размер микропузырьков обеспечивает площадь поверхности, необходимую для взаимодействия газа и жидкости, а также увеличивает время удержания пузырьков для подъема, что обеспечивает достаточное время контакта, необходимое для переноса массы.

Растворенные газы, присутствующие в объемной жидкости, такие как  $H_2S$ ,  $CO_2$  и ВТЕХ, мигрируют в эти пузырьки по мере их подъема, процесс,

который обусловлен неравновесием между растворенными газами, присутствующими в объемной фазе и внутри каждого крошечного пузырька. Как только эти пузырьки достигают границы раздела жидкость-газ, они лопаются и выделяют поглощенные газы в пространство, где их можно удалить для дальнейшей обработки или утилизации. Непрерывная очистка газа в напорном пространстве и введение свежего газа для очистки в нижнюю часть сосуда обеспечивают постоянное неравновесие газа, необходимое для оптимальной очистки газа.

#### Доказанная производительность для очистки газа

Было доказано, что установка дегазации CoStrip компании Veolia Water Technologies эффективно удаляет такие газы, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и соединения ВТЕХ, даже в очень сложных областях применения добываемой воды. В тех случаях, когда использование упакованной башни или башен с решетчатыми лотками невозможно из-за высокого уровня взвешенных твердых веществ и масла, эта новая технология способна обеспечить требуемое качество сточных вод. Было доказано, что он удаляет ЛОС, такие как бензол, толуол и этилбензол, а также кислые газы. Полевые демонстрации по проверке производительности показали, что CoStrip удалил 85% соединений ВТЕХ, 77%  $\text{CO}_2$  и 85% газа  $\text{H}_2\text{S}$ , присутствующих в сырой воде, что соответствует целевому удалению для ВТЕХ. Производительность может быть скорректирована в соответствии с процентом удаления любого целевого загрязняющего вещества.

В дополнение к своим значительным преимуществам в производительности, использование CoStrip для удаления  $\text{CO}_2$  перед стадией химического умягчения также снижает потребность в химических веществах для умягчения воды, а также в осадке. Процесс CoStrip удаляет избыточную щелочность, связанную с карбонатами и бикарбонатами, присутствующими в воде. Как правило, любая избыточная щелочность должна быть удалена, чтобы предотвратить масштабирование последующих процессов. Таким образом, технология CoStrip снижает потребность в гидратированной извести и

каустической соде, которые потребуются, что приводит к значительной экономии затрат и уменьшению образования осадка карбоната кальция и гидроксида магния.

Технология CoStrip устраняет необходимость в предварительной обработке перед дегазацией, снижая капитальные и эксплуатационные затраты, и может использоваться в качестве этапа предварительной обработки для уменьшения коррозии, связанной с кислотными газами. Удаляя кислые газы, такие как  $H_2S$ , нет необходимости закрывать нижележащие технологические резервуары, которые в противном случае были бы необходимы для предотвращения выбросов запаха и обеспечения безопасности персонала. Эксплуатационные расходы снижаются за счет устранения необходимости в окислителях для удаления  $H_2S$ , что повышает долговечность и производительность оборудования. Кроме того, в тех случаях, когда система очистки включает систему обратного осмоса (RO), было обнаружено, что удаление летучих органических соединений продлит срок службы мембран RO.

Хотя любая оценка зависит от конкретного случая, предполагаемые экономические выгоды от использования технологии CoStrip включают до 30% снижения затрат на химическое смягчение и удаление осадка и до 35% экономии на замене мембран обратного осмоса. Эти цифры предполагают, что срок окупаемости составит менее года, когда технология очистки газа будет добавлена в технологическую цепочку очистки воды. В то время как снижение капитальных и эксплуатационных затрат явно выгодно, за счет удаления  $CO_2$ ,  $H_2S$  и различных ЛОС, CoStrip позволяет предприятиям обеспечивать безопасность персонала и оборудования, соблюдать строгие ограничения по сбросу сточных вод и качеству воздуха, а также самые строгие нормативные требования даже в самых сложных областях применения добываемой воды.

Запатентованная технология Veolia CoStrip дегазирует сырую воду путем введения микропузырьков газа в противоток потоку жидкости для очистки (воздуха, азота или топливного газа).

Во-первых, микропузырьки вводятся в серию камер с использованием эжекторов.

Затем они поднимаются и захватывают растворенные газы из-за нарушения равновесия между газами с микропузырьками и растворенными газами в воде. Затем микропузырьки взрываются в головном пространстве устройства, высвобождая свое содержимое. Объединенный отходящий газ удаляется из емкости и может быть обработан для повторного использования или сжигания в факеле. Микропузырьки очищающего газа обеспечивают эффективное перемешивание и высокую площадь контакта поверхности с жидкостью для вытеснения нежелательных растворенных газов. Конструкция CoStrip позволяет ему обрабатывать неочищенные воды, загруженные нефтью и твердыми веществами, при этом удаляя 90% или более растворенных газов.

Обычные дегазационные башни имеют высокую высоту и могут быть особенно проблематичными в установках с ограничениями по высоте.

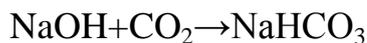
В отличие от обычных технологий дегазации, которые могут загрязняться, CoStrip предназначен для простой, надежной и не требующей технического обслуживания эксплуатации. CoStrip также может поставляться в виде полностью собранной системы, устанавливаемой на полозьях, что обеспечивает простоту установки и снижает общие затраты на установку.

## **2.2 Химические и биохимические метод дегазации воды**

«В основе химических методов удаления из воды, растворенных газов лежит их химическое связывание, достигаемое введением реагентов или фильтрованием через специальные загрузки. Для удаления из воды кислорода применяют ее фильтрование через легко окисляющиеся вещества, например, через стальные стружки, и обработку сульфитом натрия или оксидом серы (IV).

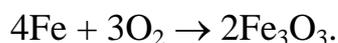
Устранение агрессивной углекислоты в процессе стабилизационной обработки воды при отрицательном индексе стабильности может быть достигнуто реагентным методом с применением едкого натрия (NaOH), соды (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), извести (CaO), мела или мраморной крошки (CaCO<sub>3</sub>). При этом

связывание углекислого газа происходит по следующим химическим реакциям:



При использовании стальных стружек их обезжиривают и загружают в специальный фильтр. Содержание марганца в них не должно превышать 0,3%.

В процессе фильтрования железо, окисляясь, связывает кислород



Оксид железа (III) и гидроксид железа (III), образовавшиеся в результате коррозии стружек, удаляют обратной промывкой. Продолжительность контакта воды со стружками зависит от температуры и уменьшается от 25 до 3 мин при увеличении температуры от 20 до 80 °С» [20].

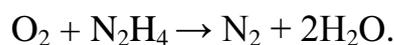
«Чаще всего применяют обработку воды сульфитом натрия  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ , или оксидом серы (IV)  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ .

Образующаяся сернистая кислота окисляется кислородом, содержащимся в воде, до серной кислоты:



В качестве катализатора применяют соли меди(II) или кобальта (II) в виде 0,01%-ного раствора. Для удаления 1 мг кислорода расходуется 4 мг оксида серы(IV) или 7,9 мг сульфита натрия. Кроме того, для удаления кислорода воду обрабатывают также гидразином  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

Гидразин является сильным обескислороживающим реагентом:



Эта реакция протекает значительно быстрее, чем реакция окисления сульфита натрия. Катализаторами в данном случае являются металлическая

медь, стекло и активированный уголь. Реакция обескислороживания воды гидразином каталитически ускоряется материалом стенок котла» [19].

«Гидразин применяют для обработки воды, идущей на питание прямоточных котлов, поскольку он не увеличивает количества сухого остатка питательной воды и не образует вредных летучих продуктов разложения. Недостатком метода обескислороживания воды гидразином является его высокая стоимость.

Процесс связывания кислорода восстановителями идет быстро при температуре 95...100°C и заканчивается за 1...2 мин, даже при минимальном против, стехиометрического избытке (5%) восстановителя.

Необходимую дозу сульфата натрия или оксида серы (IV), мг/л, рассчитывают по формуле

$$D=1,1\beta[O_2],$$

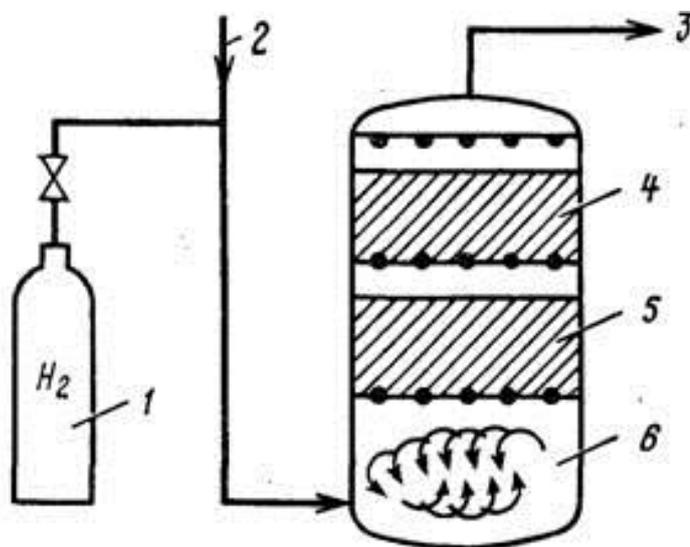
где  $[O_2]$  – концентрация растворенного кислорода в воде, мг/л;  $P$  – теоретический расход реагента на связывание 1 мг растворенного кислорода, мг» [18].

«Удаление растворенного кислорода без подогрева воды может быть достигнуто фильтрованием ее через электронно-обменные (ЭО) и электронно-ионообменные смолы (продукты конденсации пирогаллола, гидрохинона или пирокатехина с фенолом и формальдегидом). Восстановительная способность отечественных электрообменников следующая: ЭО-6 – 450; ЭО-7 – 600 ... 800; ЭО-8 – 5000 г-экв/м<sup>3</sup>. При использовании ЭО смол для обескислороживания воды высота слоя смолы в фильтре принимается равной 2 м, скорость фильтрования – 20 м/ч. Регенерируются фильтры 1...2%-ным раствором сульфита или тиосульфита натрия.

Электронно-обменные смолы представляют собой катиониты или аниониты с введёнными в них железом или медью. Выпускаемая промышленностью электронно-ионообменная смола ЭИ-12 имеет обменную

способность по кальцию 500 г-экв/м<sup>3</sup> и поглотительную способность по кислороду 45 кг O<sub>2</sub>/м<sup>3</sup>. Регенерируется смола ЭИ-12 так же, как и смолы ЭО.

На рисунке 19 показана схема удаления кислорода ионообменником, заряженным палладием, с использованием водорода в качестве катализатора. Остаточное содержание кислорода 20...30 мкг/л при исходном 9,0 мг/л» [19].



1 – баллон с водородом; 2, 3 – ввод исходной и отвод обескислороженной воды;  
4 – ионообменник, заряженный палладием; 5 – слой инертной смолы; 6 – камера смешения

Рисунок 19 – Установка обескислороживания воды с помощью ионообменника с палладием

«Эффективное обескислороживание воды может быть достигнуто в электролизерах с растворимыми железными или алюминиевыми электродами. Обескислороживание происходит за счет катодной и анодной деполяризации, а также химического окисления железа или алюминия растворенным в воде кислородом. Для удаления из воды сероводорода химическими методами его окисляют кислородом воздуха или хлором, кроме того, может быть использовано взаимодействие сероводорода с гидроксидом железа (III). Для более полного удаления сероводорода кислородом воздуха при аэрации воду подкисляют серной или соляной кислотой до pH=5,5.

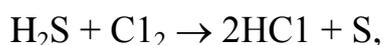
Дозу кислоты, мг/л, для снижения pH определяют по формуле

$$D_{\text{кисл}} = \frac{100e_{\text{кисл}} \text{Щ}}{C},$$

где  $Щ$  – щелочность исходной воды, мг-экв/л;  $e_{\text{кисл}}$  – эквивалентная масса кислоты;  $C$  – концентрация серной или соляной кислоты в техническом продукте, %.

Очищенную воду необходимо стабилизировать подщелачиванием для устранения коррозионных свойств.

Сероводород окисляют хлором до свободной серы или до серной кислоты (в зависимости от дозы хлора). Малые дозы хлора (2,1 мг на 1 мг свободного сероводорода) окисляют сероводород до коллоидной серы:



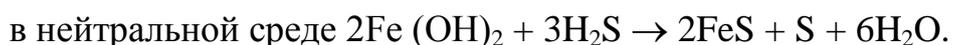
которую затем необходимо удалять. В этом заключается недостаток метода.

Большие дозы хлора (8,4 мг/мг) окисляют сероводород до серной кислоты:



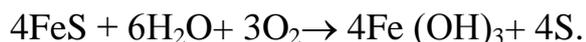
Реакция протекает довольно медленно и имеет практическое значение лишь при окислении небольших количеств сероводорода. Ее используют для удаления остаточного сероводорода, например, после аэрирования» [20].

Козырев Д.П. предложил метод «удаления сероводорода гидроксидом железа(III) с последующей регенерацией образующегося сульфида железа (II). В основу этого способа положены реакции:

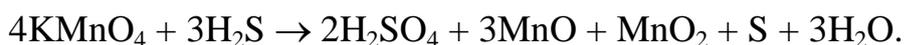


Практика показала, что свободный сероводород удаляется этим методом довольно полно: вода теряет запах сероводорода, и коррозионные свойства. Обработанная вода после 2...3 ч отстаивания считается пригодной для технических нужд. Воду для питьевых и хозяйственно-бытовых нужд после предварительной обработки известью (около 60 мг/л в пересчете на CaO) необходимо отфильтровать.

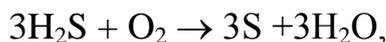
Этот метод не новый, в нем оригинально лишь получение гидроксида железа(III) электрическим растворением металлического железа и чугуна и регенерация сульфида железа(II), которая происходит при наличии кислорода и воды по уравнениям:



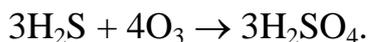
Естественная регенерация протекает медленно. Для ускорения процесса прибегают к искусственной регенерации, которая достигается аэрированием или обработкой веществами, быстро переводящими сернистые соединения в гидроксиды (серная или соляная кислота). Для окисления сульфидных соединений применяют также перманганат калия:



Линевичем С.Н. предложен метод удаления сероводорода из воды озонированием. При расходе озона 0,5 мг на 1 мг удаляемого сероводорода образуется коллоидная сера:



при расходе озона 1,87 мг на 1 мг сероводорода образуются сульфаты:



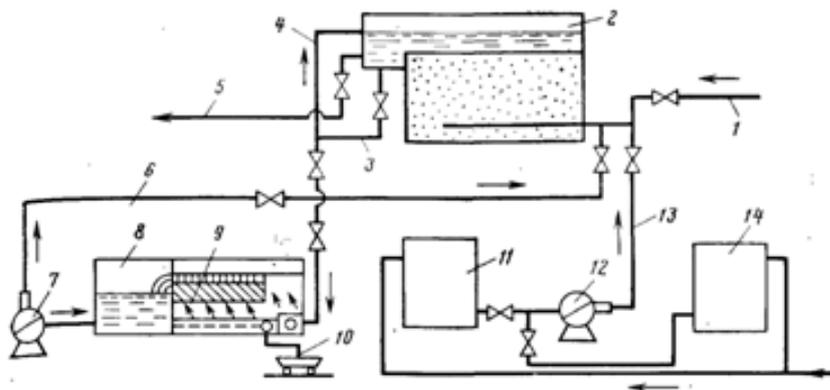
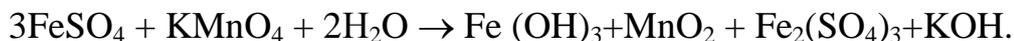
Для воды, содержащей 15...20 мг/л сероводорода, продолжительность озонирования составляет 20 мин, расчетный расход озона – 30 мг/л.

Сероводород окисляется оксидом хлора (IV). Оптимальными условиями окисления сульфидов до сульфатов являются: доза  $\text{ClO}_2 \rightarrow 3,5$  мг на 1 мг  $\text{S}_2^-$ ;  $\text{pH} = 10...11$ , продолжительность контакта 10 мин» [22].

На кафедре "Водоснабжение" МГСУ (Николадзе Г.И., Кочиашвили Г.Г.) разработана схема безотходного глубокого удаления из воды сероводорода (рисунок 20), исключая выброс в атмосферу удаляемого газа, повышая тем самым решение вопроса надежности охраны окружающей среды. «Удаление сероводорода из подземных вод фильтрованием через модифицированную загрузку заключается в адсорбции ионов сероводородных соединений на зернах фильтрующей загрузки. Модификация песчаной загрузки состоит в том, что ее последовательно обрабатывают водными растворами железного купороса и перманганата калия или сульфата натрия и перманганата калия, в результате чего на

поверхности зерен кварцевого песка при pH среды 6 – 9 образуется пленка, в составе которой гидроксид железа и диоксид марганца» [20].

«Модификация песчаной загрузки описывается следующим уравнением:



1 и 5 – подача исходной и отвод очищенной воды; 2 – контактный осветлитель; 3 – сброс растворов после модификации загрузки; 4 – перелив; 6 – подача промывной воды от насоса 7; 8 – резервуар промывной воды с тонкослойными модулями 9; 10 – утилизация осадка; 11 и 14 – бак для приготовления раствора  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ ; 12 – насос-дозатор для подачи модифицирующих растворов по реагентопроводу 13

Рисунок 20 – Технологическая схема глубокого удаления из воды сероводорода фильтрованием через модифицированную загрузку

В основе процесса удаления сероводорода с помощью фильтрования через модифицированную загрузку лежит явление хемосорбции. При этом гидроксид железа и диоксид марганца вступают во взаимодействие с сероводородом и гидросульфидом, переводя их в сульфид железа и серу» [22]. Принятая схема очистки гарантирует остаточное содержание сероводорода в воде менее 0,05 мг/л, что удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51232-98 "Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества"

Кроме химических способов окисления сероводорода используют и **биохимический метод**. «Известно, что большое участие в окислении сульфидных вод принимают серобактерии, которые встречаются в серных источниках, стоячих водах и вообще широко распространены в природе. Для массового развития серобактерий необходимы сероводород и кислород. По

данным Г.Ю. Асса, серобактерии окисляют сероводород до серы, которая, в свою очередь, окисляется в серную кислоту:



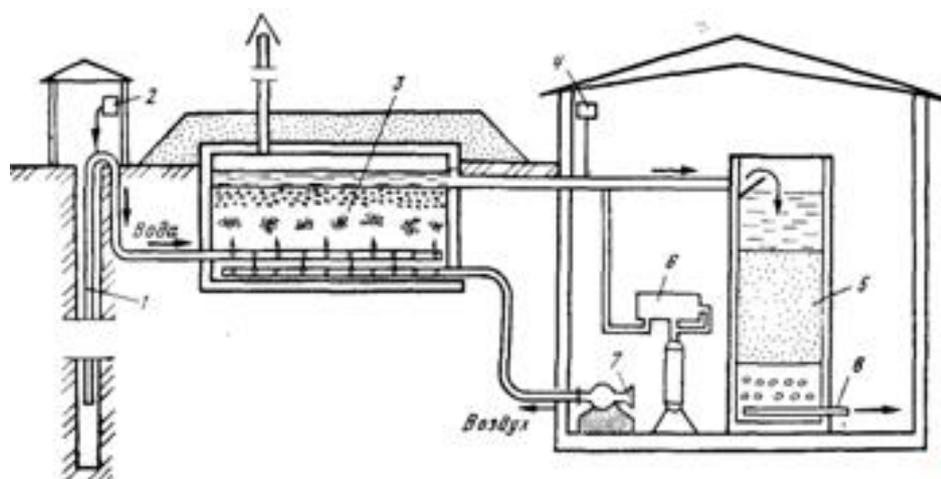
Биохимический метод заключается в окислении сероводорода серобактериями (*Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus denitrificans*). Низкое содержание сероводорода в подземных водах с невысоким рН поддается удалению преимущественно аэрированием (табл. 2) [13].

Таблица 2 – Оптимальные значения рН при окислении  $\text{H}_2\text{S}$  серобактериями

Группы бактерий	Окисляемые соединения	Оптимальные значения рН
Тионовые:		
хемолитоавтотрофы (а, ан)	$\text{H}_2\text{S}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SO}^{2-}, \text{S}^\circ$ , политионаты	0,6-1,0
хемолитогетеротрофы (а)	$\text{H}_2\text{S}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}^\circ$ , политионаты	0,6-1,0
Бесцветные:		
хемоорганогетеротрофы (ма)	$\text{H}_2\text{S}, \text{S}^\circ$	5,5-10
Фотосинтезирующие:		
фетолитоавтотрофы (ан)	$\text{H}_2\text{S}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}^\circ$	4,5-10
фотоорганогетеротрофы (ан)	$\text{H}_2\text{S}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}^\circ$	4,5-10

Примечание: а – аэробы; ан – анаэробы; ма – микроаэрофилы

Для интенсивной деятельности серобактерий необходимо обеспечить нейтрализацию образующейся  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Это условие выполнимо в том случае, если вода содержит достаточное количество карбонатов. Описанные выше явления легли в основу используемого на практике биохимического метода удаления сероводорода (рисунок 21)» [21].



- 1 – трубчатый колодец с погружным насосом; 2 – дозатор биогенных (азотных, фосфорных) соединений; 3 – реактор биохимического окисления; 4 – дозатор сульфата алюминия; 5 – скорый фильтр; 6 – хлоратор; 7 – воздуходувка; 8 – отвод обработанной воды

Рисунок 21 – Установка биохимического извлечения сероводорода и воды

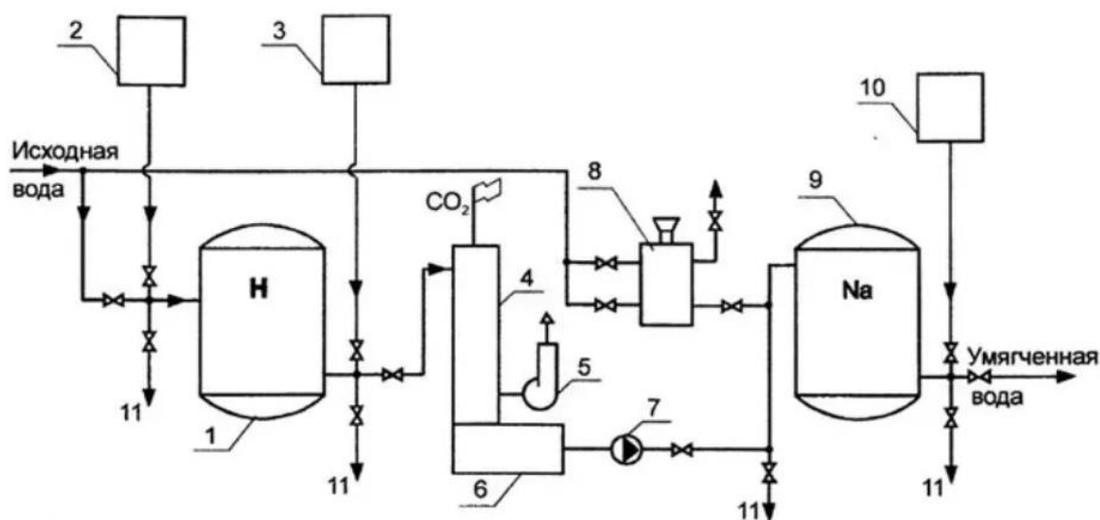
### 2.3 Сорбционно-обменные методы дегазации воды

«При H-Na-катионитовом умягчении (рисунок 22), ионитовом обессоливании (рисунок 23) и обезжелезивании воды возникает необходимость удаления свободной углекислоты с целью наиболее полного и эффективного протекания процесса очистки. Кроме того, углекислота относится к числу коррозионно-активных газов по отношению к бетону и металлу и оказывает не посредственное влияние на показатель стабильности воды.

Для удаления из воды углекислого газа применяют дегазаторы (плёночные, с принудительной или естественной вентиляцией, барботажные, пенные и вакуумные).

Сорбционный метод дезодорации основан на извлечении из воды органических веществ. Наиболее эффективными сорбентами являются активные угли. Их применяют в виде порошка или гранул в качестве загрузки фильтров. Углевание воды имеет ряд недостатков. Трудности, связанные с замачиванием и дозированием угля, необходимость иметь емкость для контакта его с обрабатываемой водой и т.д» [27].

«Более надёжно применять гранулированные активные угли, используемые в качестве загрузки фильтров» [27].



1 – H-катионитовый фильтр; 2 – Na-катионитовый фильтр; 3 – бак волю для взрыхления H-катионита; 4 – удалитель углекислоты; 5 – вентилятор; 6 – бак умягченной воды; 7 – насос; 8 – солерастворитель; 9 – Na-катионитовый фильтр; 10 – бак воды для взрыхления Na-катионита; 11 – сброс загрязненной воды в канализацию

Рисунок 22 – Схема последовательного H-Na-катионирования

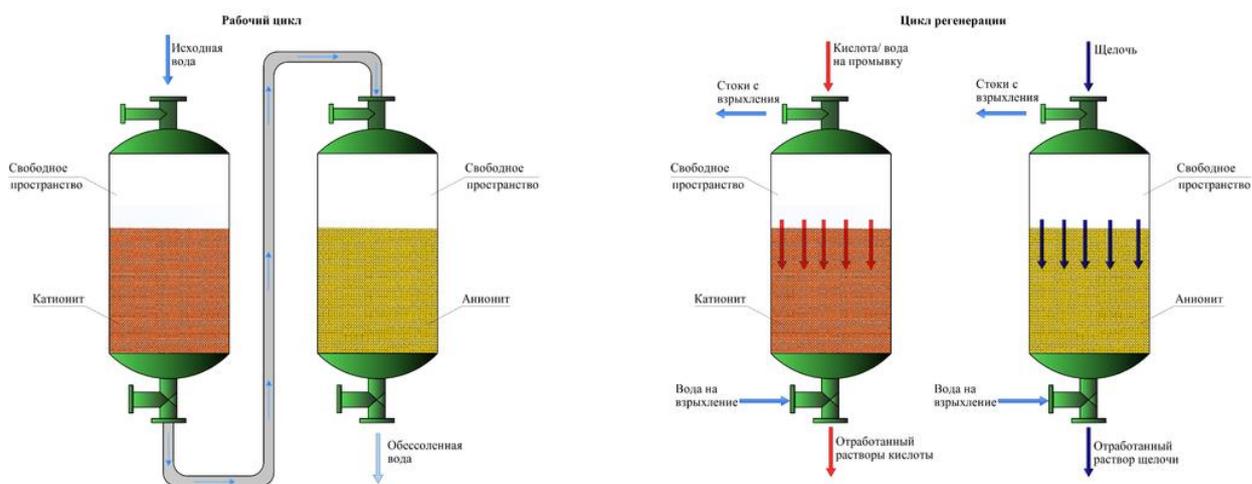


Рисунок 23 – Ионитовое обессоливание

«Для удаления из воды углекислого газа применяют дегазаторы (плёночные, с принудительной или естественной вентиляцией, барботажные, пенные и вакуумные).

Существуют сорбционные методы очистки воды от растворенного сероводорода. В качестве эффективных сорбционных материалов по отношению к сероводороду могут быть рекомендованы АУ, АР-3, анионит АН-31, аминолигнин, черный (омарганцованный) песок и др. Кроме того,

установлено, что совместное применение окислительных и сорбционных методов позволяет существенно сократить расход сорбентов и реагентов-окислителей и повысить надежность и эффективность очистки воды» [25].

## 2.4 Расчет дегазаторов

«При проектировании дегазаторов должны быть определены следующие величины:

- площадь поперечного сечения дегазатора;
- необходимый расход воздуха;
- площадь поверхности насадки, обеспечивающая заданный эффект дегазации.

Площадь поперечного сечения дегазаторов определяется по допустимой плотности орошения насадки, т.е. по расходу воды, приходящемуся на  $1 \text{ м}^2$  площади поперечного сечения дегазатора.

При глубоком удалении из воды углекислоты (до 2...3 мг/л):

- на дегазаторах, загруженных кольцами Рашига, допустимая плотность орошения насадки  $60 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , удельный расход воздуха  $15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;
- на дегазаторах, загруженных деревянной насадкой из досок, допустимая плотность орошения насадки  $40 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , а удельный расход воздуха  $20 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;
- при удалении кислорода из воды в вакуумных дегазаторах допустимая плотность орошения насадки  $5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ » [23].

«Требуемая площадь поверхности насадок, загружаемых в дегазатор, определяется по следующей формуле ( $\text{м}^2$ ):

$$F = \frac{G}{k \cdot \Delta C_{\text{ср}}},$$

где  $G$  – количество удаленного газа, кг/ч;

$k$  – коэффициент десорбции, равный количеству газа, удаляемого в единицу времени через единицу площади поверхности

соприкосновения жидкой и газообразной сред при движущей силе процесса десорбции, равной единице, м/ч.

$\Delta C_{\text{ср}}$  – средняя движущая сила процесса десорбции, кг/м<sup>3</sup>.

Величину  $G$  определяют по соотношению

$$G = q \cdot C_y / 1000,$$

где  $q$  – расход обрабатываемой воды, м<sup>3</sup>/ч.

$C_y$  – расчетное количество углекислоты, которое нужно удалить для поднятия рН воды до 7,5.

Значение  $k$  находят по графикам  $k = f(t_{\text{воды}})$ , а  $\Delta C_{\text{ср}} = \frac{C_{\text{max}} - C_{\text{опт}}}{2,3 \cdot \lg \frac{C_{\text{max}}}{C_{\text{опт}}}}$ ,

$C_{\text{max}}$  и  $C_{\text{опт}}$  – максимальная и оптимальная концентрации углекислоты, мг/л ( $C_{\text{опт}}$  – определяется по номограмме).

Количество мела, подаваемого в обрабатываемую воду, рассчитывают в зависимости от исходного содержания углекислого газа.

Проектирование элементов реагентного хозяйства (растворные и расходные баки, гасильные аппараты, сатураторы, баки-мешалки, дозирующие устройства и т.д.) осуществляется по общепринятой методике» [23].

Параметры для расчета пленочного дегазатора представлены в табл. 3

Таблица 3 – Параметры для расчета пленочного дегазатора

№ п/п	Технологические и конструктивные параметры	Значения
1	Интенсивность подачи воздуха, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	>0,35
2	Диаметр отведенной перегородки, мм	<6
3	Скважность перегородки, %	5-15
4	Количество перегородок, шт.	4-5
5	Расстояние между перегородками, мм	150-200
6	Эффект удаления СО <sub>2</sub>	96-97

«Содержание в воде избыточного количества кислорода обуславливает ее коррозионность относительно трубопроводов и арматуры, выполненных из металла, и делает воду не пригодной для использования в системах горячего водоснабжения, технологических процессах ТЭС, АЭС и отдельных производствах химической промышленности.

В настоящее время нашел применение метод вакуумного обескислороживания воды, реализуемый на специальных аппаратах – вакуумных дегазаторах, заполненных кольцами Рашига.

По аналогии с методикой расчета пленочных дегазаторов площадь поперечного сечения вакуумного дегазатора определяется по расчетному расходу воды и плотности орошения насадки.

При реагентной обработке воды следует учитывать, что повышение ее температуры и использование катализаторов (соли меди, кобальта и т.д.) способствует увеличению скорости окислительных реакций и эффективности процесса обескислороживания в целом» [6].

«Для приготовления и дозирования растворов реагентов заданной концентрации применяют растворные и расходные баки, баки-мешалки, насосы-дозаторы и т.д., расчет которых производится по аналогии с расчетом сооружений для реагентной обработки поверхностных вод.

При расчете фильтров со стальной стружкой скорость фильтрования принимают равной 25-100 м/ч; продолжительность контакта стружек с водой составляет от 25 мин в зависимости от температуры, а их расход - 5 кг на 1 кг удаляемого кислорода» [6].

«Обескислороживание воды наряду с другими перечисленными методами обработки может осуществляться путем фильтрования через электронно-обменные (ЭО) и электронно-ионообменные (ЭИ) смолы.

Восстановительная способность применяемых в водоподготовке смол составляет: для ЭО-6 - 450 г/экв-м<sup>3</sup>; ЭО-7 - 600-800 г/экв-м<sup>3</sup>; ЭО-8 - 5000 г/экв-м<sup>3</sup>; ЭИ-12 - 500 г/экв-м<sup>3</sup> (по кальцию) и 45 кгО<sub>2</sub>/м<sup>3</sup> (по кислороду).

При расчете фильтров высоту слоя ЭО смолы принимают равной 2 м, скорость фильтрования – 20 м/ч. Регенерацию смол ЭО и ЭИ-12 осуществляют 1-2%-ным раствором сульфита или тиосульфита натрия» [6].

«Наличие растворенного сероводорода ( $H_2S$ ) придает воде неприятный запах и обуславливает ее агрессивность при контакте с металлом, бетоном и резиной.

К физическим методам очистки воды от сероводорода относится метод аэрации, реализуемый на пленочном дегазаторе с принудительной подачей воздуха. Аэрационный метод следует применять при содержании  $H_2S$  в исходной воде до 3 мг/л.

Полного удаления свободного сероводорода, в силу зависимости существования различных форм сульфидных соединений от величины рН, можно достичь в случае предварительного подкисления обрабатываемой воды серной или соляной кислотой, или в цикле H-Na-катионитового умягчения, где удаление  $H_2S$  объединяется с удалением свободной углекислоты» [6].

«Необходимый расход воздуха, м<sup>3</sup>/ч, для подбора вентилятора определяют исходя из производительности дегазатора и удельного расхода воздуха – 12 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> воды.

Сущность химических методов удаления сероводорода состоит в обработке воды различными окислителями и, в зависимости от вида и количества последних, сероводородные соединения могут быть окислены до свободной серы, тиосульфатов, сульфидов и сульфатов. Химические методы очистки сероводородных вод следует применять при содержании  $H_2S$  в исходной воде до 10 мг/л.

В табл. 4 приведены расходы реагентов-окислителей из расчета удаления 1 мг сероводорода и реакции, описывающие химизм процесса окисления. При реагентной обработке воды необходимо учитывать, что для большинства окислителей увеличение рН-среды приводит к снижению их окислительной способности по отношению к сероводороду» [6].

Таблица 4 – Удельный расход реагентов окислителей

Реагент-окислитель	Окислительно-восстановительные реакции	Расход реагента-окислителя, мг на 1 мг H <sub>2</sub> S
Озон (O <sub>3</sub> )	$H_2S + O_3 \rightarrow S + H_2O + O_2$ $3H_2S + O_3 \rightarrow 3S + 3H_2O$ $3H_2S + 4O_3 \rightarrow 3H_2SO_4$	0,47-1,87
Перекись водорода (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	$H_2S + H_2O_2 \rightarrow S + 2H_2O$ $H_2S + 3H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2H_2O + H_2$	1,0-3,0
Перманганат калия (KMnO <sub>4</sub> )	$3H_2S + 4KMnO_4 \rightarrow 2K_2SO_4 + S + MnO + 3MnO_2 + H_2O$	1,85-3,1
Хлор (Cl <sub>2</sub> )	$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S + H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$	1,85-8,4
Кислород (O <sub>2</sub> )	$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$	0,47
Двуокись марганца (MnO <sub>2</sub> )	$3H_2S + 2MnO_2 + 4O_2 \rightarrow MnSO_4 + MnS_2O_3 + 3H_2O$ $H_2S + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + S + 2H_2O$	2,55-10,23
Железо (Fe)	$H_2S + Fe \rightarrow FeS + H_2$ $H_2S + Fe + O \rightarrow FeS + H_2O$	1,64

## 2.5 Мембранная дегазация

Основная проблема при развитии коррозионных процессов в трубопроводах, это наличие газов в растворенном виде, способствующих этому процессу, как правило это кислород либо углекислый газ. При этом важное значение имеет температура воды как было показано в первой главе. Чем выше температура, тем активней развивается процесс коррозии. При этом происходит значительное усиление описанного эффекта – при наличии совокупности указанных факторов. На сегодняшний день существует два основных направления для удаления растворенных газов из жидких сред химическая или физическая.

На современном уровне развития технологии водоподготовки, можно считать наиболее эффективным и универсальным способ дегазация, который основан на применении мембранных технологий. Широкое применение

нанотехнологии при использовании и производстве таких структур добиться ощутимого эффекта. В основу работы мембранных фильтров положено способность молекул различного размера диффундировать через наноструктуры. размер ячеек позволяет отсекалть в растворе различные составляющие. Известно, что молекулы растворенных газов по своим размерам гораздо меньше молекул воды или растворенных в ней солей. Создавая благоприятные условия для миграции молекул газа с одной поверхности мембраны на другую можно добиться известного успеха, эффективность мембранных технологий, применяемых при удалении растворенных газов может достигать 97%.

Основной движущей силой при миграции молекул через поры мембраны является градиент химического потенциала, для повышения эффективности проникновения различных молекул требуется создать перепад давлений при этом в наноструктурах давление выступает не только для перемещения всего вещества, но и главным образом, фазы разделения. Применение мембранных технологий для удаления растворенных газов также является достаточно эффективным за счёт того, что практически не требует регенерации. Если рассматривать мембранный дегазатор аналогично фильтру для отделения твердых частиц. Газы, прошедшие через разделительную мембрану удаляются через специальные газоотводные устройства. При необходимости можно подобрать перепад давления таким образом, чтобы использовать давление водопроводной воды для обеспечения работы фильтровальной установки.

В некоторых случаях проводя процесс удаления растворенного газа из воды применяют дополнительные вакуумные системы. Разрежение обеспечивается насосом, зачастую это пластинчато-роторный агрегат кулачковый либо винтовой насос. Устройство для проведения вакуумной дегазации комплектуются дополнительно фильтрами для отделения газовой среды, также сепараторами. Подобная схема достаточно простое и надежное средство решения проблемы особенно для проведения каких-либо

нестандартных процедур, например, проведение эксперимента по догазации водопроводной воды. На обследуемом объекте в качестве эксперимента проведена установка подобного устройства на определенное время, однако при этом для того чтобы адекватно оценить эффективность проведения данных мероприятий на трубопроводы, находящиеся после теплообменника необходимо установить индикатор коррозии. Для более точного и корректного проведения эксперимента необходимо полностью заменить трубопроводы проходящие в подвале дома на новые. Предлагаемое устройство достаточно универсальная и экономически обоснованные решения так как данный аппарат состоит из материалов не подверженных коррозии нержавеющая сталь, полимеры сплавы меди. Также аппарат позволяет очищать отдалять газовую фазу от воды. В итоге получается увеличение воздушных или газовых пузырей которые способны самостоятельно подниматься к поверхности воды после сепаратора. Ну при этом растворенные газы, находящаяся в молекулах и молекулярных конгломератов находится в гидростатическом равновесии и неспособны свободно перемещаться в толще воды соответственно на такие газовые конгломераты существуют постоянно и могут переноситься в трубопроводах на значительные расстояния. Как было сказано выше продукты коррозии, переносимые водным потоком могут содержать в себе вещества, способствующие развитию коррозионных процессов по всей площади внутри водопровода. К удобной эксперимент сможет дать ответ насколько эффективно водоподготовка с применением систем деаэрации.

«Удаление растворенных газов является одной из основных задач водоподготовки в тепло- и электроэнергетике, микроэлектронике и пищевой промышленности.

При отсутствии дегазации растворённые в воде коррозионно-активные газы (кислород и свободная двуокись углерода), выделяясь в парогенераторе или тепловой сети, вызывают коррозию металла» [6].

«Мембранная дегазация – наиболее эффективный и универсальный метод удаления из воды всех растворенных газов/насыщения воды газом, нашедший широкое применение во многих отраслях промышленности. Принцип действия мембранных контакторов состоит в диффузионном переносе растворенных газов (кислорода и/или углекислоты) в поток инертного газа-носителя или вакуум через поры гидрофобной мембраны по градиенту химического потенциала. Мембрана в данном случае организует поверхность раздела фаз и играет роль барьера для воды (вода не проходит через мембрану, т.к. она не смачивается) и позволяет развить большую межфазную поверхность. Для наибольшей плотности упаковки мембран используются модули с полволоконными микропористыми мембранами.

Существует 3 способа организации процесса мембранной дегазации:

- с газом-носителем, подающимся внутрь мембранных волокон;
- с вакуумом внутри волокон;
- смешанный способ, при котором с одной стороны в волокна подается газ, а с другой поддерживается вакуум с помощью водокольцевого вакуум-насоса» [15].

«Установки мембранной дегазации собираются из мембранных модулей, имеющих площадь мембран от 0,18 до 220 м<sup>2</sup>. Производительность единичных модулей варьирует в пределах 30 л/ч – 90 м<sup>3</sup>/ч. Изменяя проток воды через модули и глубину вакуума (или скорость продува инертным газом) можно регулировать остаточную концентрацию растворенных газов в воде» [15].

Преимущества мембранных дегазаторов:

- Модульный дизайн позволяет изменять производительность установок и степень извлечения газа как в меньшую, так и в большую сторону в зависимости от потребностей;
- Небольшие эксплуатационные затраты;
- Стабильно высокое и устойчивое качество водоподготовки;
- Широкий диапазон расходов, большой модельный ряд;

- Компактность и небольшой вес;
- Простота монтажа и эксплуатации;
- Отсутствие химических реагентов в процессе дегазации;
- Отсутствие прямого контакта фаз;
- Экологичность.

Растворенные газы влияют на качество питьевой воды и могут снизить эффективность методов очистки непитьевой воды с использованием обратного осмоса и электродеионизации.

Мембранная дегазационная установка использует микропористую мембрану из полого волокна для удаления газов из воды. Полое волокно вяжется в массив и оборачивается вокруг центральной трубки внутри корпуса.

Во время работы вода течет по внешней стороне полых волокон, в то время как вакуум, полосовой газ или и то, и другое в сочетании наносится на внутреннюю часть волокон. Поскольку мембрана гидрофобна, она обеспечивает прямой контакт между газом и водой без диспергирования.

Приложение более высокого давления к потоку воды по сравнению с потоком газа создает движущую силу для прохождения растворенного газа в воде через поры мембраны. Затем газ уносится вакуумным насосом и/или очищающим газом.

Мембранная дегазация является предпочтительным решением проблемы, не требующим потребления или утилизации дозирующих химических веществ для удаления газов из раствора. В этом методе используется устройство, известное как Мембранный контактор, или Блок мембранной дегазации (MDU). Он использует газопроницаемую мембрану, обычно в сочетании с вакуумом или потоком газа, такого как азот, для удаления нежелательных газов в подающем потоке. Преимущества дегазации включают улучшение качества воды, повышение эффективности процесса и более высокую производительность оборудования для очистки на выходе.

Мембранные дегазаторы могут использоваться для введения газов в поток жидкости, но чаще всего их функция заключается в удалении

растворенного газа и пузырьков. В случае питьевой воды обычно удаляют сероводород, а во многих промышленных применениях целевыми газами являются кислород и углекислый газ.

Для мембранных контакторов существует множество применений для промышленного использования воды. Наиболее важным является изготовление пластин для производства полупроводников, экранов дисплеев и фотоэлектрических элементов, где содержание кислорода и углекислого газа должно быть снижено до очень низкого уровня при обработке технологической промывочной воды. Это важно для устранения дополнительной нагрузки на электродионизационные модули или ионообменные смолы, которые в противном случае не позволили бы им полировать воду до требуемой чрезвычайно низкой проводимости.

На тепловых электростанциях, где пар вырабатывается при высоких температурах и давлениях для достижения максимальной эффективности, котлы, турбины и системы трубопроводов будут подвержены ускоренной коррозии и образованию накипи без соответствующей обработки питательной воды. Снижение уровня кислорода является жизненно важной мерой противодействия коррозии. Однако деионизация также необходима для получения сверхчистой воды, так что дегазация снова является ключевым этапом процесса, часто выполняемого мембранными контакторами.

Помимо обеспечения деионизации воды в других отраслях промышленности, таких как фармацевтическое производство, мембранная дегазация также может иметь важное значение в лабораторных условиях, когда растворенные газы в жидкостях могут повлиять на точность аналитического оборудования.

Контакт – ключевое слово в дегазации мембран. Тысячи полых волокон упакованы в дегазационный сосуд, так что жидкость, проходящая через него, вступает в контакт с массивной областью на внешней поверхности мембранных волокон. Поток жидкости направлен в радиальном направлении к волокнам, что еще больше увеличивает контакт. Поскольку гидрофобные

мембранные волокна проницаемы для газа, поэтому создаются условия, позволяющие удалять газы из раствора в полую сердцевину каждого волокна.

Перед входом в контактор растворенные газы находятся в состоянии равновесия в зависимости от температуры и давления. Встречный поток внутри полых волокон разрушает равновесие и вытесняет больше газа из раствора на границе раздела мембран.

Дегазация питьевой воды применяется для удаления растворенного сероводорода и других газов, таких как углекислый газ, кислород и т.д. В традиционных подходах использовались либо химические вещества, которые потребляют удаляемый газ, такие как хлор в питьевой воде, чтобы удалить неприятный привкус растворенного сероводорода, либо стандартные лотки или устройства для удаления упакованного слоя с воздухом или углекислым газом. Основными проблемами, связанными с этими подходами, были создание побочных продуктов, таких как галогенуглероды с хлором в системах питьевой воды, или большие расходы, связанные с повышением давления воздуха и использованием накопленного углекислого газа. Мембранные дегазационные системы эффективно используют мембранный барьер и вакуум с другой стороны мембраны для удаления растворенного газа.

Компания PRD Tech, Inc. недавно установила мембранный дегазатор для питьевой воды во Флориде, который имеет много преимуществ по сравнению с традиционными лотковыми аэраторами. Преимущества включают повышенную безопасность подачи питьевой воды, эффективное удаление растворенного сероводорода, компактность и повышенную надежность. В системах очистки воды основные преимущества включают в себя устранение компрессоров, значительное снижение эксплуатационных расходов.

Кислород, углекислый газ и другие газы, растворенные в воде или других жидкостях, могут отрицательно повлиять на многие процессы. Независимо от того, работаете ли вы в промышленной, фармацевтической

или полупроводниковой промышленности, подача воды с очень низким содержанием растворенных газов приводит к увеличению срока службы оборудования, снижению затрат на техническое обслуживание и повышению качества процесса.

Дегазаторы с силиконовыми мембранами могут эффективно использоваться для непрерывной вакуумной дегазации жидкостей, включая воду высокой чистоты, жидкости с низким поверхностным натяжением и многие растворители. Кроме того, в отличие от другого оборудования и методов дегазации жидкостей, таких как дегазация в прямой вакуумной камере и ультразвуковая дегазация жидкостей, которые представляют собой подходы к периодической дегазации, мембранная дегазация с использованием мембранных контакторов и дегазаторов PermSelect может выполняться в непрерывном проточном режиме. Дегазаторы PermSelect с силиконовыми мембранами могут использоваться для удаления  $O_2$  и  $CO_2$  из воды.

Вода естественным образом содержит растворенные газы, даже после таких этапов очистки, как обратный осмос и фильтрация. Когда вода, используемая для аналитических процессов или процессов высокой чистоты, содержит растворенный кислород двуокиси углерода, может возникнуть ряд проблем. Ученые и специалисты по технологическим процессам удаляют растворенные газы из воды с помощью оборудования для дегазации жидкостей, включая мембранные дегазаторы, и других методов периодического действия, таких как вакуумные дегазационные камеры. Преимущества могут быть замечательными: воспроизводимые результаты, соответствующие экспериментальным или нормативным требованиям; более низкая интенсивность процесса ниже по потоку и более длительный срок службы компонентов; повышение выхода материалов, контактирующих с дегазированной водой; снижение проблем с коррозией, нежелательными уровнями pH и нежелательными побочными продуктами.

Кислород: Мембранная дегазация воды для удаления кислорода позволяет избежать воздействия на чувствительные к кислороду соединения и уменьшает проблемы с окислением. Кислород в присутствии других растворенных соединений, таких как аммиак, может привести к другим видам коррозии, которые влияют на трубопроводы и компоненты. Растворенный кислород и другие газы могут образовывать пузырьки, что может негативно повлиять на процессы и аналитические измерения.

Удаление  $\text{CO}_2$  требуется для повышения эффективности других этапов очистки. Дегазатор или контактор с мембраной из полого волокна может эффективно удалять  $\text{CO}_2$  и продлевать срок службы компонентов. Двуокись углерода в паре может образовывать угольную кислоту и карбонат в воде, вызывая ускоренную коррозию и влияя на показатели pH и электропроводности.

Для дегазации используются гидрофобные пористые мембраны, непроницаемые для воды. С другой стороны, газы могут проходить через мембрану. Для этой цели обычно используются модули из полого волокна, которые имеют высокую плотность упаковки. Дегазируемая вода проходит вдоль волокон. Из-за парциального давления газ диффундирует через мембрану. Вода, однако, удерживается гидрофобной поверхностью мембраны. Для создания необходимого градиента парциального давления можно либо создать вакуум, либо использовать полосу газа (азот, сверхчистый воздух), который непрерывно транспортируется в полых волокнах и, таким образом, удаляет удаляемый газ.

Типичные области применения:

- удаление углекислого газа из воды;
- удаление кислорода из воды, например, для централизованного теплоснабжения;
- повышение значения pH за счет обезвоживания.

Мембранная дегазация часто используется перед ионообменниками со смешанным слоем для полного опреснения или анионообменниками. Это позволяет эффективно отделять  $\text{CO}_2$ , что значительно продлевает срок

службы ионообменника и экономит химикаты для регенерации. Дальнейшими областями применения являются удаление кислорода. Здесь преимуществами мембранной дегазации по сравнению с другими процессами являются низкое энергопотребление, низкие эксплуатационные расходы, компактная конструкция и надежная и непрерывная работа.

### **Выводы по второй главе:**

Анализ методов дегазации воды показал возможность применения отдельных из них в водоподготовке закрытых систем горячего водоснабжения.

Применение химических и биохимических методов не целесообразно из-за высокой стоимости реагентов.

Применение физических методов возможно при условии компактного аппаратного исполнения и автоматизации процессов.

Наиболее перспективным методом является мембранная дегазация.

## Глава 3 Разработка технологической схемы водоподготовки для снижения коррозионной активности холодной воды

### 3.1 Обоснование выбора метода водоподготовки

Присутствие в воде растворенных агрессивных газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  вызывает коррозию оборудования и трубопроводов. С повышением температуры воды увеличивается подвижность молекул кислорода и повышается коррозионная агрессивность воды.

Проблема удаления кислорода и углекислого газа из воды решается в основном двумя способами. Это термическая и химическая дегазация (деаэрация) [26].

Термическая дегазация удаляет растворенные газы из воды в деаэрационной колонне. Вода в состоянии насыщения тонкой пленкой растекается по пластинам деаэрационной колонны. При этом часть воды испаряется, унося с собой растворенные газы, которые выделяются с поверхности воды при ее закипании. Чем больше поверхность испарения воды и чем выше температура насыщения, тем эффективнее дегазация воды [29].

Газы не удаляются химической дегазацией. Они превращаются только в неорганические соединения.

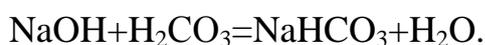
При использовании сульфита натрия:



При использовании гидразин-гидрата:



Связывание углекислого газа в бикарбонат ион (подщелачивание) происходит по реакции:



Химическая деаэрация и подщелачивание имеет ряд существенных недостатков:

1) При проведении химической деаэрации значительно повышается соленость питательной воды (для поверхностных вод до 50 и более процентов) и, соответственно, увеличивается непрерывная продувка парового котла. Для связывания 1 мг кислорода расходуется 10 мг сульфита натрия. Следует отметить, что при использовании гидразингидрата содержание солей в воде не увеличивается, но сам реагент крайне токсичен (относится к первому классу опасности), пожароопасен и требует особых условий хранения, что исключает его применение для паровых котлов, особенно работающих в пищевом производстве.

2) Сульфиты остаются в воде после химической деаэрации, это связано с их чрезмерным дозированием для надежного связывания кислорода. Как правило, производители котлов строго регулируют содержание сульфитов в котельной воде (5-10 мг/л), что представляет значительную трудность в организации процесса дозирования сульфита натрия в питательную воду. Сульфит-ион ( $\text{SO}_3$ ) является сильным восстановителем и значительно усиливает коррозионные процессы, протекающие в котле и тракте конденсата пара, разрушая пассивирующий слой на поверхности металла. Взаимодействие сульфит иона с продуктом не допускается. Сульфит натрия относится к веществам 3-го класса опасности. Сульфит натрия наиболее подходит для связывания небольшого количества остаточного кислорода в питательной воде после термического деаэратора.

3) Еще один момент, который не всегда учитывается, заключается в том, что при дозировании сульфита натрия в воду образуется сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , что, по сути, увеличивает содержание сульфата иона в питательной воде и при поступлении солей жесткости в котел может образоваться нерастворимый сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$  (гипс), возможно образование нерастворимого сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  (гипс). Сульфат кальция образует плотные отложения (загрязнения) на испарительных поверхностях, которые значительно повышают тепловое сопротивление, а также приводят к перегреву металла трубы и значительным отходам дымовых газов. Более

того, гипс практически невозможно удалить с поверхности труб путем химической промывки котла ингибированной соляной кислотой.

4) Повышение щелочности питательной воды с помощью каустической соды только превращает углекислый газ в бикарбонат натрия, который снова перейдет в угольную кислоту в котле, он будет выделяться в виде углекислого газа в пар при кипении воды и впоследствии переходит в конденсат, вызывая снижение pH конденсата и значительно повышая его коррозионные свойства. Таким образом, подщелачивание питательной воды помогает избежать только угольной коррозии питательного тракта и котла парового котла, но повышает коррозионную агрессивность конденсата.

Термическая дегазация для паровых котлов в настоящее время является наиболее приемлемым вариантом. Деаэратор также является резервуаром для хранения питательной воды, куда подается питательная вода и конденсат. Благодаря небольшому избыточному давлению не происходит повторного загрязнения воды агрессивными газами из атмосферы.

Тем не менее термическая дегазация требует ряда сложных технических решений при проектировании и имеет значительную стоимость основного и вспомогательного оборудования. Поэтому необходимо обеспечить нагрев подпиточной воды перед деаэратором не менее 80 ° C, что является значительной технической трудностью, особенно при переменном расходе подпиточной воды. При резком уменьшении расхода подпиточной воды в деаэратор, вследствие инерции регулятора пара к подпиточному водообменнику, температура подпиточной воды после теплообменника резко возрастает и вода закипает в трубопроводе от теплообменника к деаэратору. В этом случае внутри трубопровода начинается выделение кислорода из воды и кислородная коррозия становится интенсивной. Чтобы избежать повреждения этого трубопровода, желательно сделать его из нержавеющей стали [30].

Руководство по проектированию предписывает долю пара в деаэраторе, равную 2 кг на 1 тонну деаэрированной воды. На практике для получения

кислорода в деаэрированной воде менее 50 мкг/л скорость испарения может быть увеличена более чем в 10 раз. Кроме того, автоматизация деаэратора часто вызывает трудности. Так как необходимо одновременно поддерживать заданное давление в деаэраторе, температуру воды в деаэраторе и уровень воды в деаэрационном баке. Уровень воды в баке деаэратора уменьшается с резким увеличением расхода пара, а для поддержания его в деаэраторе увеличивается расход подпиточной воды выше паспортного значения. Качество деаэрации резко снижается.

Таким образом, для небольших паровых и особенно водогрейных котлов организация термической деаэрации является крайне дорогостоящей, как с точки зрения капитальных, так и эксплуатационных затрат. Кроме того, вакуумные деаэраторы применяются для водогрейных котлов, конструкция которых ненадежна и не обеспечивает необходимого качества воды.

Как правило, на практике для котлов производительностью менее 3,0 – 6,0 т/ч по пару, даже если установлен термический деаэратор, он не обеспечивает необходимой дегазации питательной воды и деаэратор фактически работает как резервуар для хранения питательной воды.

Для более эффективной дегазации питательной воды в котлах целесообразно использовать мембранную дегазацию воды

Известно, что мембранная дегазация воды может осуществляться с помощью гидрофобных мембран, или так называемых мембранных контакторов.

В настоящее время гидрофобные мембранные контакторы используются для дегазации воды во многих отраслях промышленности. Это полые волокнистые структуры с большой разветвленной поверхностью. Через эту поверхность осуществляется массоперенос газа из жидкости в поток инертного газа или вакуум. Инертный газ находится внутри волокон. Вода течет вне волокна. Волокна сделаны из гидрофобного материала. Волокно не поглощает (не пропускает воду), но незаряженные

молекулы газа могут свободно проходить через микропористую структуру волокна при наличии разницы концентраций газа внутри и снаружи волокон.

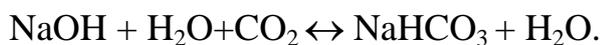
Дегазация при использовании мембранных контакторов достаточно эффективна для удаления углекислого газа из воды, поскольку в качестве инертного газа может быть использован атмосферный воздух. Но для удаления кислорода из воды необходимо использовать азот высокой степени очистки с вакуумом. Это обстоятельство требует применения в котельной дополнительного дорогостоящего и энергоемкого оборудования. В этом случае стандартное значение для кислорода не будет достигнуто и возникает необходимость дозирования сульфита натрия для связывания остаточного кислорода. Следует отметить, что значение рН воды довольно трудно получить выше 8,5 сразу после мембранного контактора. Это обстоятельство обуславливает необходимость дозирования каустической соды в питательную воду, что впоследствии приводит к высокому содержанию углекислого газа в конденсате.

Однако если на предприятии имеется система централизованного производства азота, то такая схема мембранной дегазации может быть вполне конкурентоспособной по сравнению с термической деаэрацией.

Авторы предлагают использовать для дегазации воды традиционные полимерные обратноосмотические мембраны, которые повсеместно используются для опреснения воды. Эти мембраны гидрофильны и не могут препятствовать прохождению через них воды. В то же время ионы растворенных в воде солей металлов практически не проходят через гидрофильные мембраны. Селективность современных обратноосмотических мембранных элементов для очистки воды составляет от 99,0 до 99,7 %. Почти все соли задерживаются.

Растворенные в воде газы проходят через полимерные мембраны обратного осмоса. Соответственно, чтобы удалить газы из воды, эти газы должны быть перенесены в неорганические соединения, растворенные в воде перед мембраной.

Раствор каустической соды NaOH следует дозировать в воду перед установкой обратного осмоса воды для удаления растворенного углекислого газа:



В результате углекислый газ превращается в бикарбонат натрия, который удаляется из мембраны потоком концентрата.

Необходимо дозировать раствор сульфита натрия для связывания кислорода. В результате реакции сульфат натрия также будет удален вместе с концентратом.

В результате деминерализованная вода, выходящая из установки обратного осмоса опреснения, не содержит агрессивных растворенных газов.

Этот метод дегазации принципиально отличается от химической дегазации. При этом способе газы связываются и удаляются из воды. При химической деаэрации газы связываются только в неорганические соединения. Таким образом, содержание солей в воде не увеличивается, а количество бикарбонат-ионов и сульфат-ионов в питательной воде не увеличивается.

Основные преимущества мембранной дегазации гидрофильными мембранами:

1) Дегазация воды происходит с одновременным опреснением питательной воды.

2) Растворенные газы не связываются, а удаляются из воды. Вместе с небольшим количеством щелочности подпиточной воды после осмоса это позволяет получить минимальное значение содержания углекислого газа в конденсате пара, обеспечивая тем самым надежную и эффективную работу оборудования пароконденсатного тракта.

3) По сравнению с химической дегазацией в осмотической (питательной) воде практически отсутствует сульфит-ион  $\text{SO}_3$ . Существует ограничение на содержание сульфит-иона в котельной воде.

4) Гораздо большее количество сульфита натрия может быть дозировано в воду перед установкой обратного осмоса для гарантированного связывания кислорода.

5) Дозирование сульфита натрия также позволяет связывать свободный хлор в воде, поступающей в мембрану. Таким образом, можно использовать хлор для проведения и повышения эффективности процессов коагуляции, удаления железа, обеззараживания и т.д. в установках предварительной обработки воды перед осмосом.

6) Продувка паровых котлов снижается за счет одновременного использования опреснения и дегазации подпиточной воды. Это приводит к снижению потерь воды и тепла и повышению КПД котла, а также к значительному снижению загрязненных стоков из котлов и, соответственно, всей котельной.

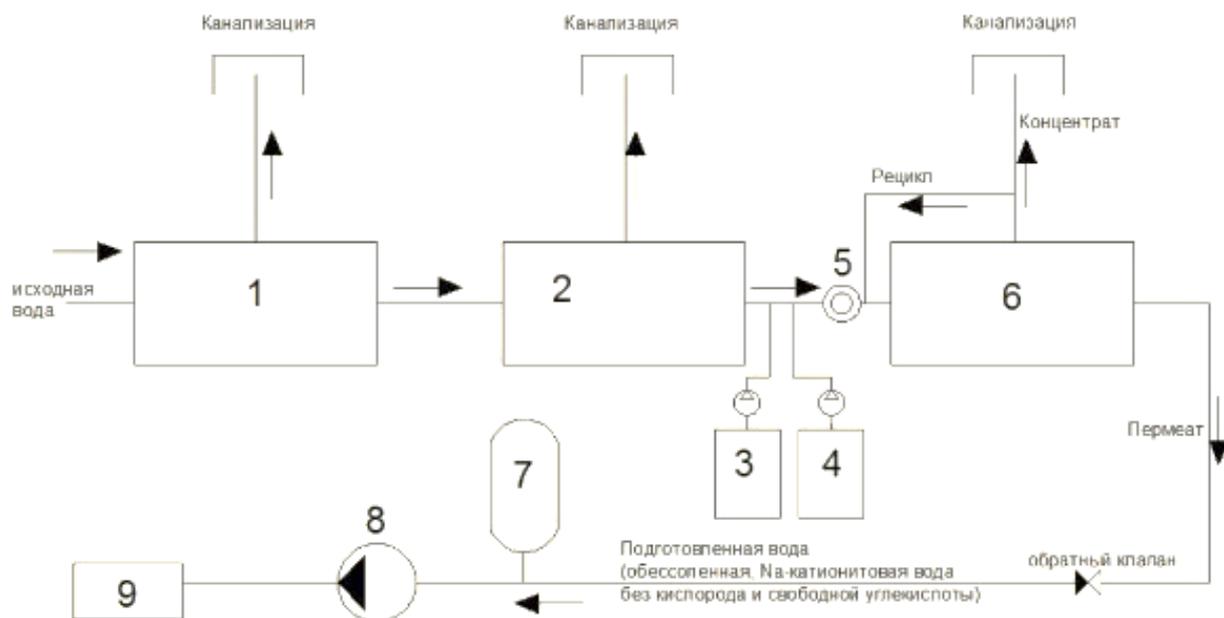
Этот метод имеет некоторые недостатки:

1) Если необходимо удалить углекислый газ одновременно с деаэрацией, то перед мембраной необходимо дозировать каустическую соду, что требует предварительного умягчения воды перед обратным осмосом. Это предотвратит осаждение солей карбоната кальция на мембране. Соответственно, возникнут затраты на соль, и это потребует проведения мероприятий по удалению высокоминерализованных сточных вод, которые образуются при регенерации установки умягчения.

2) При данной технологии дегазации с обратноосмотическими мембранами существует высокий риск вторичного загрязнения воды кислородом, т. е. вода должна направляться либо непосредственно на питание котла без накопительного бака, либо в сборный бак с паровым спарживанием и температурой воды не менее 100°C.

3) Существуют затраты на сульфит натрия и каустическую соду по сравнению с термической дегазацией.

Предлагаемый способ дегазации воды осуществляют следующим образом (рисунок 24).



- 1 – установка непрерывного осветления воды; 2 – установка системы непрерывного Na-катионитового умягчения воды; 3 – установка дозирования раствора едкого натра; 4 – установка дозирования раствора сульфита натрия; 5 – фильтр тонкой очистки; 6 – установка обратноосмотического обессоливания воды; 7 – мембранный гидроаккумуляторный бак; 8 – питательный насос, либо насос повыситель давления фильтра; 9 – накопительный высокотемпературный бак

Рисунок 24 – Схема системы водоподготовки с дегазацией воды на установке обратного осмоса

Способ дегазации воды содержит следующие технологические этапы. Вода проходит через установку непрерывного осветления воды (1) и подается на установку системы непрерывного Na-катионообменного умягчения воды (2). Желательно установить не менее 2 фильтров, позволяющих системе работать в непрерывном режиме. Жесткость умягченной воды должна быть в пределах 0,02-0,1 ммоль/л. Жесткость умягченной воды будет определяться исходя из количества раствора гидроксида натрия, дозированного в умягченную воду после установки умягчения. Чем выше жесткость умягченной воды и чем больше расход каустической соды, тем выше вероятность образования твердого осадка карбоната кальция на мембране.

Раствор каустической соды дозируют в воду с помощью дозатора (3) после установки умягчителя воды (2). Количество каустической соды

выбирают не более 10-15% от количества свободного углекислого газа в воде. Свободный углекислый газ связан с бикарбонатным ионом.

Значение pH воды увеличивается до 8,2-8,5. Затем раствор сульфита натрия дозируют в воду с помощью установки 4. При этом количество сульфита натрия выбирают либо как эквивалент количества кислорода, растворенного в воде, либо не менее чем на 10-30% больше количества кислорода, растворенного в воде.

Затем вода, проходя через микрофильтр (5), поступает в установку обратного осмотического опреснения воды (6). При установке обратноосмотического опреснения (6) исходная вода разделяется на два потока: пермеат (деминерализованная вода) и концентрат (вода, насыщенная солями и сбрасываемая в канализацию). Работа этого агрегата организована таким образом, что большая часть концентрата возвращается на вход обессоливающего агрегата (6).

Сульфит натрия, поступающий в воду с помощью дозатора (4), вступает в реакцию с растворенным кислородом. В результате получается сульфат натрия.

Эта реакция протекает довольно быстро в горячей воде или в воде со значением pH более 8,5. Вода, подаваемая в опреснительную установку (6), имеет температуру от 2 до 40°C. Тем не менее реакция протекает достаточно полно за счет эффективного перемешивания сульфита натрия в воде в микрофильтре (5) и внутри мембранного элемента обратного осмоса. Более того, большая часть сульфита натрия, который не реагировал с кислородом до и внутри элемента обратного осмоса, возвращается на вход элемента обратного осмоса с потоком рециркуляции. Это обеспечивает достаточно полную реакцию до и внутри элемента обратного осмоса.

Мембранный элемент обратного осмоса пропускает растворенные в воде газы, но практически не пропускает растворенные в воде ионы. Таким образом, углекислый газ, превращенный в бикарбонат каустической содой, не проходит через мембрану, а сбрасывается в виде бикарбонат-иона в

канализацию. Тот же принцип работает, когда кислород связан сульфитом натрия. В результате реакции растворенный в воде кислород связывается сульфитом натрия в сульфат натрия и затем сбрасывается в канализацию потоком концентрата.

Таким образом, процесс одновременного обессоливания и дегазации воды происходит на установке обратного осмоса (6), что является принципиально новым подходом в работе таких устройств.

Деминерализованная и дегазированная вода направляется потребителю. Важно не допустить вторичного загрязнения воды кислородом и углекислым газом из воздуха. Рекомендуется использовать мембранный аккумуляторный бак (7) перед насосом повышения давления (8). Насос подкачки давления (8) необходим, если вы хотите получить более высокое давление пермеата 1,0-2,0 бар.

Когда эта система работает как система очистки воды для паровых и водогрейных котлов, подготовленная вода должна направляться либо непосредственно в котел, либо в высокотемпературный накопительный бак (9), в котором температура воды поддерживается не менее 100°C.

Одновременное обессоливание и дегазация воды на установке обратного осмоса позволяют значительно снизить тепловые потери, связанные с продувкой котла, а также работой теплового деаэрата. Это значительно снижает коррозионную агрессивность конденсата, упрощает технологию дегазации воды и, следовательно, уменьшает количество и состав оборудования, а также значительно снижает стоимость всей системы очистки. Система легко автоматизируется и не требует постоянного контроля.

Предлагаемая схема весьма вариативна. Если вы хотите удалить из воды только кислород, то можете отказаться от использования установки умягчения и исключить из схемы дозирование раствора каустической соды перед установкой обратного осмоса.

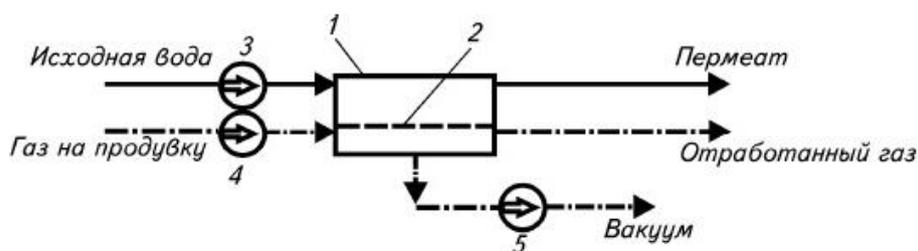
В заключение можно сказать, что обратноосмотическая дегазация подпиточной воды паровых и водогрейных котлов вполне может быть применена для автоматизированных котлов без обслуживающего персонала тепловой мощностью до 200 МВт.

### 3.2 Варианты мембран и мембранных аппаратов для дегазации и декарбонизации

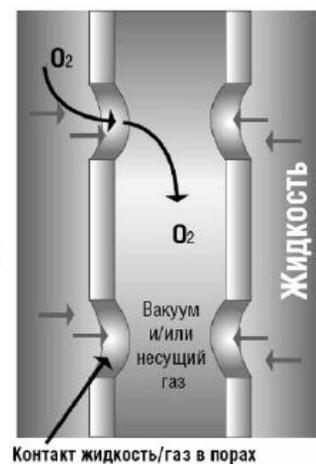
Мембранная дегазация основана на использовании специальных мембран большой площади (как правило, на основе полого волокна), размещенных в напорных корпусах.

Схема процесса дегазации показана на рисунке 25. В мембранный модуль подается исходная (питающая) вода, содержащая растворенный газ. В мембранном модуле 1 вода и газовая фаза разделены водонепроницаемой мембраной 2. Вода прокачивается через модуль с помощью насоса 3. Со стороны газовой фазы либо создается поток газа компрессором 4, либо разрежение – вакуумным насосом 5, либо то и другое одновременно. Таким образом, вода контактирует с одной поверхностью мембраны, а газ – с другой.

а)



б)



1 – мембранный модуль; 2 – мембрана; 3 – насос; 4 – компрессор; 5 – вакуумный насос

Рисунок 25 – Схема организации процесса мембранной дегазации (а) и принцип работы мембранного полволоконного элемента (б)

Ультрапористые мембраны с размером пор 0,03–0,05 мкм изготавливаются из полимера, например, из полипропилена, обладающего высокой гидрофобностью, которая позволяет изолировать поток воды от газовой фазы. Для того, чтобы вода прошла сквозь пористое волокно, необходимо приложить значительное давление, которое для полипропиленовой мембраны с диаметром пор 0,05 мкм составляет около 10,2 атм. С учетом этого факта рабочее давление всех МД лежит в пределах 2–4 атм.

В дегазаторах LIQUI-CEL гидрофобные мембраны выполнены в виде ультрапористого полого волокна (рисунок 26, а). Как и для других мембранных процессов, газоразделительная мембрана – анизотропна (рисунок 26, б), она имеет тонкий разделительный слой, размещенный на более толстой пористой подложке.

При производстве полволоконных мембранных аппаратов целью является обеспечение максимальной площади контакта – поверхности мембран (поверхность массопереноса) в минимальном объеме аппарата. В контакторах LIQUI-CEL для компактного размещения пучков волокон без перекручивания производится их связывание специальными тонкими нитями в «направленные листы» (рисунок 26, в), которые затем скручиваются вокруг перфорированной центральной распределительной трубы. После того, как волокна оказываются таким образом уложены вокруг распределительной трубы, концы волокон фиксируют в концевом картридже и отрезают излишек по длине. Затем картридж вставляется в напорный корпус и производится его герметизация, в результате чего внутренние полости волокон оказываются герметично изолированными от корпуса, куда подается вода, и соединенными с торцевым патрубком для ввода и вывода газовой фазы.

Наиболее распространена организация потоков в мембранном дегазаторе, при которой вода протекает снаружи полых волокон, а внутри волокна в противоточном направлении проходит поток газа или/и откачивается воздух (газ), разрежение обычно не глубже 50 мм рт. ст. Конструктивно мембранные модули дегазации (контакторы) производятся в трех вариантах.

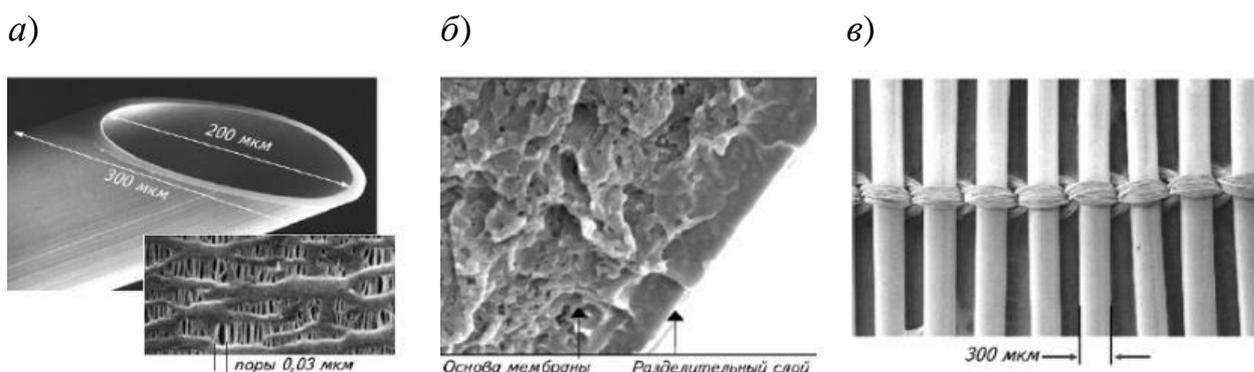


Рисунок 26 – Вид полого волокна (а), структура его поверхности (б) и связка волокон (в)

«Первый – EXTRA-FLOW (рисунок 27) – наиболее распространен, в нем ввод и вывод жидкости осуществляется в торцах мембранного модуля, а протекание жидкости в межволоконном пространстве организовано радиально. Для этого в пучке мембранных волокон имеется срединная перегородка и центральная перфорированная труба разделена заглушкой пополам на распределяющую и собирающую части. Подаваемая в распределительную часть вода движется в направлении к периферии и, обогнув у стенки корпуса среднюю перегородку, направляется в собирающую половину, которая соединена с патрубком вывода воды. Длина пути жидкости в результате равна двум радиусам контактора. В зависимости от природы извлекаемых газов, их содержания в исходной воде и необходимой глубины дегазации такие аппараты могут применяться в схемах с прокачкой воздуха (как правило, декарбонизация), с прокачкой инертных газов (например, азота – обескислороживание), с созданием вакуума внутри волокон и дополнительной

прокачкой воздуха или инертных газов. Подача газа производится в противотоке к движению жидкости» [28].

«Выпускаемые в настоящее время модули EXTRA-FLOW имеют производительность в диапазоне от 0,1 м<sup>3</sup>/ч до 80 м<sup>3</sup>/ч.

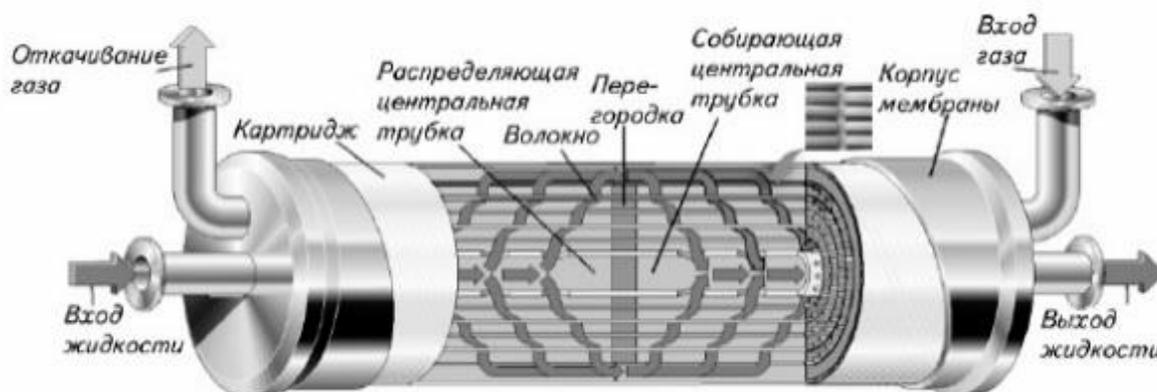


Рисунок 27 – Схема мембранного модуля типа EXTRA-FLOW

Второй вариант – NO-BAFFLE (рисунок 28) отличается тем, что патрубок вывода жидкости находится на боковой поверхности в центре корпуса мембранного модуля, а один из торцевых концов контактора заглушен концевой крышкой; средняя перегородка отсутствует. Очищаемая вода подается в центральную перфорированную трубу, откуда радиально распределяется в межволоконное пространство. Этот вариант реализуется только для шестидюймовых модулей и предназначен для режима с вакуумированием внутриволоконного пространства. Производительность модуля – от 1,1 м<sup>3</sup>/ч до 11,4 м<sup>3</sup>/ч» [28].

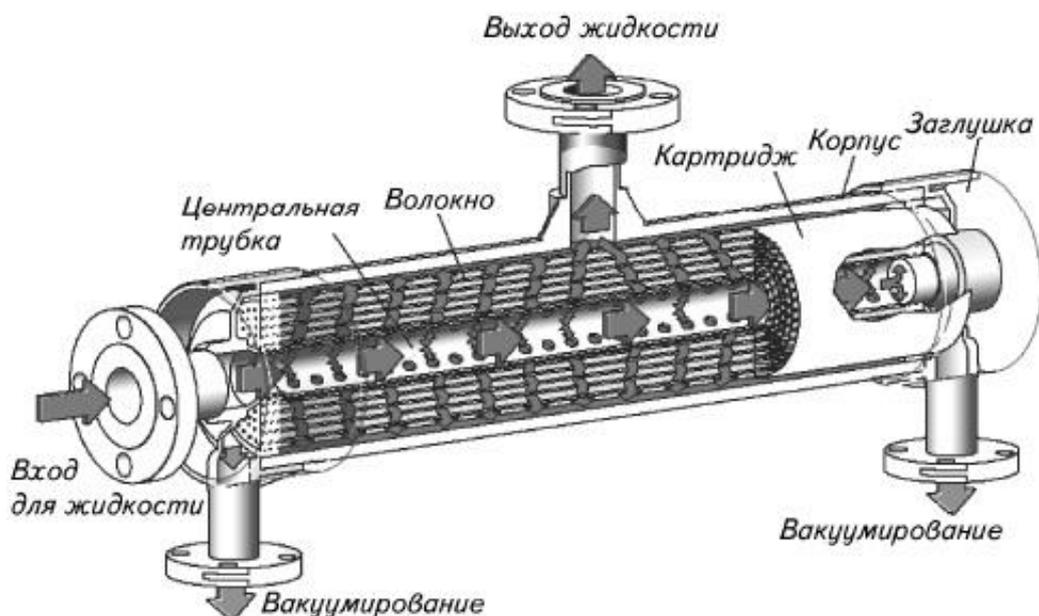


Рисунок 28 – Схема мембранного модуля типа NO-BAFFLE

Третий вариант – мини-модуль – MICROMODULE, MINIMODULE (рисунок 29) отличается тем, что жидкость течет внутри волокна. Такие модули применяются только для малых потоков до 150 л/ч и используются в основном в лабораториях.

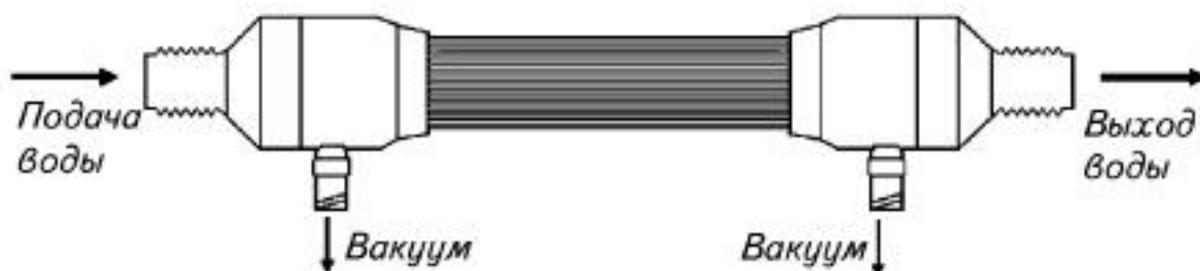


Рисунок 29 – Схема мембранного модуля типа MINIMODULE

Как уже упоминалось, для удаления растворенного газа из жидкости могут применяться различные схемы организации процесса дегазации:

- продувка воздухом при удалении неравновесной углекислоты;
- вакуум при удалении любых растворенных газов;
- комбинированный метод: подсос газа (воздуха, азота) в сочетании с вакуумом – при необходимости удаления и углекислоты, и кислорода (рисунок 30, в).

Для удаления углекислоты наиболее экономичным является нагнетание воздуха.



*a* – продувка; *б* –создании вакуума; *в* – комбинированная

Рисунок 30 – Схемы организации процесса дегазации

В таблице 5 указаны типичные расходы газа (режим с нагнетанием газового потока) и расходы азота (режим вакуумирования газового потока) для различных типоразмеров модулей. В режиме вакуумирования газового потока поддерживают разрежение в модуле (150–250 мм рт. ст.) и расход газа. В случае использования вакуумирования поддерживают только уровень вакуума в системе (около 50 мм рт. ст.).

Таблица 5 – Типичные потоки выходящих газов через модуль

Типоразмер модуля	Типичным поток воздуха через модуль, м <sup>3</sup> /ч	Типичный поток азота через модуль, м <sup>3</sup> /ч
1×5,5	0,06-0,3	0,006-0,03
1,7×5,5	0,2-0,9	0,02-0,09
2,5×8	0,2-1,8	0,03-0,2
4×13	0,8-4,8	0,04-0,4
4×28	1,6-9,6	0,08-0,8
6×28	1,6-32	0,2-11
10×28	6,4-40,2	0,3-5,6
14×28	10-64	0,34-17

Для стабильной работы МД при использовании воздуха в качестве рабочего газа к нему предъявляют следующие требования:

- не должен содержать масла;
- температура не должна превышать 30 °С;

– должен быть подвергнут фильтрации на фильтре с рейтингом 0,2 мкм (для общепромышленного применения 1,0 мкм).

Категорически запрещается использовать воздух при наличии свободного хлора в воде.

При использовании инертного газа в качестве рабочего тела:

– температура не должна превышать 30°C;

– должны быть удалены свободные хлор, озон и любые другие окисляющие вещества.

В этом случае допустимо использование воды, содержащей 0,1 мг/л свободного хлора. Для уменьшения окисления мембраны, необходимо поддерживать постоянный состав газа, особенно во время включения и выключения потока воды. Если содержание кислорода в пермеате не должно превышать 5 мкг/л, то чистота газообразного азота должна быть не менее 99,99%; если остаточное содержание кислорода должно составлять не более 1 мкг/л, то чистота газообразного азота должна быть не менее 99,995%.

При соблюдении указанных требований достигаются результаты, показанные на рисунке 31.

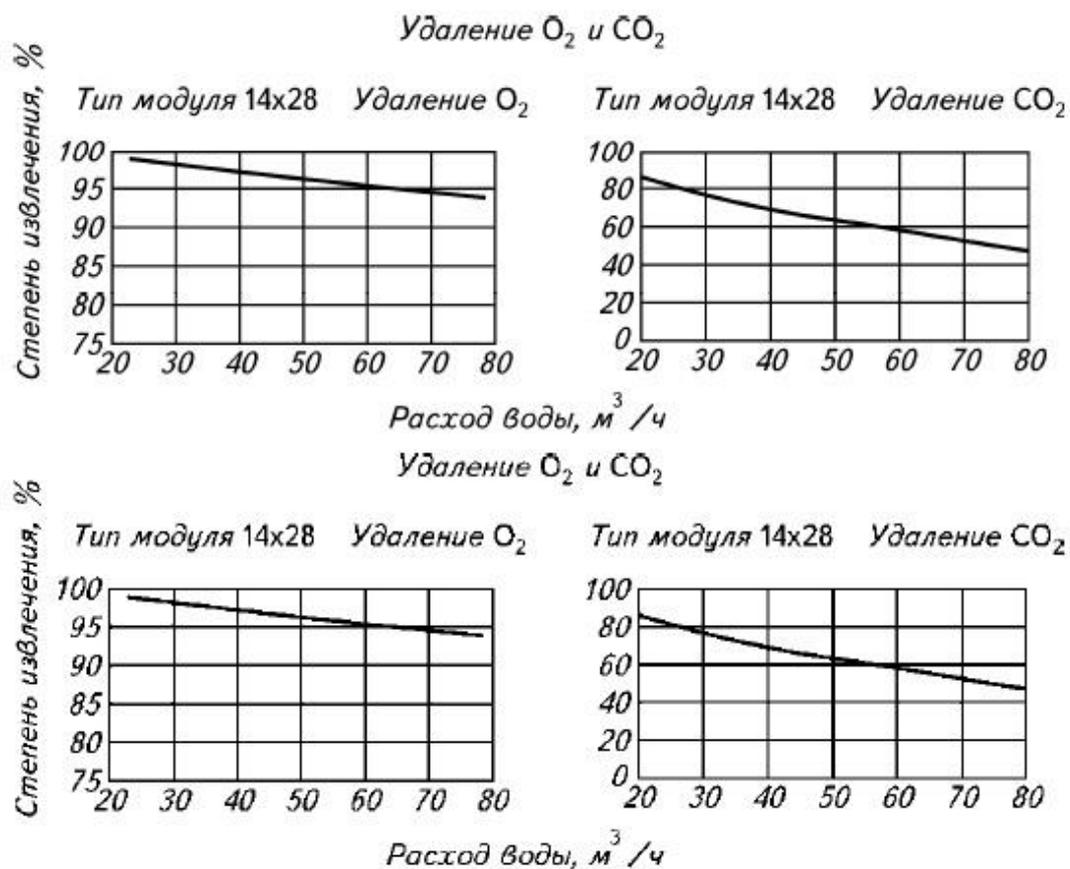


Рисунок 31 – Зависимости степени удаления кислорода и диоксида углерода от производительности модулей типа EXTRA-FLOW при температуре 25 °С, рН = 4 и содержании CO<sub>2</sub> = 50 мг/л.

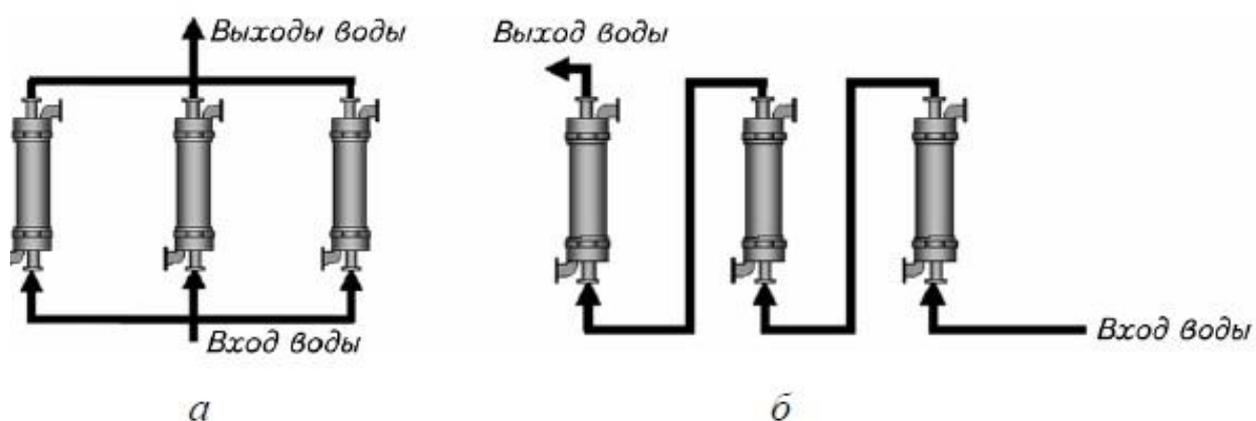
Модуль 6×28 работает в комбинированном режиме при вакууме 150 мм рт. ст. и подаче воздуха. Модуль 10×28 работает при подаче воздуха 40,25 м<sup>3</sup>/ч

В табл. 6 указана производительность модулей различных типоразмеров.

Таблица 6 – Производительности мембранных модулей

Типоразмер модуля	Минимальный поток воды, м <sup>3</sup> /ч	Максимальный поток воды, м <sup>3</sup> /ч
1,7×5,5	500 мл/ч	2500 мл/ч
2,5×8	0,023	0,068
4×13	0,5	3,41
4×28	1,0	6,8
6×28	1,14	11,4
10×28 (с мембраной X40)	10	56,8
10×28 (с мембраной X50 или XIND)	10	47,7
14×28	16	90,8

Модули могут соединяться по потоку воды как параллельно – для увеличения производительности, так и последовательно – для повышения степени удаления газов (рисунок 32). Реализованы схемы, где контакторы соединены последовательно – по дегазируемой воде, и параллельно – по воздушной фазе; при этом воздух может прокачиваться только через ряд контакторов (как правило, первых по ходу движения воды), а в остальной части создается вакуум. Кроме того, модульное исполнение позволяет при необходимости достаточно легко производить реконструкцию с увеличением мощности системы.



а – параллельное; б – последовательное

Рисунок 32 – Примеры соединения мембранных дегазаторов по потоку жидкости

Примером использования мембранных контакторов является принципиальная схема процесса декарбонизации в режиме продувки мембранных контакторов атмосферным воздухом (рисунок 33).

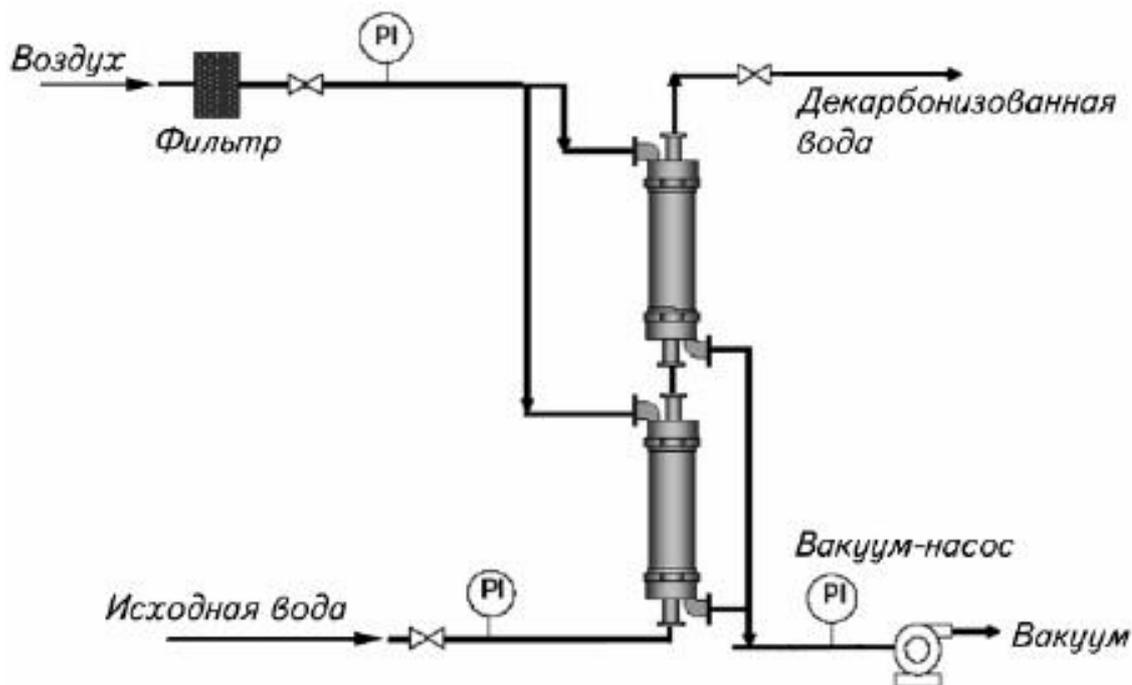


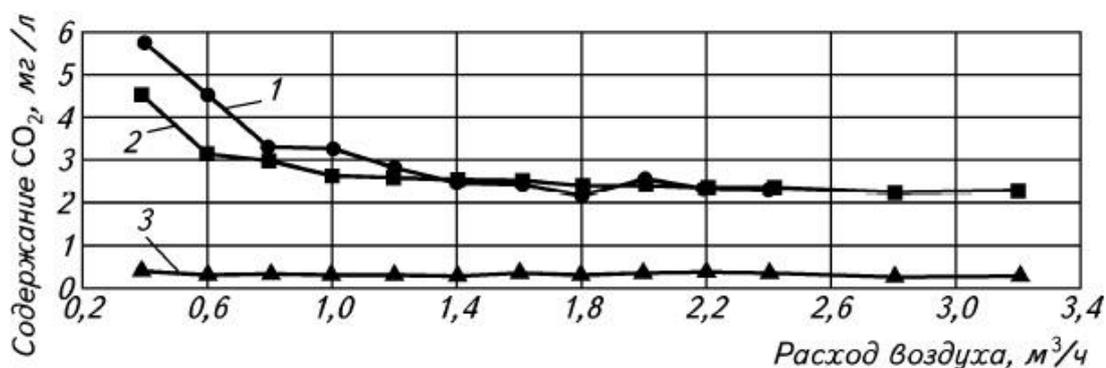
Рисунок 33 – Принципиальная схема организации процесса декарбонизации в режиме продувки воздухом

Можно выделить несколько основных точек приложения мембранной дегазации:

- декарбонизация при подготовке обессоленной воды, например, питающей воды для котлов, ультрачистой воды для использования в микроэлектронике, медицине и т.п.;
- деаэрация и обескислороживание питающей воды для применения в энергетике, медицине, микроэлектронике.

При поступлении в дегазатор пермеата с установки обратного осмоса, содержащего около 25 мг/л  $\text{CO}_2$ , на одной ступени дегазации при достаточном расходе воздуха концентрация  $\text{CO}_2$  может быть уменьшена до  $<3$  мг/л. При малом расходе воздуха удаление двуокиси углерода не очень эффективно (рисунок 34). При увеличении расхода воздуха до определенного значения наблюдается заметное снижение содержания двуокиси углерода, причем –

независимо от давления воздуха. Дальнейшая доочистка пермеата на установке электродеионизации позволяет снизить содержание карбонатов до минимальных значений.



1 – при давлении 1 атм; 2 – при давлении 0,5 атм; 3 – после ЭДУ

Рисунок 34 – Содержание диоксида углерода в воде после мембранного дегазатора при продувке сжатым воздухом

Преимущества систем мембранной дегазации:

- низкие эксплуатационные затраты;
- компактность оборудования (рисунок 35);
- отсутствие прямого контакта фаз (газа и жидкости) и связанных с этим проблем смешивания и необходимости дальнейшего разделения;
- отсутствие проблемы уноса одной фазы другой;
- отсутствие проблемы загрязнения одной фазы другой.

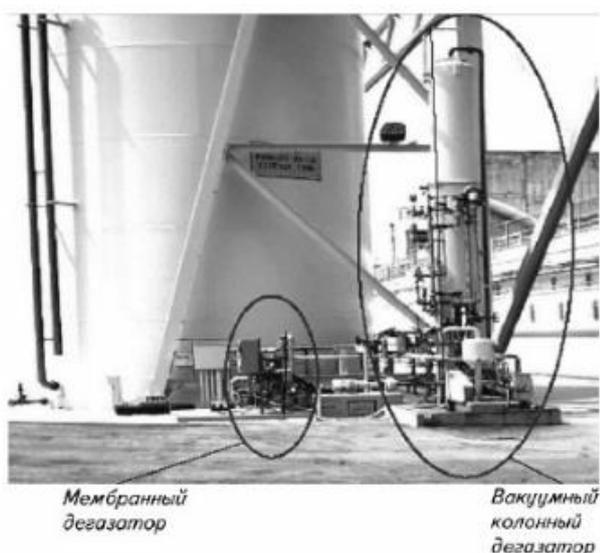


Рисунок 35 – Сравнение размеров колонного и мембранного вакуумных декарбонизаторов

Все это позволяет установкам мембранной дегазации успешно конкурировать с традиционными процессами дегазации.

Для глубокого удаления кислорода обычно используется термическая деаэрация, требующая больших энергозатрат и производственных площадей, или ввод химических реагентов (гидразина или сульфита натрия), образующих вторичные продукты.

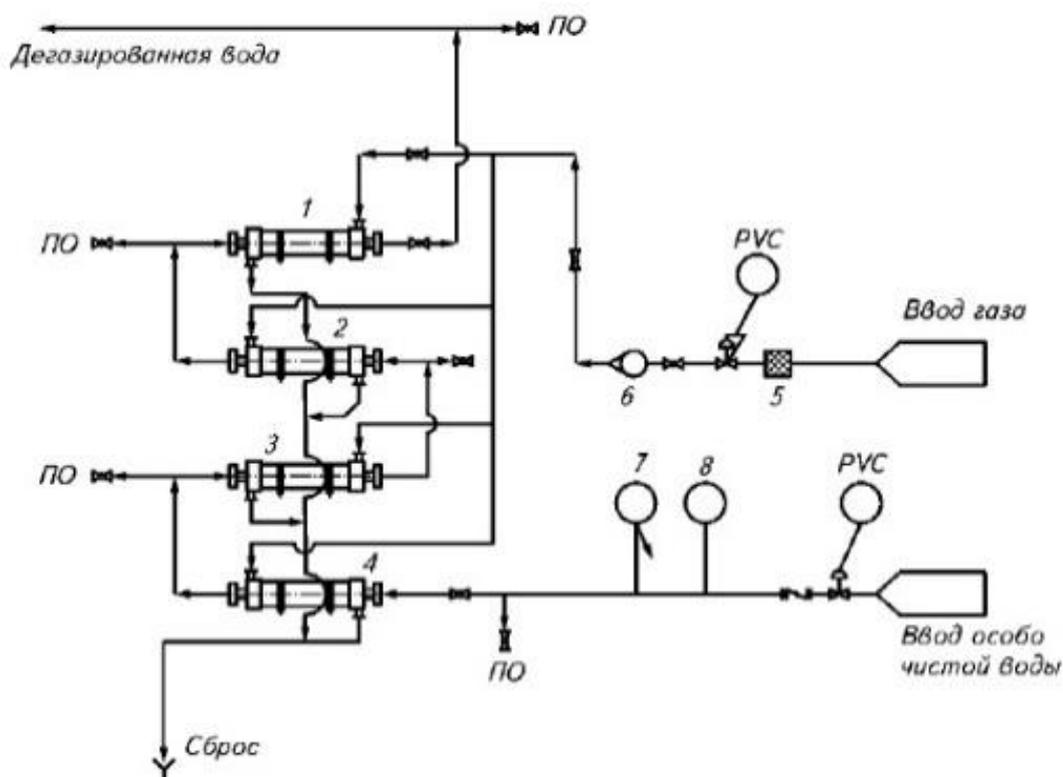
Использование мембранных контакторов в режиме продувки азота или в комбинированном азотно-вакуумном режиме позволяет резко улучшить экономические показатели производства. Так, в случае использования схемы дегазации в режиме вакуумирования азота при исходном содержании кислорода 8,5 мг/л на выходе концентрация кислорода не будет превышать 6 мкг/л.

Для поддержания качества ультрачистой воды МД устанавливаются в циркуляционной петле. Основной задачей в этом случае, является снижение концентрации растворенного в воде кислорода, диффундирующего в систему. Так, например, для потока воды 30 м<sup>3</sup>/ч с содержанием кислорода в воде 6 мкг/л эффективна параллельная установка десятидюймовых модулей дегазации, работающих в режиме вакуумирования азота. Поток через одну мембрану составит 15 м<sup>3</sup>/ч, содержание кислорода на выходе из модуля будет менее 1 мкг/л. Улучшение работы МД по удалению кислорода достигается путем нанесения на мембраны наночастиц платины или палладия.

Следует отметить, что с точки зрения минимизации капитальных и эксплуатационных затрат оптимальной может стать комбинация в технологической схеме нескольких методов дегазации воды. Так, например, для того чтобы минимизировать энергозатраты на вакуум-насос и исключить использование продувки высокочистым азотом – с одной стороны, и затраты на реагенты – с другой, в ряде схем эффективно используется сочетание мембранных дегазаторов с химическим методом. Например, большая часть растворенного кислорода (с 10–12 мг/л до 0,5–1,0 мг/л) удаляется при помощи мембранного дегазатора, а дальнейшее глубокое удаление кислорода

осуществляется за счет введения реагентов. В этом случае не требуется использования азота высокой чистоты и создания очень глубокого вакуума (как при глубокой дегазации только на мембранной установке), а эксплуатационные затраты на реагенты в 10–20 раз ниже, чем при чисто химическом методе удаления кислорода.

Типичная схема использования мембранных контакторов, рекомендуемая фирмой-изготовителем, показана на рисунке 36. Следует отметить, что процесс мембранной дегазации – достаточно новый, поэтому схемы установок и их конструктивное оформление пока не стандартизированы: в настоящее время идет поиск оптимальных решений. Для облегчения работы пользователей систем LIQUI-CEL компания «Membrana» выпустила подробное описание различных технических решений и разработала компьютерную программу GasCAD для выбора типа, размеров и параметров работы оборудования.



ПО – пробоотборник; PVC – стабилизатор давления; 1–4 – мембранные модули; 5 – фильтр 0,2 мкм; 6 – газодувка; 7 – датчики давления; 8 – датчики температур

Рисунок 36 – Типичная схема использования мембранных модулей NO-BAFFLE с горизонтальным вариантом расположения и продувкой сжатым воздухом для дегазации сверхчистой воды

Примеры установок декарбонизации и удаления растворенного  $O_2$  приведены на рисунках 37–39.

В отечественной практике примеров использования МД не много. Можно отметить установку ЗАО «НПК «Медиана-фильтр» на предприятии «КРКА-Рус» для получения особочистой воды, производительностью 4–10 м<sup>3</sup>/ч, и установку ООО «Гелиос-стар» производительностью 7–11 м<sup>3</sup>/ч (рисунок 40), обеспечивающую получение воды высокого качества для ледового покрытия катка Ледового Дворца Спорта на Ходынском Поле (г. Москва).



Рисунок 37 – Установка для удаления растворенного  $O_2$  производительностью 900 м<sup>3</sup>/ч, состоящая из 15 параллельных цепочек по 2 модуля типа 14×28. Обеспечивает остаточное содержание  $O_2$  менее 10 мкг/л. Температура 25°С



Рисунок 38 – Установка для удаления растворенного  $O_2$  производительностью 360 м<sup>3</sup>/ч, состоящая из 8 параллельных цепочек по 3 модуля типа 10×28. Обеспечивает остаточное содержание  $O_2$  менее 1 мкг/л при исходном содержании 8,9 мкг/л. Температура 24°С



Рисунок 39 – Установка для удаления растворенного  $O_2$  производительностью 18 м<sup>3</sup>/ч, состоящая из 3 параллельных цепочек по 2 модуля типа 6×28. Обеспечивает остаточное содержание  $O_2$  менее 0,5 мкг/л при исходном содержании 9 мг/л. Температура 15 °С



*а*



*б*

а – ЗАО «НПК Медиана- фильтр» на предприятии «КРКА-Рус»; б – ООО «Гелиос-стар» на катке Ледового Дворца Спорта

#### Рисунок 40 – Установки для дегазации

Качество воды для подпитки закрытых тепловых сетей должно удовлетворять следующим нормам: свободная угольная кислота должна отсутствовать (в представленном Заключении этот показатель не определён); значение рН – 8,3-9,5 (в исходной воде 7,5 - 7,6) верхний предел значений рН для вод обоего типа допускается только при глубоком умягчении, нижний - с разрешения энергосистемы может корректироваться в зависимости от интенсивности коррозионных явлений в оборудовании и трубопроводах системы теплоснабжения; содержание растворенного кислорода - не более 50 мкг/дм<sup>3</sup>; количество взвешенных веществ - не более 5 мг/дм<sup>3</sup>. Качество воды должно удовлетворять действующим нормам для питьевой воды (это требование выполняется).

Линейка продуктов для дегазации Ligaser использует мембрану из полого волокна РМР (полиметилпентена), которая используется для удаления растворенных газов, таких как кислород и двуокись углерода, из воды, чтобы предотвратить окисление и снизить ионную нагрузку на технологическое оборудование, расположенное ниже по потоку. Контроль этих газов является неотъемлемой частью производства высококачественной воды, используемой в энергетике, промышленном производстве и полупроводниковой промышленности. Эти модули могут быть установлены последовательно в одной и той же системе очистки воды, обеспечивая эффективную дегазацию и достижение низких уровней растворенных газов для широкого диапазона скоростей потока в системах очистки воды.

Мембранная дегазационная установка использует микропористую полую волокнистую мембрану для удаления газов из воды. Полое волокно связывается в массив и оборачивается вокруг центральной трубки внутри корпуса (рисунок 41).

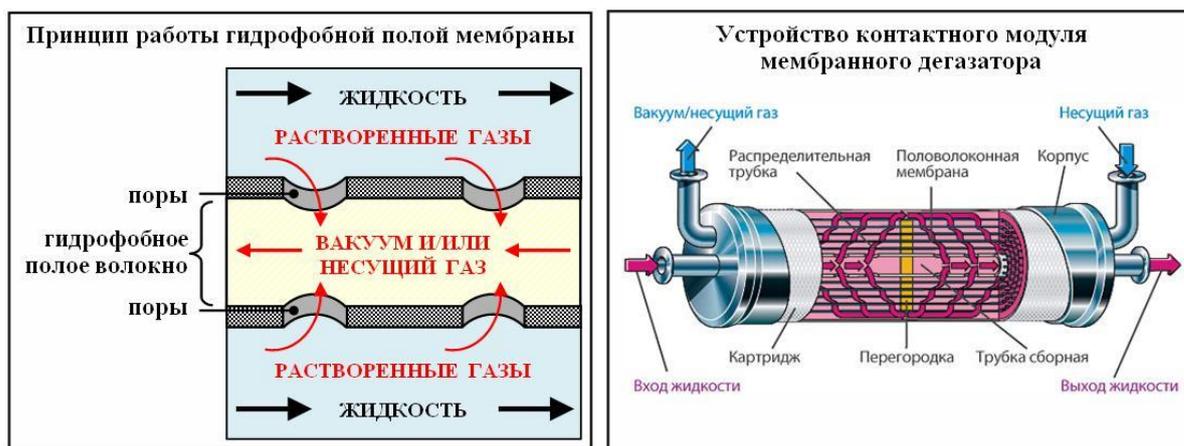


Рисунок 41 – Принцип работы и конструкция мембранного дегазатора

Во время работы вода течет по внешней стороне полых волокон, в то время как вакуум, полосовой газ или и то, и другое в комбинации прикладываются к внутренней стороне волокон. Поскольку мембрана гидрофобна, она обеспечивает прямой контакт между газом и водой без диспергирования.

Применение более высокого давления к потоку воды по отношению к потоку газа создает движущую силу для прохождения растворенного в воде газа через поры мембраны. Затем газ уносится вакуумным насосом и/или попутным газом.

Мембранные дегазационные установки (МДУ) обеспечивают эффективную, компактную и не требующую технического обслуживания технологию удаления углекислого газа и кислорода из воды без какой-либо химической обработки. Мембранная дегазация является стандартной технологией в таких отраслях промышленности, как котельная питательная вода, производство электроэнергии и фармацевтика.

Удаление углекислого газа и кислорода может предотвратить коррозию котлов и трубопроводов, защитить капитальные вложения, продлить срок службы оборудования и снизить эксплуатационные расходы. Удаление этих газов также может повысить эффективность процесса, например, для повышения производительности ЭОД. Технические характеристики в табл. 7.

Таблица 7 – Технические данные мембранных установок

Объемный расход дегазированной воды	Доступно от приблизительно 0,5 до 150 м <sup>3</sup> /ч для каждой линии	
Количество строк	Обычно 1x 100% или 2x 50%	
Качество дегазированной воды	Свободный углекислый газ	< 5...10 мг/л <sub>co2</sub> , в зависимости от условий процесса
	Кислород	В зависимости от конструкции установки и технологических условий
Перепад давления при номинальной нагрузке	Приблизительно 0,2 ... 0,5 бар	
Рабочее давление, абсолютное	≤ 7 бар на стороне жидкости прибл. 75 мбар со стороны газа, для удаления co <sub>2</sub>	
Рабочая температура	5 ... 30 °с	
Стреловидный газ	<ul style="list-style-type: none"> <li>• окружающий воздух или сжатый воздух для удаления co<sub>2</sub></li> <li>• азот для удаления кислорода</li> </ul>	
Расход газа развертки	В зависимости от конструкции установки и технологических условий	
Сброс сточных вод	Приблизительно 0,5...2,5 л/сут, плюс любая необходимая охлаждающая вода для вакуумных насосов	
Рекомендуемое качество сырой воды	Помутнение	< 0.5 нту
	Общее количество взвешенных твердых веществ (tss)	< 1 мг/л
	Индекс плотности ила (sdi <sub>15 мин</sub> )	< 3 %/мин
	Общая щелочность (твердость)	< 0,1 ммоль/л
	Железо	< 0,3 мг/л fe
	Свободный хлор	< 0,5 мг/л cl <sub>2</sub>
	Поверхностно-активные вещества	Не обнаруживается
	Общий органический углерод (toc)	< 1 ... 3 мг/л
	Масло, смазка	< 0,5 мг/л
Общий срок службы мембранных контакторов	Обычно около 3...5 лет	
Варианты материалов	Мембранный контактор	<ul style="list-style-type: none"> <li>• полипропилен (pp)</li> <li>• нержавеющая сталь (1.4404)</li> </ul>
	Вакуумный насос	• нержавеющая сталь (например, 1.4301, 1.4408)
	Трубопроводы	<ul style="list-style-type: none"> <li>• поливинилхлорид (пвх)</li> <li>• полипропилен (пп)</li> <li>• поливинилиденфторид (пвдф)</li> <li>• нержавеющая сталь (например, 1.4541, 1.4571)</li> </ul>
	Клапаны	<ul style="list-style-type: none"> <li>• поливинилхлорид (пвх)</li> <li>• полипропилен (пп)</li> <li>• поливинилиденфторид (пвдф)</li> <li>• нержавеющая сталь (например, 1.4541, 1.4571)</li> </ul>
	Прокладки	<ul style="list-style-type: none"> <li>• этилен пропилендиеновый мономерный каучук (epdm)</li> <li>• политетрафторэтилен (ptfe)</li> </ul>
Параметры управления	Запуск, обслуживание и выключение	<ul style="list-style-type: none"> <li>• полностью автоматизирован, с помощью схемы управления</li> <li>• полностью автоматизирован, с помощью plc</li> </ul>

Таким образом, полая мембрана является водонепроницаемым, но газопроницаемым барьером, который разделяет жидкую и газообразную фазы.

**Вывод по третьей главе:**

Мембранные аппараты для дегазации воды – являются перспективными для применения на закрытых системах горячего водоснабжения, имеют низкие эксплуатационные затраты, компактны. В них отсутствует прямой контакт фаз газа и жидкости. Легко внедряются в существующие системы горячего водоснабжения и предотвращают дальнейшую коррозию стальных трубопроводов.

## Заключение

В работе проведен анализ состояния системы водоснабжения в результате перевода открытой на закрытую системы теплоснабжения. В результате установлено значительное повышение активности, после теплообменников, предназначенных для приготовления горячей воды. В результате анализа установлены основные факторы, влияющие на усиление процесса коррозии. К таким факторам относятся, повышение температуры исходной воды (водопроводной воды), наличие растворенного кислорода, остаточного хлора, оксидов железа и некоторых других веществ, которые способствуют образованию коррозионных повреждений трубопроводов.

В процессе работы обследована система водоснабжения многоквартирного жилого дома, расположенного в Тольятти. Обследованию подвергались магистральные трубопроводы, расположенные в подвале, запорная и регулирующая арматура, теплообменники. Выборочного обследования внутренние сети (стояки, водоразборная арматура, полотенцесушители). Установлено, что наибольшим коррозионным повреждением подвергаются стальные трубопроводы после теплообменников. Таким образом определен наиболее значимый фактор, способствующий развитию коррозии.

Далее, установив причину повышения интенсивности коррозии разработаны мероприятия по нормализации работы системы водоснабжения. Изучены основные пути снижения коррозионной активности исходной воды. Изучены физико-химические процессы происходящие на стальных трубопроводах и рассмотрены наиболее предпочтительные способы снижения активности воды. Одним из главных факторов, способствующих развитию внутренней коррозии трубопроводов, является повышенное содержание кислорода. Соответственно, необходимо разработать мероприятия его концентрации в воде. Для этого изучены основные способы удаления растворенных газов, в том числе и кислорода, из воды. На

сегодняшний день существует несколько способов деаэрации, однако они не все пригодны для использования в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. Поэтому были отклонены способы уменьшения концентрации кислорода и основное внимание сосредоточено на физическом деаэрировании.

Наиболее перспективными и технологичными методами удаления растворенных газов из воды являются мембранные технологии. В частности, ультрапористые мембраны, которые изготавливаются из полимерных материалов. Они способны с достаточно большой эффективностью вода газовую смесь на жидкостную и газовую фазы. Процесс разделения происходит за счет диффузии молекул газа в мембраны, более крупные молекулы воды остаются мембраны. Производительность данных устройств достаточно велика, они компактный технологичны удобны в использовании, степень разделения фаз достигает 97%, однако стоимость их высока. В силу высокой стоимости мембранные технологии применяется достаточно редко.

Тем не менее внедрение технологий весьма перспективно. Для решения проблемы уменьшения количества кислорода в исходной воде для систем водоснабжения в жилом секторе г. Тольятти вполне оправдано. Предлагается установить и провести опытную эксплуатацию подобных установок, на объектах, которые предполагается переводить на закрытую систему теплоснабжения. То есть нагревать холодную воду в теплообменниках для нужд горячего водоснабжения. В перспективе данную работу предлагается продолжать в этом же направлении, а также оптимизировать работу водоснабжения и вести исследования в области внедрения мембранных технологий.

## Список используемых источников

1. Акользин П. А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. /М: Энергоиздат, 1992.-303с.
2. Андрианов Алексей Петрович, Орлов Владимир Александрович, Чухин Валентин Александрович, Серова Евгения Михайловна, Неверова Мария Андреевна Коррозия трубопроводов и мероприятия по ее локализации // Вестник ИрГТУ. 2014. №8 (91). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/korroziya-truboprovodov-i-meropriyatiya-po-ee-lokalizatsii> (дата обращения: 30.03.2021).
3. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. М.: Изд-во «Новости теплоснабжения», - 2008. - 288 с.
4. Валабан-Ирменин Ю. В. Изучение и предотвращение коррозии металла трубопроводов в воде тепловых сетей. Диссертация и виде монографии. / М- : ВТИ, 2002. - 42 с.
5. Внутренние санитарно-технические устройства. Ч. 2: Водопровод и канализация. Справ. проектировщика. Изд. 4-е, перераб. и доп. / Под ред. И. Г. Староверова и И. Ю. Шиллера. — М.: Стройиздат, 1990.247 с.
6. ВСН 53–86(р). Правила оценки физического износа жилых зданий.
7. Гафуров Н.М., Кувшинов Н.Е. Общие сведения о мембранной технологии очистки воды // Инновационная наука. 2016. №4-3 (16). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/obschie-svedeniya-o-membrannoy-tehnologii-ochistki-vody> (дата обращения: 01.07.2021).
8. ГОСТ 3262-75 Трубы стальные водогазопроводные. Технические условия.
9. ГОСТ 32415-2013 Трубы напорные из термопластов и соединительные детали к ним для систем водоснабжения и отопления. Общие технические условия.

10. Гришкова Алла Викторовна, Гаврилов Виктор Борисович К вопросу о влиянии водно-химического режима систем централизованного теплоснабжения на работу систем отопления и горячего водоснабжения // Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура. 2014. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/k-voprosu-o-vliyanii-vodno-himicheskogo-rezhima-sistem-tsentralizovannogo-teplosnabzheniya-na-rabotu-sistem-otopleniya-i-goryachego> (дата обращения: 30.03.2021).

11. Журавлевич Н.Е. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ. Методические рекомендации. Белорусский государственный медицинский университет», 2016. 34с.

12. Зайцев А. Н., Суздальцева Е. Н. К вопросу о коррозии труб горячего водоснабжения из нержавеющей стали // Системные технологии, 2017. №23. С. 4–14.

13. Колова Алевтина Фаизовна, Пазенко Татьяна Яковлевна, Федотова Юлия Валерьевна Разработка технологии локальной очистки сточных вод завода синтетического каучука // Вестник ИрГТУ. 2014. №10 (93). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-tehnologii-lokalnoy-ochistki-stochnyh-vod-zavoda-sinteticheskogo-kauchuka> (дата обращения: 01.07.2021).

14. Милютин Т. Н. Мембранные технологии очистки воды // Вологодские чтения. 2006. №57. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/membrannye-tehnologii-ochistki-vody> (дата обращения: 01.07.2021).

15. Чаусов Ф.Ф. Эффективный способ защиты стального оборудования инженерных сетей от коррозии // Экология и промышленность России. 2009, февраль. С. 8-12.

16. Повышение эффективности работы систем горячего водоснабжения / Н. И. Чистяков, М. М. Грудзинский, В. И. Ливчак и др. — М.: Стройиздат, 1988.314 с.

17. Петухов В.С. и др. Коррозионные повреждения трубопроводов зданий, вызванные протеканием по ним токов. – М.: Практика противокоррозионной защиты, №4 (10), 1998.

18. Резник Я.В. Идентификация видов коррозии металлов // Журнал "Промышленные и отопительные котельные и мини-ТЭЦ", № 2(7) 2011.

19. СП 30.13330.2016. Внутренний водопровод и канализация зданий. Актуал. ред. СНиП 2.04.01–85\* (с Поправкой, с Изм. №1).

20. СП 73.13330.2016. Внутренние санитарно-технические системы зданий. СНиП 3.05.01–85 (с Изм. №1).

21. СП 60.13330.2012. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. Актуал. ред. СНиП 41-01-2003.

22. Чухин В. А., Андрианов А. П. Ускоренная коррозия оцинкованных трубопроводов в системах ГВС // Журнал СОК №7, 2019 С. 22-30.

23. Чухин В. А., Андрианов А. П. Анализ причин коррозии

24. Шарапов В. И. Подготовка подпиточной воды систем теплоснабжения с применением вакуумных деаэраторов. М.: Энергоатомиздат, 1996. 176 с.

25. Юдаков Александр Алексеевич, Червонецкий Денис Витальевич, Перфильев Александр Владимирович, Слесаренко Вячеслав Владимирович, Чириков Александр Юрьевич, Бадулин Юрий Михайлович Особенности применения флокулянтов и сорбентов для очистки технологической воды и производственных стоков // ГИАБ. 2014. №S4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-primeneniya-flokulyantov-i-sorbentov-dlya-ochistki-tehnologicheskoy-vody-i-proizvodstvennyh-stokov> (дата обращения: 01.07.2021).

26. BONNIN, J. (2016) : Hydraulique urbaine appliquée aux agglomérations de petites et moyenne importance. Collection de la Direction des Etudes et Recherches d'électricité de France. EYROLLES. Paris, 2016.

27. DUPONT, A. (2017). Hydraulique urbaine tome 2 : ouvrages de transport, élévation et distribution des eaux. 484 pages ; Paris, Edition Eyrolles 2017.

28. NARAYAN, D. (1994). Evaluation participative, outils pour gérer le changement dans l'approvisionnement en eau et l'assainissement. Banque Mondiale, Washington.

29. SAVATIER, A. & GADELLE, F. (1994) : Les pompes et les stations de pompage, troisième édition mise à jour et complétée. Ministère français de la coopération. Collection «techniques rurales en Afrique ». 1994.445 pages

30. WRIGHT, A., M., (2007). Toward a strategic sanitation approach: improving the sustainability of urban sanitation in developing countries- GREA - PNUD - Banque Mondiale, novembre 2007, 38 pages.